

University of Groningen

## Organic-inorganic hybrid nanostructured materials for photovoltaics and solar fuels

Lai, Lai-Hung

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2016

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Lai, L-H. (2016). *Organic-inorganic hybrid nanostructured materials for photovoltaics and solar fuels*. University of Groningen.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## Samenvatting

De waterstofeconomie, die gebaseerd is op het gebruik van waterstofgas als nieuwe brandstof, is voorgesteld als veelbelovend energiemodel voor de deze eeuw. Echter, tot nu toe is het grootste gedeelte van het H<sub>2</sub> nog steeds afkomstig stoomreforming, een methode waarbij op hoge temperatuur H<sub>2</sub> wordt gevormd uit een reactie van stoom met een fossiele brandstof. Zonne-energie is de schoonste en meest overvloedige bron voor hernieuwbare energie. De omzetting van zonne-energie naar elektriciteit en brandstof heeft een enorme voortgang geboekt de afgelopen decennia. Wetenschappers dromen ervan om een duurzame methode te ontwikkelen die zonne-energie direct om kan zetten in chemische brandstoffen, zoals H<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub>. Deze brandstoffen kunnen gemakkelijk worden omgezet tot elektriciteit door middel van brandstofcellen.

Laag-dimensionale materialen hebben aanzienlijke aandacht gekregen vanwege hun unieke opto-elektronische eigenschappen. Het gebruik van laag-dimensionale materialen voor het omzetten van zonne-energie naar brandstof neemt de afgelopen jaren toe. In dit proefschrift, doen we onderzoek naar de mogelijkheid tot het omzetten van zonne-energie naar brandstof door middel functionalisatie van colloïdale nanokristallen en koolstofnanobuisjes. Het doel was om de dynamica van de excitonen en de vrije ladingsdragers in deze hybride systemen te begrijpen om zicht te krijgen op de beperkende factoren van de gebruikte materialen en de prestatie van de apparaten te verbeteren.

In hoofdstuk twee rapporteren we over de vervaardiging van zonnecellen die lichtgevoelig zijn gemaakt door toepassing van PbS/CdS, (kern/schil) kwantumdots (QDs). Deze zonnecellen werden gemaakt door de directe adsorptie van kern/schil QDs op mesoporeus TiO<sub>2</sub> waarna de liganden worden verwisseld met 3-mercaptopropionzuur liganden. De PbS/CdS kern/schil QD zonnecellen waren vier keer zo efficiënt als wanneer PbS QDs werden gebruikt om de zonnecel lichtgevoelig te maken. De aanzienlijk verbeterde levensduur van de elektronen en diffusieafstand leveren cruciaal bewijs voor het hogere rendement van de zonnecel.

In hoofdstuk drie rapporteren we over de vervaardiging van met CdSe kwantumdot gesensibiliseerde elektrodes door de directe adsorptie van kern/schil QDs op mesoporeus TiO<sub>2</sub> waarna de liganden worden verwisseld met 3-mercaptopropionzuur liganden. Deze elektrodes laten waterstofvorming met een hoog rendement zien. Door ZnS aan te brengen

op het TiO<sub>2</sub>/CdSe neemt de externe kwantum-efficiëntie toe van 63% tot 85% onder licht met een golflengte van 440 nm bij een voltage van -0.5 V t.o.v. de verzadigde kalomelelektrode (SCE). Met dezelfde foto-elektroden zijn zonnecellen gemaakt die een interne kwantum-efficiëntie van 100% benaderen.

In hoofdstuk vier rapporteren we voor het eerste over een H<sub>2</sub>-evoluerende fotokathode die gefabriceerd werd vanuit een organisch-anorganische hybride oplossing bestaande uit CdSe en P3HT. De CdSe:P3HT (10:1 (w/w)) hybride bulkheterojunctie die behandeld was met 1,2-ethaandithiol (EDT) bleek voor reductie van water en het genereren van waterstof efficiënt. Een fotostroom van -1.24 mA cm<sup>-2</sup> bij 0 V t.o.v. de omkeerbare waterstofelektrode (RHE), een *EQE* van 15% en een niet eerder behaalde *V<sub>oc</sub>* van 0.85 V<sub>RHE</sub> bij belichting met AM1.5G (100 mW cm<sup>-2</sup>) in een neutraal elektrolyt werden gemeten. Tijdsafhankelijke fotoluminescentie (TRPL), interne kwantumefficiëntie (*IQE*) de transiënte fotostroom werden gemeten om de dynamica van de ladingdragers in de hybride materialen te verduidelijken. De Faraday-efficiëntie ligt tussen de 80% en 100% voor de hybride fotokathodes met de Platinakatalysator en rond de 70% voor degenen zonder katalysator.

In hoofdstuk vijf rapporteren we voor het eerst het gebruik van halfgeleidende koolstofnanobuisjes (s-SWNTs) als actief materiaal voor waterstofontwikkende fotokathodes in een pH-neutraal elektrolyt met fosfaatbuffer. Deze fotokathode is in staat licht te benutten van het zichtbare tot het nabij-infrarode (NIR) deel van het spectrum. Door de s-SWNT te koppelen aan TiO<sub>2</sub> nanodeeltjes (NPs), neemt de fotostroom toe met een factor acht (van -0.03 mA cm<sup>-2</sup> to -0.25 mA cm<sup>-2</sup> bij 0 V t.o.v. (RHE)) vergeleken met de fotokathode van kale s-SWNTs. De externe kwantumefficiëntie (*EQE*) van het s-SWNT/TiO<sub>2</sub> systeem bereikt 0.5% in het zichtbare deel van het spectrum en 2.0% in het NIR. De metingen van de fotoluminescentie suggereren dat de s-SWNT en de TiO<sub>2</sub> een type II heterojunctie vormen, die resulteert in een efficiënte ladingsscheiding. Daarbij toonden de apparaten een stabiele fotostroom gedurende meer dan acht uur bij continu gebruik. Dit werk maakt de weg vrij voor het functionaliseren van koolstofnanobuisjes voor efficiënte omzetting van zonne-energie tot brandstof.

In hoofdstuk zes demonstreren we de effecten van het toevoegen van halfgeleidende enkelwandige koolstofnanobuisjes (s-SWNT) aan een fotokathode op basis van kwantumdots. We tonen aan dat het absorptiebereik van de fotokathode toeneemt van het zichtbare tot het nabij infrarode (NIR) deel van het spectrum, wat leidt tot verbeterde foto-

---

elektrochemische eigenschappen. Daarnaast neigen de s-SWNTs tot het vormen van mesoporeuze structuren in het hybride mengsel, wat het contactoppervlak van de fotokathode voor de protonreductie vergroot. Dit resulteerde in een betere prestatie van het apparaat. Een *EQE* van 30% in het zichtbare deel van het spectrum en 1.5% in het NIR werd waargenomen bij de fotokathodes waarop zich de mesoporeuze structuren hadden gevormd.

