



## Zusammenfassung

Farbstoffsensibilisierte photoelektrochemische Zellen stellen eine vielversprechende Technologie für die Herstellung von solaren Brennstoffen durch lichtgetriebene Wasserspaltung als integraler Bestandteil einer kohlenstoffneutralen Wirtschaft dar. In diesem Zusammenhang ist das Design von leistungsfähigeren molekularen Farbstoff-Katalysator-Systemen (Dyaden) sehr gefragt, da sie eine präzise Kontrolle über die Prozesse im angeregten Zustand, insbesondere den Elektronentransfer, ermöglichen sollten. Detaillierte Untersuchungen zu den lichtinduzierten Prozessen von dyaden-sensibilisierten Photokathoden unter operando-Bedingungen sind in der Literatur jedoch rar, und nur wenige Studien haben sich eingehend mit den Degradationsprozessen in diesen Photokathoden beschäftigt.

Daher zielte diese Arbeit darauf ab, ein umfassendes Verständnis der Leistungen von wasserstoffproduzierenden DSPC auf der Basis einer Reihe von molekularen Farbstoff-Katalysator-Dyaden zu liefern, die sich durch die Art des Farbstoffs und des Katalysators unterscheiden, einschließlich der Aufklärung der Schwachstellen und Engpässe der Systeme für die Wasserstoffproduktion. Zu diesem Zweck wurde eine vollständige Charakterisierung der Photoelektrochemie und Aktivität der Photokathoden mit der Untersuchung der Prozesse im angeregten Zustand sowohl in Lösung als auch auf Filmen kombiniert, um ein vollständiges Verständnis der Systeme und ihrer leistungsbegrenzenden Faktoren zu erlangen. Besonders wichtig war die Bestimmung der Lebensdauer des ladungsgetreibten Zustands und der Kinetik des Elektronentransfers zur Katalysatoreinheit. Bei den hauptsächlich untersuchten Verbindungen handelte es sich um eine Serie von vier edelmetallfreien Dyaden, die sich in der Art des organischen Push-Pull-Farbstoffs (**T1** oder **T2R**) und in der des Katalysators für die Protonenreduktion (**Co** oder **Cat1**) unterscheiden. Die Bewertung der Aktivität aller vier Kombinationen ermöglichte die Bestimmung des Beitrags jedes Teils zur Gesamtleistung und damit die Verknüpfung der molekularen Struktur mit der Aktivität des Systems. Die Aufklärung einer solchen Struktur- Aktivitäts-Beziehung ist wichtig, um die molekulare Struktur der Dyaden verbessern zu können. Das am besten funktionierende System **T2R-Cat1** wurde im Detail untersucht, insbesondere einschließlich der Prozesse im angeregten Zustand bei angelegtem Potential durch transiente Absorptions-Spektroelektrochemie (TA-SEC) und post- und in-operando Messungen zur Bestimmung der Deaktivierungswege und -kinetik. Darüber hinaus wurden NiO-Photokathoden, die mit einer Ruthenium-Cobalt-Dyade sensibilisiert wurden, zum Vergleich mittels transients Absorptions-Spektroelektrochemie untersucht.

Der erste wichtige Teil der Arbeit war die Untersuchung der Photophysik der



Université  
franco-allemande  
Deutsch-Französische  
Hochschule

organischen Farbstoffe und Dyaden in Lösung mittels TA-Spektroskopie und TA-SEC, d.h. bei verschiedenen angelegten Potentialen. Die Dyade **T1-Co** 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 **T2R**-Farbstoff basierenden Dyaden zeigten im Gegensatz zu **T1-Co** 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 **RuCo** 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 **T2R**-Farbstoff und **Cat1**-Katalysator zeigte deutlich verbesserte Wasserstoffproduktion im Vergleich zu **T1-Co**, 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 **RuCo**, 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



Université  
franco-allemande  
Deutsch-Französische  
Hochschule

helfen, Dyaden mit verbesserter Aktivität und Stabilität zu entwickeln.