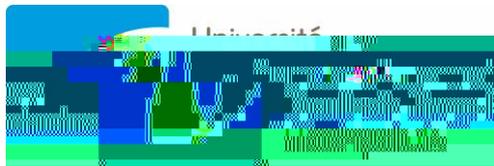


organischen Farbstoffe und Dyaden in Lösung mittels TA-Spektroskopie und TA-SEC, d.h. bei verschiedenen angelegten Potentialen. Die Dyade zeigte trotz der

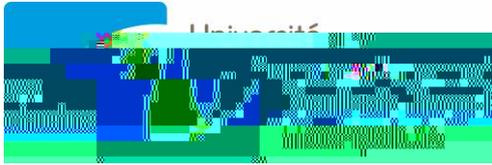


Emissionslöschung und der reduzierten Lebensdauer des angeregten Zustands in der Dyade im Vergleich zum Farbstoff keinen Elektronentransfer im angeregten Zustand beobachtet werden. Die auf dem -Farbstoff basierenden Dyaden zeigten im Gegensatz zu ein schnelles Intersystem-Crossing zum langlebigen angeregten Triplett-Zustand des Farbstoffs, induziert durch ein Zusammenspiel der starren Cyclopentadithiophen-Brücke mit dem Kobaltkatalysator. Diese Studie zeigte, wie die Wechselwirkung verschiedener Strukturen in einer Farbstoff-Katalysator-Anordnung zu unerwartetem Verhalten bei angeregten Zuständen führen kann, das beim Design von Farbstoff-Katalysator-Dyaden berücksichtigt werden muss.

Im Rahmen der Arbeiten zu farbstoffsensibilisierten Photokathoden wurden mit sensibilisierte NiO-Filme mittels TA-SEC untersucht, um die lichtinduzierten Prozesse in der Dyade und die Potentialabhängigkeit der Grenzflächenprozesse wie Lochinjektion und Ladungsrekombination zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine spezielle Spektroelektrochemie-Zelle entworfen, die Femtosekunden-TA-Experimente an Filmen mit einem präzisen angelegten Potenzial unter inerten Bedingungen ermöglichte, wodurch die Potentialabhängigkeit der Grenzflächenprozesse analysiert und ein drastischer Anstieg der Lebensdauer des ladungsgetrenten Zustands beobachtet werden konnte. Allerdings wurde kein Elektronentransfer beobachtet, was die geringe Aktivität des Systems erklärt.

Die organischen Dyaden mit dem neuen -Farbstoff und -Katalysator zeigte deutlich verbesserte Wasserstoffproduktion im Vergleich zu , was vor allem auf die höhere Stabilität des Katalysators erklärt wird. Post- und in-operando-Messungen zeigten, dass der Farbstoff unter operando-Bedingungen zerfällt, und die Kinetik dieses Zerfalls konnte bestimmt werden. TA-SEC-Messungen zeigten eine ähnliche Potentialabhängigkeit wie für , allerdings konnte für dieses System Elektronentransfer beobachtet werden, was die höhere Aktivität des Systems bestätigt. Der Elektronentransfer zum Katalysator war jedoch nicht quantitativ, was zu einer Ladungsakkumulation auf dem reduzierten Farbstoff und damit letztlich zu dessen Abbau führte. Daher sollte ein verbessertes molekulares Design der Dyade, das einen schnellen und quantitativen Elektronentransfer zum Katalysator sicherstellt, sowohl das Problem der geringen Aktivität als auch des reduktiven Abbaus der Farbstoffeinheit lösen.

Diese Dissertation liefert somit wichtige Erkenntnisse über die lichtinduzierten Prozesse in NiO-Photokathoden, die mit Farbstoff-Katalysator-Dyaden sensibilisiert sind, und deren Abhängigkeit von der angelegten Vorspannung, zusammen mit einer Bewertung der Photokathodenleistung und der Deaktivierungsprozesse und deren Kinetik. Die gewonnenen Erkenntnisse über die Schwachstellen der Systeme, insbesondere den sehr ineffizienten Elektronentransfer vom Farbstoff zum Katalysator und den reduktiven Abbau der organischen Farbstoffeinheiten, werden



helfen, Dyaden mit verbesserter Aktivität und Stabilität zu entwickeln.