



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Accelerating the photocatalytic water splitting in catalyst-dye complexes

Shao, Y.

Citation

Shao, Y. (2021, February 24). *Accelerating the photocatalytic water splitting in catalyst-dye complexes*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3147173>

Version: 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/1887/3147173>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/3147173> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Shao, Y.

Title: Accelerating the photocatalytic water splitting in catalyst-dye complexes

Issue date: 2021-02-24

Samenvatting

Door gebruik te maken van het beschikbare zonlicht is een DS-PEC apparaat in staat om water te splitsen in moleculaire zuurstof, protonen en elektronen via vier opeenvolgende PCET stappen. Dit gebeurt aan de fotoanode, die een sensibilisator bevat voor de absorptie van zichtbaar licht, gekoppeld aan een efficiënte WOC voor katalytische splitsing van water. De ontwikkeling van de fotokatalytische water oxidatie half-reactie met vier fotonen is een chemische uitdaging en is in het algemeen het meest lastige deel van de water splitsing cyclus. Een beter begrip van de katalytische mechanismen op het moleculaire niveau, een diepgaande verkenning van de factoren die de PCET processen beïnvloeden, en het identificeren van richtlijnen voor het ontwerpen en optimaliseren van hoog-functionerende DS-PEC apparaten voor zonlicht-gedreven water splitsing met hoge chemische opbrengst zijn dringend gewenst voor de ontwikkeling van de artificiële fotosynthese. Computer simulaties bieden een krachtige techniek voor het identificeren van nieuwe, overtuigende paradigma's voor ontwerp op microscopisch chemisch niveau en lopen daarbij ver voor op wat experimenteel gerealiseerd kan worden.

In **hoofdstuk 2** wordt de volledige fotokatalytische watersplitsing cyclus systematisch onderzocht, door een supramoleculair WOC-kleurstof complex expliciet in water te modelleren. Het resultaat geeft aan dat als de geselecteerde NDI op de juiste manier covalent aan de Ruthenium katalysator gebonden is, deze in staat is om de volledige katalytische cyclus stapsgewijs voort te drijven met foto-oxidatie. De simulaties bevestigen dat de derde katalytische stap, waarbij de O-O band gevormd wordt, de kinetisch limiterende stap is als gevolg van de hoge activatie energie. Voor deze stap lijkt anti-parallelle oriëntatie van de spins van de ongepaarde elektronen op de WOC en de kleurstof essentieel te zijn voor de goede voortgang van de reactie. De microscopische simulaties leveren een sterk bewijs voor de belangrijke rol die de herschikking van watermoleculen, die deel van het oplosmiddel uitmaken, speelt in het faciliteren van de katalytische PCET

processen. Het diepgaande inzicht in het fotokatalytische water oxidatie mechanisme geeft richtlijnen voor het ontwerp en de optimalisatie van efficiënte foto-anodes voor DS-PEC apparaten.

Omdat de vorming van de O–O band de belangrijkste thermodynamische en kinetische bottleneck is in fotokatalytische water oxidatie, is het essentieel om nieuwe strategieën te vinden om de activatie energy barrière van de derde katalytische stap omlaag te brengen. **Hoofdstuk 3** verheldert hoe en in hoeverre de vorming van de O–O band gefaciliteerd kan worden door de oplosmiddel omgeving aan te passen. De introductie van een extra OH[−] groep als proton-acceptor nabij de actieve kern induceert een coöperatief proces via een gecoördineerd PCET mechanisme, waarbij de energie barrière sterk verlaagd wordt, wat tot een versnelde O–O band formatie leidt. Het mechanistische inzicht geeft een eenvoudige en flexibele strategie voor het faciliteren van fotokatalytische water oxidatie en voor het verhogen van de efficiency van DS-PEC apparaten.

Om te begrijpen of en hoe niet-adiabatische factoren de PCET vorming van de O–O binding kunnen versnellen, wordt in **hoofdstuk 4** een serie van WOC–kleurstof supramoleculaire complexen gefunctionaliseerd met verschillende alkylgroepen op de katalysator componenten. De structurele aanpassingen moduleren niet alleen de waarde van de tweevlakshoek bij de link van het WOC–kleurstof complex, maar hebben ook een significante invloed op de elektronische structuur van de supramoleculaire complexen en op de karakteristieke frequenties geassocieerd met de elektronische overgangsdynamica en de torsie bewegingen rond deze link. De structurele aanpassingen leiden vervolgens tot verstelbare thermodynamische drijvingskrachten, PCET snelheden, en vibronische koppeling met specifieke resonantie torsie modes. Een dergelijke resonante koppeling tussen elektronische en nucleaire bewegingen blijkt het kruisen van energetische barrières in de PCET reactie te faciliteren door semiklassieke coherente conversie van een reactant in een product mogelijk te maken. Deze resultaten geven een algemene en rationele benadering voor het ontwerpen van een efficiënt WOC–kleurstof supramoleculair complex voor hoog-rendement DS-PEC systemen vanuit het perspectief van het ontwerpen van chemische structuren.

In **hoofdstuk 5** wordt het fotokatalytische water oxidatie proces gedreven door een kleurstof–WOC–kleurstof supramoleculair complex in een expliciet waterig milieu onderzocht. De introductie van een tweede NDI kleurstof molecuul biedt een extra elektron-overdrachtskanaal, oftewel een twee-kanaal model voor ET, waarbij de gelijktijdige overdracht van twee elektronen in twee verschillende richtingen van de WOC naar de twee geoxideerde kleurstoffen individueel mag plaatsvinden. De derde en vierde katalytische stappen vinden hier gelijktijdig plaats zonder stabiele tussenvormen, wat leidt tot een vijf stappen katalytische cyclus met drie intermediären en twee overgangstoestanden. De totale spin wordt opgebouwd naar $S = 1$, gedurende de eerste fase en wordt geconserveerd gedurende de tweede fase van het katalytische proces, waarbij het systeem overgaat van een Ru=O intermediair naar een uiteindelijke Ru–O₂ intermediair met een triplet moleculair zuurstof ligand dat tenslotte in de omgeving vrij kan komen.

