

Samenvatting

Dit proefschrift onderzoekt het ontwerp, de bouw en de toepassing van nieuwe reactoren die licht, elektriciteit en flowchemie combineren tot efficiënte, schaalbare platforms voor de productie van fijne chemicaliën en brandstoffen. Het onderzoek bestaat uit twee hoofdonderdelen. In het eerste deel (**Hoofdstukken 2-3**) ligt de nadruk op elektrofotokatalytische transformaties en het gebruik van de nieuw ontwikkelde reactor voor de synthese van organische fijnchemicaliën. In het tweede deel (**Hoofdstukken 4-5**) is de reactor aangepast tot een foto-elektrochemisch platform voor brandstofproductie.

In **Hoofdstuk 2** beschrijven we de succesvolle ontwikkeling van een efficiënte flow-elektrofotokatalytische reactor (*f*-EPC). In tegenstelling tot eerdere ontwerpen maakt ons nieuwe microkanaalconcept de gelijktijdige toevoer van fotonen en elektronen naar de reactieruimte mogelijk, waardoor de vorming en reactiviteit van kortlevende tussenproducten beter kan worden gestuurd. Het *f*-EPC-platform bleek geschikt voor fotochemische, elektrochemische en elektrofotokatalytische reacties, en was bijzonder effectief bij de vorming van C(sp³)-N-bindingen. Het synthetische protocol combineert waterstofaatomverdracht (HAT)-fotokatalyse met een elektrochemisch geïnitieerde radical-polair-overgang en werkt onder opmerkelijk milde omstandigheden. Hierdoor wordt functionalisatie over een breed scala aan substraten mogelijk, inclusief functionalisatie in een laat syntesestadium van geneesmiddelachtige moleculen. De elektrofotochemische heteroarylering verloopt bij kamertemperatuur, vereist geen oxidator en kenmerkt zich door korte reactietijden, wat resulteert in een hogere productiviteit dan bestaande protocollen. Om de toepasbaarheid van deze methode verder te vergroten,

zou toekomstig onderzoek zich moeten richten op de ontwikkeling van efficiëntere katalytische systemen die elektrofotokatalyse mogelijk maken op inerte C(sp³)-H-bindingen.

In **Hoofdstuk 3** beschrijven we een oxidatorvrije elektrofotokatalytische methode voor de directe koppeling van aldehyden met N-nucleofielen. Deze C(sp²)-N-bindingsvormende strategie werd gerealiseerd door gelijktijdig gebruik te maken van fotonen en elektronen in een batchreactor. De productvorming verloopt via een elektrochemisch geïnduceerde radicaal-polair-overgang, gekoppeld aan waterstofaatomverdracht (HAT)-fotokatalyse. Deze vindt plaats onder milde omstandigheden. De methode ondersteunt functionalisatie van een breed scala aan substraten en is geschikt voor functionalisatie in een laat syntesestadium dat relevant is voor geneesmiddelontwikkeling. De elektrofotokatalytische amidevorming verloopt bij kamertemperatuur, vereist geen oxidator, en de algehele productiviteit kan verder worden verhoogd door toepassing in flowsystemen. Om de relevantie van deze methode te vergroten, zou toekomstig onderzoek zich moeten richten op de ontwikkeling van efficiëntere katalytische systemen die elektrofotokatalyse bij lagere potentialen mogelijk maken. Dit zou leiden tot nog mildere reactieomstandigheden en de functionalisatie van gevoeliger moleculen, zoals vrije aminen of andere farmaceutisch relevante verbindingen, mogelijk maken.

In **Hoofdstuk 4** introduceren we een modulaire flow kleurstof-geactiveerde foto-elektrochemische cel (*f*-DSPEC) voor de efficiënte omzetting van licht in chemicaliën in producten met toegevoegde waarde, terwijl tegelijkertijd brandstoffen worden gegenereerd. Door doelgerichte optimalisatie van massa- en ladingstransport, met een smalle interelektrodespleet, een stromingsgeleidend kanaal en geoptimaliseerde flowcondities, lost de reactor de beperkingen van conventionele batch-DSPECs op, waardoor aanzienlijk hogere fotostroomdichtheden en

productiedoorvoeren worden bereikt. Benchmarking met de oxidatie van benzyalcohol toonde een duidelijke toename in productiviteit ten opzichte van eerdere batch-DSPECs, terwijl hoge Faradaïsche rendementen behouden bleven. De toepassing van fosfonzuur-gefunctionaliseerde kleurstoffen verbeterde bovendien de stabiliteit van de fotoanode bij langdurige werking. Verdere ontwikkeling zou zich moeten richten op nieuwe materialen die efficiëntere en duurzamere fotoanodes mogelijk maken. Met dergelijke verbeteringen positioneert de *f*-DSPEC zich als een schaalbaar en veelzijdig platform voor zonnegedreven chemische synthese, met toepassingen in zowel brandstofproductie als duurzame chemische fabricage.

In **Hoofdstuk 5** wordt het ontwerp en de bouw beschreven van een modulaire flow-foto-elektrochemische cel (*f*-PEC) die geabsorbeerd licht kan gebruiken om water om te zetten in waterstof en zuurstof. Benchmarking met BiVO₄-fotoanodes voor wateroxidatie liet zien dat de prestaties van de reactor sterk afhangen van de eigenschappen van de fotoanode en van de geoptimaliseerde reactorcomponenten. De toevoeging van een elektrokatalysator verbeterde zowel de stabiliteit als de efficiëntie, terwijl de integratie van microfluidische kanalen essentieel bleek voor de efficiënte opvang van gasvormige producten. De reactor functioneerde stabiel over langere tijd, wat de haalbaarheid van toekomstige opschaling ondersteunt. Niettemin is gericht herontwerp van de elektrode- en membraancomponenten noodzakelijk om de Faradaïsche efficiëntie te verhogen en grootschalige productie van O₂-vrije waterstof te realiseren.

Samenvattend legt dit proefschrift ontwerpprincipes en praktische toepassingen vast voor foto-elektrochemische flowreactoren, waarbij zowel synthetische veelzijdigheid als veelbelovende routes naar schaalbare zonnebrandstofproductie worden aangetoond. Tegelijkertijd identificeert dit werk belangrijke verbeterpunten: de ontwikkeling van actievere en selectievere katalytische systemen om elektrofotokatalyse uit te breiden

naar inerte substraten en bij lagere potentialen. Verder richt dit werk zich op de ontdekking van efficiëntere en duurzamere fotoanodematerialen, en het gerichte herontwerp van elektroden en membranen voor schaalbare waterstofproductie. Door conceptuele vooruitgang in reactiedesign te combineren met pragmatische reactorengineering, vormt dit proefschrift een fundament voor toekomstige inspanningen om foto-elektrochemie te vertalen van laboratoriumdemonstraties naar industrieel relevante technologieën voor de synthese van fijne chemicaliën en duurzame brandstoffen.