



Universiteit
Leiden
The Netherlands

In silico study of reaction mechanisms and design principles for water oxidation catalysts

Vallés Pardo, J.L.

Citation

Vallés Pardo, J. L. (2012, December 19). *In silico study of reaction mechanisms and design principles for water oxidation catalysts*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/20311>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/20311>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/20311> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Vallés Pardo, José Luis

Title: In *silico* study of reaction mechanisms and design principles for water oxidation catalysts

Date: 2012-12-19

SAMENVATTING

Een van de belangrijkste processen voor het voortbestaan van het leven op aarde is fotosynthese. In dit proces wordt zonlicht, met gebruik van water en kooldioxide, omgezet in chemische energie en opgeslagen als koolhydraten. Het nabootsen van de wateroxidatiereactie in een kunstmatig apparaat, zodat zonlicht kan worden omgezet naar milieuvriendelijke brandstoffen, wordt beschouwd als een van de belangrijkste uitdagingen voor het oplossen van de huidige globale energie- en milieuproblemen. Het is om deze reden dat er in de laatste paar decennia meer onderzoek gedaan wordt naar het splitsen van water. In de eerste pogingen probeerde de wetenschappelijke gemeenschap het natuurlijke zuurstofproducerende complex (oftewel de oxygen evolving complex, OEC) van photosystem II te begrijpen en reproduceren, gebruikmakend van gelijkwaardige structuren en metaal atomen. Na verloop van tijd werd gebruik gemaakt van andere metalen, evenals complexen met minder dan vier metallische centra. Vandaag de dag is de kennis van het proces sterk verbeterd en is het mogelijk om mono-nucleaire katalysatoren te vinden, terwijl een breed scala aan atomen gebruikt kan worden als metallisch centrum. In mijn preofschrift laat ik de bijdrage van verscheidene

computationele methodes zien, die het inzicht in het proces verbeteren en de ontwikkeling van nieuwe katalysatoren die de wateroxidatiereactie optimaliseren bevorderen.

In het inleidende hoofdstuk wordt een brede kijk op het fotosynthetisch proces gegeven, met nadruk op de rol van het OEC. Verder wordt relevante literatuur over artificiële fotosynthese en verschillende wateroxidatie katalysatoren samengevat. In hoofdstuk 2 wordt de theoretische achtergrond van alle methoden die in dit proefschrift gebruikt worden besproken.

De volgende twee hoofdstukken bevatten een gedetailleerd onderzoek naar twee verschillende klassen van katalysatoren. In hoofdstuk 3 wordt een di-mangaan katalysator onderzocht die enkele jaren geleden werd voorgesteld door Limburg *et al.* Dit onderzoek maakt gebruik van een aantal van de meest avanceerde moleculaire dynamica methodes om een diep begrip van de katalyse mechanisme te ver krijgen. Een structurele verschuiving, die plaats vindt vóór de formatie van de verwachte zuurstof-zuurstof binding, leidt naar een intermediair complex, waarin de twee metallische centra door maar één zuurstofbrug verbonden worden. Het blijkt mogelijk voor dit tijdelijk complex om de wateroxidatiereactie te katalyseren. Verder wordt een mogelijk mechanisme met deze nieuwe intermediar gepresenteerd, waarin het tweede oxyl radicaal als proton acceptor optreedt, wat de formatie van de zuurstof-zuurstof binding mogelijk maakt. Vervolgens wordt in hoofdstuk 4 de katalysator $[(\text{benzeen})\text{Ru}(\text{O})(\text{bpy})]^{2+}$

geanalyseerd. Twee mogelijke reactiemechanismen zijn onderzocht. Op basis van de *in silico* studies kan worden geconcludeerd dat het reactiemechanisme dat verloopt via een interne herschikking, waarin het inkomende watermolecuul eerst een ligand van het metallische centrum wordt (hierbij een hepta-gecoördineerd intermediair vormend) en vervolgens de nieuwe zuurstof-zuurstof binding gecreëerd wordt, niet geschikt is. In plaats daarvan is de directe reactie, die tussen het oxo-ligand en het reagerende watermolecuul, het meest waarschijnlijk voor deze katalysator. Dit hoofdstuk laat ook zien dat het expliciet definiëren van een oplosmiddel omgeving in de simulaties nodig is om het reactiemechanisme te reproduceren, en om nauwkeurige overgangstoestanden te krijgen.

In hoofdstuk 5 wordt dezelfde klasse van katalysatoren gebruikt als in hoofdstuk 4. Nu wordt een thermodynamisch onderzoek gedaan. Vanuit deze berekeningen wordt het vrije energie profiel voor de hele katalyse cyclus en de overpotential voor elke katalysator gesimuleerd. Deze overpotential wordt gebruikt als een parameter om de prestaties van de katalysator te meten. Vanuit dit onderzoek kan worden geconcludeerd dat $[(\text{cymene})\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{bpy})]^{2+}$ de beste wateroxidatiekatalysator in deze klasse is, op de voet gevolgd door $[(\text{cymene})\text{Mn}(\text{OH}_2)(\text{bpy})]^{3+}$. Deze tweede biedt mogelijkheden om gebruikt te worden in een “kunstmatig blad” omdat Mn in grote hoeveelheden op aarde beschikbaar is.

Ten slotte wordt in hoofdstuk **6** een kort toekomstperspectief gegeven, waarin de resterende vragen worden toegelicht en mogelijke manieren om het onderzoek verder voort te zetten uitgelegd worden.