



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Photoinduced processes in dye-sensitized photoanodes under the spotlight: a multiscale in silico investigation

Menzel, J.P.

Citation

Menzel, J. P. (2022, March 3). *Photoinduced processes in dye-sensitized photoanodes under the spotlight: a multiscale in silico investigation*.

Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3278038>

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/1887/3278038>

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

Samenvatting

Sinds de opkomst van de industriële revolutie is het tempo van technologische ontwikkelingen, toename in productiviteit, en bevolkingsgroei tot ongekeende hoogtes gestegen. Dit is echter bereikt door de exploitatie van uitputbare fossiele grondstoffen, ofwel koolstof bevattende brandstoffen die bij verbranding CO₂ uitstoten dat honderden miljoenen jaren geleden is opgeslagen in de grond door natuurlijke fotosynthese. De totale hoeveelheid fossiele brandstoffen is niet alleen eindig, de CO₂ die vrijkomt bij het verbranden ervan is een van de oorzaken van klimaatverandering, wat schadelijke gevolgen heeft voor het ecosysteem van de planeet en onze leefomgeving. Het vervangen van fossiele brandstoffen voor hernieuwbare energiebronnen is cruciaal voor het verminderen van de CO₂ uitstoot en het beperken van klimaatverandering.

Hoofdstuk 1 van dit proefschrift behandelt deze problemen en verschaft inzichten in hoe zonne-energie gebruikt kan worden voor het koolstof-neutraal fabriceren van synthetische brandstoffen: natuurlijke en kunstmatige fotosynthese worden geïntroduceerd waarbij parallellen en overlappende fundamentele processen worden onderschreven. Kleurstof-gebaseerde foto-elektrochemische cellen (DS-PEC's) zijn veelbelovende, kunstmatige fotosynthese apparaten voor het produceren van zonne-brandstoffen zonder uitstoot van koolstof. De efficiëntie van deze apparaten is echter te laag om op te schalen en daarmee een industriële productie te leveren tegen betaalbare kosten. Dit proefschrift is gericht op het begrijpen van deze door licht veroorzaakte processen in DS-PEC's en het aandragen van mogelijke onderdelen met verbeterde eigenschappen op basis van computationeel onderzoek.

Een breed scala aan computationeel gereedschap moet worden toegepast om de verschillende tijds-, ruimte- en materiaaldimensies van deze complexe apparaten te verenigen. In **hoofdstuk 2** wordt een overzicht gegeven van de theorie achter de verschillende toegepaste computationele methodes, te beginnen met de Born-Oppenheimer benadering. DFT wordt beschreven, evenals semi-empirische

methodes waarmee het mogelijk wordt om grootschalige simulaties uit te voeren van onderdelen van een DS-PEC. Verder worden non-adiabatische moleculaire dynamica methoden behandeld, waaronder Ehrenfest dynamica en semi-klassieke AO-MO propagatie waarmee het mogelijk is om door licht veroorzaakte elektronoverdrachtsprocessen te simuleren.

Het ontwerp van een DS-PEC zal alleen verbeterd kunnen worden wanneer men de werking begrijpt van de belangrijke fundamentele processen binnen het apparaat. Een cruciale stap in zowel natuurlijke als kunstmatige fotosynthese is de eerste door licht veroorzaakte ladingsoverdrachtstap. In de natuur zijn er steeds meer aanwijzingen dat bij dit ultrasnelle proces resonanties betrokken zijn met frequenties van specifieke nucleaire vibraties die een coherente superpositie tot stand brengen tussen excitonische en ladingsoverdrachtstoestanden in de vorm van vibronische koppeling. Om deze processen te begrijpen en te onderscheiden, is coherente ladingsoverdracht in een pseudo-base modelsysteem onderzocht in **hoofdstuk 3**. Het blijkt dat de N-H rekvibratie koppelt aan de elektronische beweging in het systeem, waardoor populatieoverdracht van de excitonische naar de ladingsoverdrachtstoestand wordt bevorderd. Het aanpassen van deze vibraties, door isotoopuitwisseling van H door D, onderdrukt de coherente ladingsoverdracht echter niet. Het leidt namelijk tot een verandering in elektronische oscillaties, waardoor andere nucleaire vibraties aan de resonantievoorwaarde kunnen voldoen en aan het ladingsoverdrachtsproces kunnen koppelen. Tevens blijkt dat dynamische symmetriebreking cruciaal is voor coherente ladingsoverdracht. De samenvallende elektronische en nucleaire draaibeweging in het coherente ladingsoverdrachtsproces suggereert de uitwisseling van impulsmoment tussen deze componenten.

In **hoofdstuk 4** wordt de door licht veroorzaakte elektroneninjectie van een NDI-achtige kleurstof in een TiO_2 elektrode gesimuleerd inclusief expliciete oplosmiddel-moleculen. Om deze systemen van enorme omvang te kunnen simuleren, wordt gebruik gemaakt van een kwantum-klassieke, semi-empirische methode. De nucleaire trajecten worden gegenereerd op basis van DFTB en vervolgens wordt een

AO-MO kwantum methode (gebaseerd op een uitgebreide Hückel Hamiltoniaan) toegepast om het foto-geëxciteerde elektron en elektronengat te simuleren. Drie verschillende effecten worden ontleed, de nucleaire bewegingen, het middelen over verschillende conformaties en trajecten, alsmede het in beschouwing nemen van een expliciet oplosmiddel. De resultaten suggereren dat nucleaire beweging en het middelen van trajecten absoluut cruciaal zijn om het injectieproces adequaat te beschrijven, terwijl expliciete solvatatie belangrijk is voor een statistisch correcte afname van de conformatie-ruimte. Op basis van deze bevindingen worden op NDI-gebaseerde kleurstoffen met drie verschillende verankeringsmoleculen geëvalueerd met betrekking tot hun elektroneninjectie-eigenschappen, waarbij de NDI bevestigd via een catechol verankermolecuul het meest veelbelovend blijkt.

Hoofdstuk 5 behandelt de oxidatie van water tot zuurstofmoleculen en protonen door een op Ru gebaseerde moleculaire water-oxidatiekatalysator. Een grondige computationele studie van de katalytische cyclus, inclusief Gibbs vrije energieën en het geprefereerde reactiemechanisme, werd uitgevoerd met behulp van een verscheidenheid aan functionalen en de semi-empirische GFN-xTB methode. Hoewel alle methoden het experimenteel waargenomen reactiemechanisme correct voorspellen, blijven de Gibbs vrije energieën sterk afhankelijk van de gebruikte methode. Alhoewel B3LYP het meest degelijk bleek, beperkt de hoge rekenkost de toepasbaarheid ervan. Daarom wordt een efficiënte werkwijze voorgesteld en gevalideerd om de Gibbs vrije energieën van de katalytische stappen in een wateroxidatiecyclus te evalueren door de geometrieën en frequenties verkregen met GFN-xTB, te combineren met elektronische energieën die zijn verkregen met de hybride B3LYP functionaal. Deze combinatie toont een goede overeenkomst met zowel de volledige B3LYP berekeningen als experimentele oxidatiepotentiëlen, terwijl de rekentijd verminderd wordt met twee orden van grootte. Met deze tijds winst wordt het haalbaar om computationeel oxidatiepotentialen te screenen en uitgebreide moleculaire dynamica equilibraties uit te voeren met een volledige beschrijving van het oplosmiddel.

Hoofdstuk 6 beschrijft het probleem waarbij een gescheiden elektron en elektrongat terug-combineren en daarmee het ladingsscheidings rendement verlagen. Om dit probleem aan te pakken wordt een serie lading scheidende kleurstoffen van de structuur D- π -A onderzocht op een efficiënte, ruimtelijke ladingsscheiding die terug overdracht van het elektron vermindert. Het onderzoek beschouwt specifiek een polyfenyl amine als donor, fluorenen als overbruggende π -systemen en een PMI als acceptor. Het blijkt dat TPA donoren leiden tot een grotere ruimtelijke scheiding tussen het elektrongat en het elektron dan DPA donoren. Vergroting van de bruglengte door de introductie van één extra fluoreen leidt tot een betere ladingsscheidingsefficiëntie in vergelijking met kleurstoffen met slechts één fluoreen, terwijl extra fluoreen de efficiëntie niet verder verhoogt. Bovendien leidt ontkoppeling van de verschillende componenten, door het verbreken van de conjugatie via het introduceren van methylgroepen, ook tot een betere verplaatsing van het elektrongat. Dit is het efficiëntst wanneer alle drie de componenten worden ontkoppeld via methylgroepen op het fluoreen. Tenslotte worden de inzichten uit deze onderzoeken gebruikt om, *in silico*, een geoptimaliseerde ladingsscheidende kleurstof te ontwerpen die een indrukwekkende verhoogde elektrongat verplaatsing laat zien in vergelijking met alle andere onderzochte kleurstoffen.

Ter afsluiting van dit proefschrift, geeft **hoofdstuk 7** een vooruitzicht waarin de bevindingen en methoden uit de verschillende hoofdstukken worden gecombineerd om aan te tonen dat het *in silico* simuleren van de door licht veroorzaakte processen in een uitgebreid fotoanode systeem inclusief elektrode, kleurstof en water-oxidatiekatalysator binnen handbereik zou kunnen liggen. Er kan concluderend gesteld worden dat met behulp van computationele simulaties een waardevol inzicht in de fundamentele, door licht veroorzaakte, processen kan worden verkregen. *In silico* onderzoek maakt het mogelijk om een groot aantal potentiële moleculaire componenten te screenen en om hun individuele eigenschappen en verbindingen met elkaar te optimaliseren in een DS-PEC. Dit kan mogelijk als leidraad dienen in experimenteel onderzoek zodat moeizame synthese kan worden voorkomen.