Studi Dinamika Molekular dan Kinetika Reaksi pada Pembelahan Molekul Air untuk Produksi Gas Hidrogen

Rahadian Zainul^{1*}, Budhi Oktavia², Jon Effendi³ dan Indang Dewata⁴

¹Laboratorium Foto-Elektrokimia dan Komputasi, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang

²Laboratorium Kimia Analitik, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang

³Laboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang

⁴Laboratorium Kimia Lingkungan, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang

email : rahadianzmsiphd@fmipa.unp.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis dinamika molekular dan kinetika reaksi pada pembelahan molekul air (*water splitting*) untuk produksi gas Hidrogen. Metoda yang digunakan adalah pemodelan komputasi dengan Hyperchem dan Chemdraw. Metode optimasi dilakukan dengan menggunakan aplikasi Design Expert Willey dengan variabel luas permukaan elektroda, arus listrik, dinamika molekul H₂O (kecepatan difusi dan migrasi menuju Katoda) dan ukuran molekul gas. Kedua metoda digunakan untuk menjelaskan kinetika reaksi pembelahan air. Hasil yang didapat memberikan kondisi optimum untuk mendeskripsikan teori pembelahan air secara pemodelan-experimental.

Keywords : *water splitting*, Pemodelan, Optimasi, Produksi Hidrogen

PENDAHULUAN

Proses pembelahan air telah berlangsung lebih dari 4 dekade, semenjak Fujishima dan Honda mengungkapkan proses pembelahan molekul air (H₂O) dengan menggunakan semikonduktor TiO₂ untuk menghasilkan molekul gas Hidrogen (H₂) dan Oksigen (O₂)(1). Proses pembelahan air meliputi tiga tahapan utama; (a) absorpsi foton; (b) pemisahan dan migrasi pembawa muatan yang tereksitasi; dan (c) reaksi permukaan antara pembawa muatan dengan molekul air(2).

Dalam proses pembelahan air berbagai langkah dilakukan agar proses pembelahan berlangsung optimum. Salah satunya adalah modifikasi pada permukaan dengan melakukan rekayasa permukaan dan system larutan berair, agar diperoleh panjang difusi pembawa yang lebih pendek dan modifikasi permukaan semikonduktor yang dapat meningkatkan laju kinetika fotoelektrokimia air(3). Pada penelitian sebelumnya, Yang et al (2016) melaporkan bahwa pada kondisi visible atau cahaya tampak, energy gap minimal yang harus terpenuhi oleh material semikonduktor adalah 2.4 eV(4). Modifikasi nanostruktural sangat penting dilakukan untuk mendapatkan kondisi efektif dalam proses pembelahan air menjadi hydrogen dan oksigen.

Mersch et al (2015) melaporkan modifikasi yang berkaitan evolusi gas Hidrogen dan gas Oksigen pada elektroda dengan bantuan enzim (5) dan mikroba(6). Sementara, mekanisme reaksi pada permukaan elektroda juga telah dibahas oleh Pfeifer et al (2016), tentang bagaimana evolusi gas Oksigen dari Anoda(7; 8). Perkembangan lanjutan system fotoelektrokimia dengan system tandem fotokimia dan fotolisis air ditelaah pada system dye-sensitized atau dikenal DSPEC (Dye-Sensitized Photoelectrochemical)(9; 10)

Proses splitting air dapat dilakukan dengan mengkaji aspek dinamika molekular air melalui pemodelan. Pemodelan dari aspek interaksi antara permukaan elektroda dan sisi dinamika molekular molekul H_2O yang bertabrakan atau bersentuhan dengan permukaan elektroda sehingga proses splitting bisa dijelaskan. Permukaan elektroda menjadi kajian yang menarik diteliti seperti dilaporkan Xu et al (2017) tentang factor roughness pada permukaan padatan berpori terhadap evolusi gas yang dihasilkan(11-14). Dalam paper ini ditelaah kemungkinan pola interaksi molekular H_2O dan permukaan padatan elektroda melalui pemodelan.

METODA PENELITIAN

Penelitian ini menggunakan pemodelan dengan menggunakan aplikasi (Software) Hyperchem Release 7.0, Chem Office 2008 (ChemUltra versi 11 dan ChemBio3D versi 11), Perangkat HP Pavilion 14 Notebook PC dengan Processor Intel® Core™ i5-4200U CPU @ 1.6 GHz (4 CPUs), 2.3 GB, RAM 12288 MB.

Penelitian dilakukan beberapa tahapan, yakni (1) Analisis molekul H_2O secara dua dimensi menggunakan ChemUltra ; (2) Analisis molekul H_2O melalui dinamika molekul secara mekanika dan ab initio ; dan (3) Analisis interaksi molekul H_2O dengan permukaan elektroda. Pemodelan dilakukan dengan mengasumsikan pada satu molekul H_2O dengan beberapa kemungkinan pergerakan dan vibrasional yang terjadi.

Molekul H_2O dilukis dengan menggunakan ChemUltra dengan cara pilih *Structure* dan *Convert Name to Structure*. Pada layar kerja, tulis water, lalu pilih OK. Setelah Rumus Molekul air terbentuk, lakukan analisis senyawa. Proses analisis dilakukan pada bagian View, dengan optional show analysis window dan show chemical properties windows.

Pada analisis 3D dilakukan dengan mentransformasikan molekul 2D ke ChemBio 3D dan Hyperchem. Pada bagian ChemBio 3D, struktur H_2O menjadi 3 Dimensi dan dapat dianalisis kondisi sebelum optimasi dengan pilihan select, sesuai pengukuran dan observasi yang diinginkan. Misalnya, pengukuran jarak antara atom, pengukuran sudut antara atom dan pengukuran sisi permukaan dari geometri molekul H_2O .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis 2D pada Molekul H_2O

Molekul H_2O dibuat dengan menggunakan Chemdraw Ultra dan berdasarkan *Physical Property Report Generated By CS ChemProp* dihasilkan karakterisasi sebagai berikut :

<Name of molecule> Water <Molecular formula> H_2O <CAS> 7732-18-5 <Molecular weight> 18.0153 <Entropy [cal/mol/K]> 45.110 at 25 C <Reference> Stull, D.R.; Westrum, Jr., E.F.; Sinke, G.C. *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds* John Wiley, New York 1969, 1. <Heat of Formation [Kcal/mol]> -57.800 +- at 25 C <Reference> Chase, Jr., M.W.; Davies, C.A.; Downey, Jr., J.R.; Frurip, D.J.; McDonald, R.A.; Syverud, A.N. *JANAF Thermochemical Tables (Third Edition)* J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl. 1 1985, 14, 1. Molekul air hasil analisis 2 Dimensi seperti terlihat pada gambar 1, memiliki sifat sifat fisika seperti temperature dan volume kritis, titik didih dan titik leleh serta sifat elemental berupa panas pembentukan dan energy bebas Gibbs.

1	2	3	4
Chemical Formula: H_2O			Boiling Point: 291.08 [K]
Exact Mass: 18.01056			Melting Point: 166.45 [K]
Molecular Weight: 18.01528	$H-O-H$		Critical Temp: 473.84 [K]
m/z: 18.01056 (100.0%)			Critical Pres: 80.58 [Bar]
Elemental Analysis: H, 11.19; O, 88.81			Critical Vol: 45.5 [cm ³ /mol]
			Gibbs Energy: -135.32 [kJ/mol]
			Log P:
			MR:
			Henry's Law:
			Heat of Form: -139.75 [kJ/mol]
			TPSA: 31.5
			CLogP: -1.745
			CMR: 0.3305

Analisis 3D pada Molekul H_2O

Molekul H_2O dibuat dengan menggunakan Chemdraw Ultra diproyeksikan pada ChemBio3D untuk analisis 3 Dimensi. Proses ini akan membantu untuk melihat pola pergerakan molekul secara optimal dan kemungkinan dinamika air selama berinteraksi di lingkungan saat proses splitting berlangsung. Sebelum molekul air dioptimasi, atom H dan O berjarak 0.942 Å, dan sudut ikatan H-O-H adalah 120° seperti terlihat pada gambar 2a. Bola berwarna pink adalah representasi dari pasangan electron bebas yang dimiliki Oksigen (atom pusat) dengan jarak 0.6 Å seperti terlihat pada gambar 2b. Sudut PEB (Pasangan Elektron Bebas)-Oksigen-PEB adalah 117.4°.

Gambar 2. Analisis 3D pada molekul H₂O model Ball and Stick. (a) molekul H₂O terdiri dari atom H (bola merah) dan 2 buah atom H (bola putih), (b) molekul H₂O dengan dua Pasang Elektron Bebas (PEB, bola pink) dan (c) penampang girasi molekul H₂O pada permukaan molekul pada sisi positif (merah) dan pada sisi bermuatan negative (biru)

Optimasi Molekul H₂O menggunakan Molecular Mechanic (MM2)

Optimasi molekul H₂O dilakukan dengan Molekular Mekanik (MM2) dan menghasilkan output data dalam bentuk data geometri atom atom dalam molekul dan Energi optimumnya. Hasil output yang diolah dapat dilihat sebagai berikut :

1. Optimasi MM2 Minimization
2. Optimasi MM2 Dynamics
3. Optimasi MM2 Properties

Output MM2 Minimization, Dynamics dan Properties

-----MM2 Minimization-----

Optimal bond length of 0.942Å taken from the Measurements window for [H(1)-O(2)]
 Optimal bond length of 0.942Å taken from the Measurements window for [O(2)-H(3)]
 Optimal bond angle of 103.700° taken from the Measurements window for [H(1)-O(2)-H(3)]
 Warning: Some parameters are guessed (Quality = 1).

Iteration 2: Minimization terminated normally because of an insignificant change in the varying measurements

Stretch:	0.0319
Bend:	0.0369
Stretch-Bend:	0.0000
Torsion:	0.0000
Non-1,4 VDW:	0.0000
1,4 VDW:	0.0000
Dipole/Dipole:	0.0000
Total:	0.0688

-----MM2 Dynamics-----

Warning: Some parameters are guessed (Quality = 1).

Iteration	Time	Total Energy	Potential Energy	Temperature
5	0.010	0.085 ± 0.015	0.057 ± 0.019	1.88 ± 0.79
10	0.020	0.154 ± 0.019	0.078 ± 0.020	5.13 ± 1.72

15	0.030	0.252 ± 0.017	0.122 ± 0.044	8.68 ± 3.24
20	0.040	0.306 ± 0.010	0.153 ± 0.044	10.26 ± 3.01
25	0.050	0.363 ± 0.013	0.175 ± 0.049	12.62 ± 2.97
30	0.060	0.406 ± 0.017	0.180 ± 0.066	15.15 ± 3.67
35	0.070	0.441 ± 0.019	0.183 ± 0.051	17.29 ± 3.05
40	0.080	0.513 ± 0.028	0.216 ± 0.057	19.95 ± 3.82
45	0.090	0.556 ± 0.017	0.246 ± 0.075	20.83 ± 5.06
50	0.100	0.620 ± 0.024	0.269 ± 0.079	23.54 ± 5.54
55	0.110	0.692 ± 0.015	0.305 ± 0.076	26.00 ± 4.74
60	0.120	0.732 ± 0.024	0.323 ± 0.091	27.39 ± 5.33
65	0.130	0.762 ± 0.035	0.322 ± 0.126	29.54 ± 6.79
70	0.140	0.817 ± 0.030	0.318 ± 0.088	33.48 ± 5.34
75	0.150	0.873 ± 0.018	0.348 ± 0.118	35.26 ± 8.68
80	0.160	0.940 ± 0.022	0.415 ± 0.100	35.23 ± 6.71
85	0.170	1.000 ± 0.017	0.444 ± 0.095	37.31 ± 5.94
90	0.180	1.079 ± 0.022	0.439 ± 0.126	42.93 ± 7.60
95	0.190	1.126 ± 0.034	0.463 ± 0.101	44.48 ± 6.05
100	0.200	1.196 ± 0.032	0.521 ± 0.101	45.28 ± 7.04

Translational Kinetic Energy: 0.0000 Rotational Kinetic Energy: 0.2486

-----MM2 Properties-----

Warning: Some parameters are guessed (Quality = 1).

Stretch: 1.4568

Bend: 4.3171

Stretch-Bend: 0.0000

Torsion: 0.0000

Non-1,4 VDW: 0.0000

1,4 VDW: 1184.6101

Total: 1190.3840

Note: Due to high VDW interactions, some terms were not computed.

cubic stretch: -2.0000

quartic stretch: 2.3330

p->dielec: 1.5000

p->dieled: 1.5000

Bond	Length R(0)	K(S)	Energy	
O-H	0.984	0.9420	4.6000	0.5310 [O(2)-H(1)]
O-H	0.898	0.9420	4.6000	0.7085 [O(2)-H(3)]
O-Lp	0.596	0.6000	4.6000	0.0048 [O(2)-Lp(4)]
O-Lp	0.626	0.6000	4.6000	0.2125 [O(2)-Lp(5)]

ATOMS	Theta	TZero	KB	EB	KSB	ESB
H-O-H	95.047		103.7000		0.5000	0.8207 [H(1)-O(2)-H(3)]
H-O-Lp	118.524		109.5000		0.2400	0.4285 [H(1)-O(2)-Lp(4)]
H-O-Lp	123.311		109.5000		0.2400	1.0058 [H(1)-O(2)-Lp(5)]
H-O-Lp	93.091		109.5000		0.2400	1.4234 [H(3)-O(2)-Lp(4)]
H-O-Lp	119.146		109.5000		0.2400	0.4897 [H(3)-O(2)-Lp(5)]
Lp-O-Lp	104.175		109.5000		0.2400	0.1491 [Lp(4)-O(2)-Lp(5)]

ATOMSOmega V1 V2 V3 Et

Dipole(1) MU(1) Dipole(2) MU(2) R12(A) E(KCal*DC)

The steric energy for this frame: 1190.384 kcal/mole

-----MM2 Minimization-----

Warning: Some parameters are guessed (Quality = 1).

Iteration 11: Minimization terminated normally because the gradient norm is less than the minimum gradient norm

Stretch: 0.0000
 Bend: 0.0289
 Stretch-Bend: 0.0000
 Torsion: 0.0000
 Non-1,4 VDW: 0.0000
 1,4 VDW: 0.0000
 Dipole/Dipole: 0.0000
 Total: 0.0289

MM2 Constant	Value	Quality
Cubic stretch constant-	2.000	4
Quartic stretch constant	2.333	4
X-B,C,N,O-Y Stretch-Bend interaction force constant	0.120	4
X-B,C,N,O-H Stretch-Bend interaction force constant	0.090	4
Sextic bending constant (* 10**8)	7.000	4
Dielectric constant for dipoles	1.500	4
Cutoff distance for charge/charge interactions	35.000	4
Cutoff distance for charge/dipole interactions	25.000	4
Cutoff distance for dipole/dipole interactions	18.000	4
Cutoff distance for van der Waals interactions	10.000	4

MM2 c3dAtomRadius	Eps	Weight	Reduct	Lone Pairs	Quality
21 0.950 0.036	1.008	0.000	0	4	
6 1.740 0.050	15.995	0.000	2	4	

Bond	KS	Bond Length	Dipole	Quality
6-21	4.600	0.942	-1.115	4
6-20	4.600	0.600	0.900	4

Angle	KB	XR2	XRH	XH2	Quality
20-6-20	0.240	131.0	0.0	0.0	4
20-6-21	0.240	101.0	0.0	0.0	4
21-6-21	0.500	103.7	0.0	0.0	2

Dari hasil optimasi MM2 terhadap molekul H₂O, energy steric molekul H₂O adalah : 1190.384 kcal/mole. Jarak antara atom H dan O adalah 0.984 dan 0.898 Å. sementara jarak antara atom O dan PEB adalah 0.596 dan 0.626. Massa atom H adalah 1.008 gram/mol dan atom O adalah 15.995 gram/mol. Radius atom H adalah 0.950 Å dan atom O adalah 1.740 Å.

Analisis Molekul H₂O dengan Hyperchem

Optimasi dengan menggunakan Hyperchem Release 7.0 dilakukan dengan menggunakan Molecular Dynamics MM+ pada molekul H₂O, dengan mengevaluasi Energi Kinetik, Energi Potensial, Energi Total dan Temperatur. Hasil optimasi dengan Hyperchem terlihat pada gambar 3.

Gambar 3. Analisis H₂O dengan Molecular Mechanics MM+ menggunakan aplikasi Hyperchem Release 7.0. (a) posisi pergerakan molekul H₂O ke atas, (b) posisi molekul H₂O mengarah ke bawah ; dan (c) pergerakan rata rata Energi

Kinetik(EKIN), Energi Potensial (EPOT), Energi Total (ETOT), dan Temperatur (TEMP) molekul H₂O dari temperature 474 K.

Gambar 4. Energi total, Momen Dipol dan RMS gradient molekul H₂O pada temperature 473K.

Dari analisis lanjutan molekul air pada suhu 473 K memiliki energy total 6.1325 kcal/mol dan momen dipole 1.488 D seperti terlihat pada gambar 4. Pada kondisi eksperimen, pembelahan air dilakukan pada temperature ruang yakni 25°C atau 298 K. Pada kondisi ini, optimasi terhadap molekul air dilakukan dengan Molecular Mechanics MM+ untuk mengetahui dinamika molecular H₂O dan diperoleh energy total adalah 2.92855 kcal/mol seperti terlihat pada gambar 5.

Gambar 5. Dinamika molekul air pada suhu 25°C. (a) energy total dan momen dipole air pada suhu 298 K (25°C) dan (b) Energi kinetic molekul air dalam range 0.4085 dan 2.6648 sesuai pola pergerakan molekul air.

Dalam proses optimasi molekul H₂O, dinamika molekul air terbagi dalam pergerakan rotasi dengan atom O sebagai sumbu (poros) dan atom H bergerak searah putaran jarum jam. Saat pergerakan rotasional ini, atom H1 dan H2 akan mengalami vibrasional, yang ditandai dengan

pengerutan dan pengembangan panjang ikatan antara H1-O dan H2-O. Dinamika ini akan mempengaruhi geometri molekul H₂O dan memberikan pengaruh pada Energi Kinetik H₂O seperti terlihat pada gambar 5 b. Perubahan dinamika molecular H₂O juga akan memberikan pengaruh pada energy potensial seperti terlihat pada gambar 6. Pengaruh gerakan molekul H₂O terhadap temperature dievaluasi seperti terlihat pada gambar 7.

Gambar 6. Dinamika molekul air pada suhu 25°C. (a) energy total 4.5389 Kcal/mol dan momen dipole air 1.34 D pada suhu 298 K (25°C) dan (b) Energi Potensial molekul air dalam range 0.27624 dan 2.4859 sesuai pola pergerakan molekul air.

Gambar 7. Dinamika molekul air pada suhu 25°C. (a) energy total 3.2807 Kcal/mol dan momen dipole air 1.408 D pada suhu 298 K (25°C) dan (b) Temperatur molekul air dalam range 141.661 K dan 352.9862 K sesuai pola pergerakan molekul air.

Hasil Analisis lanjutan terhadap molekul air diperoleh Volume H₂O adalah 117.53 Å³, Surface Area (Grid) = 116.11 Å², Surface Area (Approx) = 128.18 Å², Energi Hidrasi = -21.52 kcal/mol, Polarizability = 1.41 Å³, Refractivity = 3.36 Å³, log P = -0.51 dan Massa = 18.02 amu.

PEMBELAHAN MOLEKUL AIR (H₂O)

Pemeriksaan ikatan atom H dan atom O dengan bervariasi panjang ikatan dari 0.01 Å sampai 5 Å, terlihat pada panjang ikatan lebih dari 2.5 Å, molekul H₂O menjadi tidak stabil. Hal ini terlihat dengan besarnya Energi Potensial molekul H₂O mendekati 1000 Kcal/mol seperti terlihat pada gambar 8. Pada kondisi optimum, molekul H₂O yang stabil memiliki jarak atom H dan atom O sejauh 0.942 Å. Jika jaraknya makin kecil dan makin besar, akan menyebabkan kenaikan energi potensial molekul H₂O sehingga terjadinya ketidakstabilan molekul. Dinamika molekuler ini menyebabkan kemungkinan putusannya ikatan H dan O.

Gambar 8. Dinamika molekul dengan variasi jarak ikatan antara atom H dan atom O

Pada factor pengujian sudut antara atom H-O-H, diperoleh bahwa semakin kecil sudut dan semakin besar sudut dari sudut optimum (104°), menyebabkan molekul H₂O menjadi tidak stabil.

Hal ini tergambar secara pemodelan dengan naiknya Energi Potensial dari pergerakan atom 360° seperti terlihat pada model gambar 9.

Gambar 9. Pergerakan sudut antara H-O-H pada dinamika molecular H_2O

Gambar 10. Perubahan sudut antara H-O-H terhadap Energi Potensial Molekul H_2O

Pada gambar 10 terlihat variasi sudut H-O-H menyebabkan perubahan pada energy potensial molekul H_2O . Pada kondisi optimum H-O-H adalah 104° , bila dievaluasi pada sudut 10° maka energy potensial mendekati 300 kcal/mol. Pada sudut 180° , energy naik mencapai 160

kcal/mol dan selanjutnya kembali turun. Perubahan geometri molecular ini menjadi factor dalam pembelahan air menjadi hydrogen dan oksigen.

Pada penelitian sebelumnya, Splitting air terjadi karena terbentuknya perbedaan potensial pada permukaan kontak interface antara molekul air dan elektroda. Perbedaan ini menyebabkan terbentuknya sisi aktif terjadinya proses inisiasi sehingga ketidakstabilan molekul air terbentuk, dan mengalami keadaan potensial yang cenderung untuk melepaskan spesi radikal OH dan H. Pada proses selanjutnya terbentuknya gas H₂ di Katoda, dan terbentuknya gas O₂ pada Anoda, menjadi proses akhir pembelahan air melalui permukaan elektroda(15; 16).

KESIMPULAN

Pembelahan air merupakan proses dinamika geometri yang terjadi dalam molekul H₂O dengan factor panjang ikatan antara atom H-atom O yang mengalami jarak kritis pada 2,5 Å. Faktor pembelahan molekul air yang kedua adalah terlewatnya sudut kritis H-O-H yang tergambar dari Energi Potensial molekul H₂O. proses pembelahan air dapat berlangsung pada voltase 1.47 V pada system Elektrolisis dengan bantuan electron. Pada proses Fotolisis, potensial minimum dapat berlangsungnya pembelahan air tercapai pada 1.23 V.

REFERENSI

1. Fujishima A, Honda K. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238:37-8
2. Hernandez S, Hidalgo D, Sacco A, Chiodoni A, Lamberti A, et al. 2015. Comparison of photocatalytic and transport properties of TiO₂ and ZnO nanostructures for solar-driven water splitting. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 17:7775-86
3. Dalle Carbonare N, Boaretto R, Caramori S, Argazzi R, Dal Colle M, et al. 2016. Photoelectrochemical Behavior of Electrophoretically Deposited Hematite Thin Films Modified with Ti(IV). *Molecules* 21
4. Yang W, Xiong Y, Zou L, Zou Z, Li D, et al. 2016. Plasmonic Pd Nanoparticle- and Plasmonic Pd Nanorod-Decorated BiVO₄ Electrodes with Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting Efficiency Across Visible-NIR Region. *Nanoscale research letters* 11:283
5. Mersch D, Lee CY, Zhang JZ, Brinkert K, Fontecilla-Camps JC, et al. 2015. Wiring of Photosystem II to Hydrogenase for Photoelectrochemical Water Splitting. *Journal of the American Chemical Society* 137:8541-9
6. Torella JP, Gagliardi CJ, Chen JS, Bediako DK, Colon B, et al. 2015. Efficient solar-to-fuels production from a hybrid microbial-water-splitting catalyst system. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 112:2337-42
7. Pfeifer V, Jones TE, Velasco Velez JJ, Massue C, Greiner MT, et al. 2016. The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 18:2292-6
8. Chen W, Wang H, Li Y, Liu Y, Sun J, et al. 2015. In Situ Electrochemical Oxidation Tuning of Transition Metal Disulfides to Oxides for Enhanced Water Oxidation. *ACS central science* 1:244-51

9. Sherman BD, Sheridan MV, Wee KR, Marquard SL, Wang D, et al. 2016. A Dye-Sensitized Photoelectrochemical Tandem Cell for Light Driven Hydrogen Production from Water. *Journal of the American Chemical Society* 138:16745-53
10. Wood CJ, Summers GH, Clark CA, Kaeffer N, Braeutigam M, et al. 2016. A comprehensive comparison of dye-sensitized NiO photocathodes for solar energy conversion. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 18:10727-38
11. Xu K, Chatzidakis A, Norby T. 2017. Solid-state photoelectrochemical cell with TiO₂ nanotubes for water splitting. *Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* 16:10-6
12. Guiglion P, Berardo E, Butchosa C, Wobbe MC, Zwijnenburg MA. 2016. Modelling materials for solar fuel synthesis by artificial photosynthesis; predicting the optical, electronic and redox properties of photocatalysts. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 28:074001
13. Lin X, Evers F, Gross A. 2016. First-principles study of the structure of water layers on flat and stepped Pb electrodes. *Beilstein journal of nanotechnology* 7:533-43
14. Mtangi W, Tassinari F, Vankayala K, Vargas Jentzsch A, Adelizzi B, et al. 2017. Control of Electrons' Spin Eliminates Hydrogen Peroxide Formation During Water Splitting. *Journal of the American Chemical Society* 139:2794-8
15. Zainul R, Alif A, Aziz H, Arief S, Dradjad S, Munaf E. 2015. Design of Photovoltaic Cell with Copper Oxide Electrode by Using Indoor Lights. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* 6(4):353-61
16. Zainul R, Alif A, Aziz H, Yasthopi A, Arief S, Syukri. 2015. Photoelectrosplitting water for hydrogen production using illumination of indoor lights. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 7(11):57-67