

Leitfähige Polymere

Unkonventionelle Photokatalyse in leitfähigen Polymeren: Reversible Modulation der Leitfähigkeit von PEDOT:PSS durch langlebige Polyheptazinimid-Radikale

Aleksandr Savateev⁺,* Yevheniia Markushyna⁺, Christoph M. Schüßlbauer, Tobias Ullrich, Dirk M. Guldi und Markus Antonietti

Abstract: Bei der Photokatalyse werden kleine organische Moleküle mithilfe von lichtempfindlichen Materialien, elektromagnetischer Strahlung und Elektronenvermittlern in gewünschte Produkte umgewandelt. Die Substitution von niedermolekularen Reagenzien durch redoxaktive Funktionsmaterialien kann den Nutzen der Photokatalyse über die organische Synthese und Umwelthanwendungen hinaus erhöhen. Geleitet von den allgemeinen Prinzipien der Photokatalyse, entwarfen wir in der aktuellen Studie hybride Nanokomposite, die aus n-Typ halbleitendem Kalium-Poly(heptazinimid) (K-PHI) und p-Typ leitendem Poly(3,4-ethyldioxythiophen) Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) als redoxaktivem Substrat bestehen. Die elektrische Leitfähigkeit des hybriden Nanokomposits, das einen optimalen K-PHI-Gehalt aufweist, wird reversibel moduliert, indem eine Reihe von externen Stimuli kombiniert werden, die von sichtbarem Licht unter inerten Bedingungen bis hin zu dunklen Bedingungen unter einer O₂-Atmosphäre reichen. Die Verwendung eines leitfähigen Polymers als redoxaktives Substrat ermöglicht die Untersuchung der photokatalytischen Prozesse, die durch halbleitende Photokatalysatoren vermittelt werden, durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit.

Einleitung

Die Halbleiter-Photokatalyse wurde ausgiebig auf dem Gebiet der Wasserspaltung,^[1] CO₂-Umwandlung,^[2] anderen Umwelthanwendungen,^[3,4] und bei der Synthese kleiner orga-

nischer Moleküle untersucht.^[5,6] Bei all diesen Anwendungsbereichen beinhaltet der *Modus Operandi* die Anregung des Halbleiters mit einem Photon ausreichender Energie, gefolgt von der Löschung des Lochs und des Elektrons mit geeigneten Elektronendonatoren bzw.-akzeptoren, in einer konzertierten Weise.^[7] Einfach ausgedrückt, regulieren die n-Typ/p-Typ-Halbleiter bei der Photokatalyse den Fluss von Elektronen/Löchern von einem Reagenz zu einem anderen, ohne sie zu akkumulieren.

In Abwesenheit eines Elektronenakzeptors sind einige Halbleiter in der Lage, trotzdem Elektronen zu akkumulieren. Zuvor wurde diese Funktion für TiO₂,^[8–11] ZnO,^[12,13] Cyanamid-funktionalisierte Polymere auf Heptazinbasis^[14] und Kalium-polyheptazinimid (K-PHI)^[15,16] bestätigt. Halbleiterpartikel, in denen Elektronen in der Nähe des Leitungsbandes akkumuliert sind, erscheinen als ziemlich luftempfindliche grün/blauere Festkörper und erzeugen ein deutliches Signal in den elektronenparamagnetischen Resonanzspektren (EPR).^[17,18]

Bezogen auf photokatalytische Anwendungen reduzieren die im Halbleiter gespeicherten Elektronen beispielsweise O₂,^[19,20] Cr^{IV},^[10] Methylviologen,^[21,12] cyclo-Octaschwefel,^[15] Phenoxy und Nitroxylradikale.^[18] Langlebige Radikale von K-PHI (im Folgenden als (K-PHI)^{•-} bezeichnet) werden beim reduktiven Quenchen des angeregten K-PHI-Zustands gebildet und sind Schlüsselintermediate für die Synthese von Cyclopentanolen durch Dimerisierung von Enonen,^[22] Dichlormethylierung von Enonen,^[23] N-anellierten Pyrrolen,^[24] oder für reduktive Formylierung von Nitroarenen durch Multielektronentransfer.^[25]

Die überwiegende Mehrheit der bekannten Beispiele, einschließlich der oben genannten, zeigen, dass kleine organische Moleküle und/oder Ionen als photokatalytische Reagenzien dienen.^[26–28] Der Gebrauch von Polymeren als Substrate für photokatalytische Umwandlungen ist deutlich weniger erforscht.^[29] Prominente Beispiele sind die solare Reformierung von Biopolymeren und nicht recycelbaren Kunststoffen.^[30–33] Leitfähige Polymere bieten eine vielseitige Plattform für das Design von intelligenten Materialien, da die elektrische Leitfähigkeit des Polymers einer Vielzahl von externen physikalischen Reizen folgt, was oft Anwendung in der Sensorik findet.^[34–37] Aufgrund seiner Ungiftigkeit,^[38] Flexibilität, Wasserlöslichkeit, Verarbeitbarkeit und kommerziellen Verfügbarkeit, ist p-Typ leitfähiges Poly-3,4-ethyldioxythiophen polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) von großem Interesse für die Herstellung funktionaler Kompositen und Geräten. Darüber hinaus ermöglicht der 3D-Druck von

[*] Dr. A. Savateev,^[†] Dr. Y. Markushyna,^[†] Prof. M. Antonietti
Abteilung der Kolloidchemie, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Am Mühlenberg 1, 14476 Potsdam (Deutschland)
E-Mail: oleksandr.savatieiev@mpikg.mpg.de

C. M. Schüßlbauer, T. Ullrich, Prof. D. M. Guldi
Department Chemie und Pharmazie, Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.202014314> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

PEDOT:PSS die Entwicklung komplexer leitfähiger Muster.^[39] Die dauerhafte Erhöhung der Leitfähigkeit von PEDOT:PSS ist seit Jahren ein Forschungsthema,^[40] während die Modulation der Polymerleitfähigkeit durch die reversible Injektion von Löchern (p-Dotierung) oder Elektronen (n-Dotierung) deutlich weniger Beachtung fand.^[41] Das Grundprinzip eines solchen Ansatzes ähnelt jedoch dem photokatalytischen Redox-Zyklus, bei dem die reduktive Löschung des angeregten Zustands des Photokatalysators durch PEDOT zu einer p-Dotierung des leitfähigen Polymers führt. Mit anderen Worten: PEDOT fungiert als Elektronendonator im photokatalytischen Zyklus.

Hierin integrieren wir zwei Materialien: einerseits ein p-Typ leitfähiges Polymer PEDOT:PSS und andererseits einen auf sichtbares Licht reagierenden n-Typ-Kohlenstoffnitrid-Halbleiter (K-PHI), in ein hybrides Nanokomposit: K-PHI:PEDOT:PSS (Abbildung 1). Das sequentielle Aussetzen von K-PHI:PEDOT:PSS gegen sichtbares Licht unter O₂-freien Bedingungen und gegenüber der Dunkelheit unter O₂-Atmosphäre führt zu einer reversiblen Dotierung von PEDOT:PSS, die als Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Komposits registriert wird. Nur die Halbleiter, die bei Lichtbestrahlung Elektronen akkumulieren können, d. h. langlebige Radikale bilden, führen zu einem messbaren Signal. Wir schlagen einen unkonventionellen photokatalytischen Ansatz vor. Anstatt eine chemische Reaktion zwischen kleinen organischen Molekülen zuzulassen, nutzen wir die Photokatalyse, um die physikalisch-chemischen Eigenschaften von leitfähigen Polymeren einzustellen.

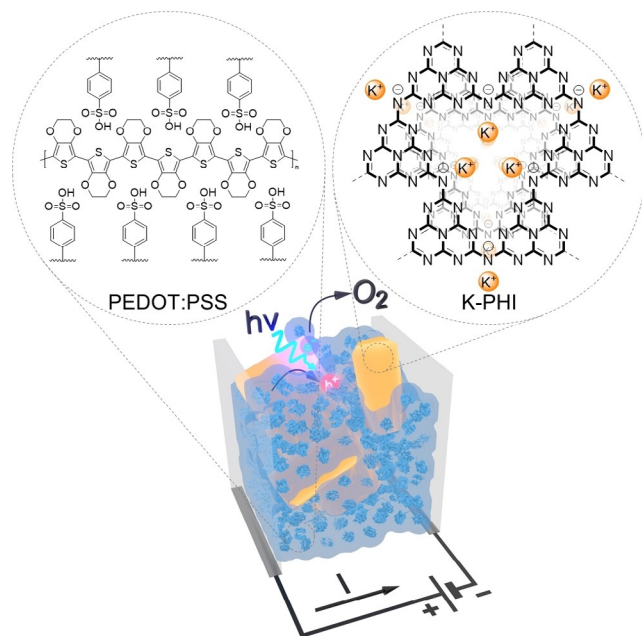


Abbildung 1. Schematische Darstellung des in dieser Arbeit entwickelten Konzepts zur Modulation der PEDOT:PSS-Leitfähigkeit mittels K-PHI-Photokatalysator, O₂ und sichtbarem Licht. Die Primärstrukturen von PEDOT:PSS und K-PHI sind links bzw. rechts dargestellt. Gelbe Prismen bezeichnen K-PHI-Nanopartikel, hellblaue Kugeln mit dunkelblauem Kern – Tertiärstruktur von PEDOT:PSS.

Ergebnisse und Diskussion

Für Hochdurchsatztests wurde eine Reihe von K-PHI:PEDOT:PSS-Kompositen mit unterschiedlichem K-PHI-Gehalt von 0 bis 77.6 Gew.-% hergestellt, anschließend zwischen zwei elektrisch isolierte Bereiche von FTO-Elektroden getropft und an der Luft getrocknet (Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen zu finden, Abbildungen S1–5). Um die Reaktion des K-PHI:PEDOT:PSS-Hybrid-Nanokomposits auf Licht zu überprüfen, wurde der Widerstand des Films im Dunkeln (R_D) und nach 10 s Lichteinstrahlung (R_L) gemessen. Folglich ist das Ansprechverhalten (δR) der K-PHI:PEDOT:PSS-Hybrid-Nanokomposite als die relative Widerstandsänderung unter Lichteinstrahlung (R_L) definiert. Bei den Messungen an Luft traten bei niedrigen K-PHI-Gehalten keine Widerstandsänderungen auf, jedoch wurde ein steiler Anstieg des Widerstands bei 36,5 Gew.-% (1 bar, Abbildung 2a) beobachtet. Eine Perkolationsschwelle von ca. 30 Gew.-% K-PHI stimmt gut mit den Ergebnissen der Kompositmodellierung aus einem Polymer und sphärischen ($d = 50$ nm) Au-Nanopartikeln überein.^[42,43]

Bezogen auf diese Arbeit begründen wir die Perkolationsschwelle wie folgt: Bei Konzentrationen von < 30 Gew.-% liegen die K-PHI-Nanopartikel als isolierte Inseln vor, die

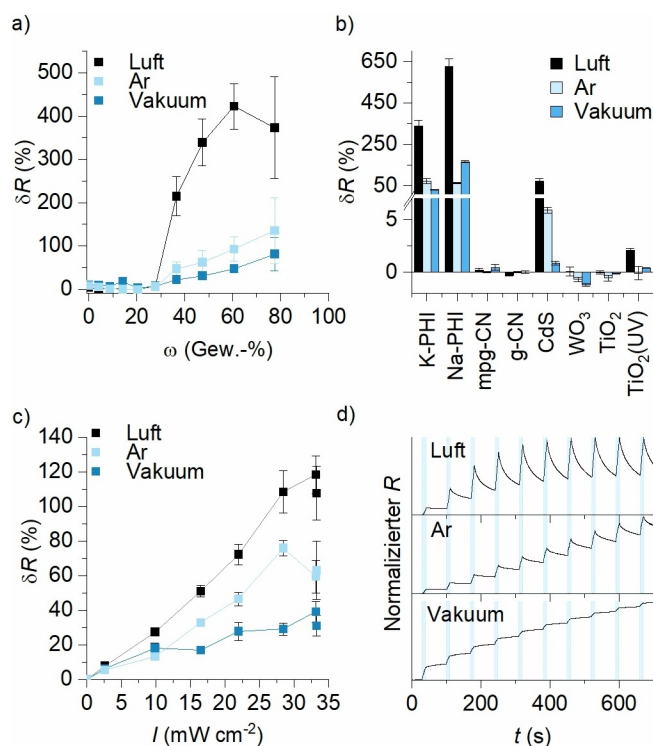


Abbildung 2. Screening von Halbleitern und Bedingungen. Fehlerbalken bezeichnen Mittelwert \pm SD (in der Regel wurden drei Geräte hergestellt). Lichtintensität 30 mWcm⁻² (461 nm). a) Ansprechverhalten des K-PHI:PEDOT:PSS-Hybridkomposits in Abhängigkeit des Gehalts an K-PHI-Nanopartikeln. b) Halbleiter-Screening. c) Ansprechverhalten des Komposits (28 Gew.-% K-PHI) in Abhängigkeit der Lichtintensität. d) Zeitabhängige Reaktion des Komposits (28 Gew.-% K-PHI) in Luft, Ar und Vakuum. Blaue Rechtecke zeigen die Zeiträume der Lichtbestrahlung an.

den Elektronenfluss nicht beeinflussen. Überschreitet jedoch der K-PHI-Gehalt den Schwellenwert von 30 Gew.-%, wird eine langreichweitige Ordnung der K-PHIs und damit eine Konnektivität zwischen ihnen realisiert. Bei einem K-PHI-Gehalt von ≥ 77.6 Gew.-% ergibt sich eine dichte, zufällige Packung (RCP; „random close packing“), die zu einem nichtleitenden Verbund führt. Höhere RCPs als bei idealen Kugeln (ca. 64 %) sind auf die uneinheitlichen Durchmesser (60–200 nm) der K-PHI-Partikel zurückzuführen.^[23]

Um das Ansprechverhalten des K-PHI:PEDOT:PSS-Nanokomposites abzulesen, stellen wir im Folgenden Daten mit einem K-PHI-Gehalt von 28 Gew.-% dar. Bemerkenswert ist, dass die Bestrahlung der hybriden Nanokomposite mit Licht im Vakuum (0.1 mbar) oder unter Ar (1 bar) deutlich schwächere Veränderungen hervorruft (Abbildung 2a).

Durch die Analyse eines kleinen Bereichs von Kohlenstoffnitrid-Materialien bestätigten wir, dass nur K-PHI und Na-PHI, die langlebige Radikale bilden können,^[21] signifikante Reaktionen von 354 % bzw. 635 % in Luft zeigten (Abbildung 2b). Wir entschieden uns, trotz des eher mäßigen Ansprechverhaltens, für K-PHI, aufgrund des kleineren Durchmessers und der damit verbundenen besseren Dispergierbarkeit, zur Herstellung homogenerer Schichten.

Unter den anorganischen Halbleitern gab CdS unter Lichtbestrahlung eine beachtliche Resonanz von 73 ± 11 % in Luft. Dahingegen zeigte TiO₂ unter Blaulichtbestrahlung überhaupt keine Reaktion, aber eine schwache Reaktion unter 365 nm Bestrahlung: 2 ± 0.2 % in Luft. Die signifikant besseren Reaktionen der Komposite auf Basis von K-PHI und Na-PHI im Vergleich zu CdS und TiO₂ deuten auf eine bessere Wechselwirkung der Kohlenstoffnitridmaterialien mit PEDOT hin, vermutlich aufgrund der π -konjugierten Strukturen, die sowohl in den Kohlenstoffnitriden als auch im leitfähigen Polymer vorhanden sind.

Die Abhängigkeit der Reaktion des K-PHI:PEDOT:PSS-Nanokomposits von der Lichtintensität ist unabhängig von der Umgebung (Luft, Ar oder Vakuum) nahezu linear (Abbildung 2c). Bereits unter schwachem Licht von 2.6 mW cm^{-2} bei 461 nm haben wir eine 8 %ige Reaktion aufgezeichnet. Einige Beispiele des normalisierten Widerstands gegen Zeit in Luft im Wechsel von Dunkel- (60 s) und Lichtzyklen (10 s) sind in Abbildung 2d zusammengefasst.

Die Datenanalyse zeigt, dass das Nanokomposit eine steile, fast lineare Widerstandsänderung unter Lichtbestrahlung zeigt, gefolgt von einer langsamen Erholung im Dunkeln. Letzteres wird am besten durch eine monoexponentielle Anpassungsfunktion beschrieben ($R^2 = 0.997$, Abbildung S6,7). Daher ist die Bildung von $(\text{K-PHI})^{\cdot-}$ im Lichtzyklus viel schneller als sein Quenchen mit O₂ im Dunkelzyklus.^[44] Das Quenchen ist eine Reaktion erster Ordnung mit einer deutlichen Konzentrationsabhängigkeit (siehe unten). Zeitabhängige Experimente unter Argon zeigten einen steilen Anstieg des elektrischen Widerstands im Lichtzyklus, gefolgt von einer nur teilweisen Erholung im Dunkelzyklus aufgrund der Spurenmenge an O₂ (Abbildung 2d). Im Vakuum mit einer maximalen Konzentration an Rest-O₂ von ≤ 20 ppm ist die Regeneration der Leitfähigkeit im Dunkelzyklus vernachlässigbar.

Als nächstes untersuchten wir den Einfluss der O₂-Konzentration im Trägergas auf die Kinetik der Wechselwirkungen von K-PHI mit PEDOT:PSS durch „Umkehrung des Messschemas“ unter konstanter Lichtbeleuchtung unter Verwendung strukturierter FTO-Elektroden. K-PHI:PEDOT:PSS-Filme wurden auf FTO-Elektroden mittels Sprühbeschichtung abgeschieden (siehe Abbildungen 3a–d, S11–23 und unterstützende Informationen für Details). Während der gesamten Experimente blieb die Temperatur konstant bei 22 ± 1 °C. Die Abhängigkeit von R gegen die Zeit ist komplex. Die Gesamtbasislinie wurde durch eine monoexponentielle Abklingfunktion mit einer Halbwertszeit von $\tau_1 1.2 \times 10^4$ s angepasst, was auf eine graduelle p-Dotierung von PEDOT schließen lässt (Abbildung 3e).

Jeder der Datensätze von bis zu 30 Zyklen unter definierter O₂-Konzentration wurde mit einer monoexponentiellen Fit-Funktion angepasst, um eine Halbwertszeit τ_2 zu erhalten. Unter O₂-freien Bedingungen beträgt der Wert $(1.7 \pm 1.1) \times 10^3$ s (Abbildung 3h). In Gegenwart von O₂ (2–100 Vol.-%) ist die Halbwertszeit kürzer (200–400 s) und hängt schwach von der O₂-Konzentration ab.

Schließlich wurde jeder der 540 Zyklen des R-Aufbaus bei Bestrahlung mit Licht sowie der R-Abnahme im Dunkeln mit monoexponentiellen Anpassungsfunktionen angepasst (Abbildung 3i). Die Halbwertszeit (τ_3) beider Prozesse hängt linear von $\sqrt[3]{C}$ ab (Abbildung 3j). Diese Abhängigkeit ist jedoch beim Dunkelzyklus mit einer Steigung von 36 s [Vol.-%]³ stärker ausgeprägt als beim Lichtzyklus mit einer Steigung von 4 s [Vol.-%]³. Kurz gesagt: obwohl mehrere Prozesse in den Nanokompositen ablaufen, unterscheiden sie sich in ihren charakteristischen Lebensdauern um eine Größenordnung. Dabei wird der schnellste Prozess durch die Bestrahlung mit Licht ausgelöst. Obgleich sowohl die Morphologie als auch die Präparation die Leitfähigkeit des Films beeinflussen,^[45] bestätigen unsere Daten, dass die hybriden Nanokomposite unabhängig von der Präparationstechnik des Films die gleiche Reaktion auf einen externen Stimulus hervorrufen.

Spektroskopische Untersuchungen

Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR)

Um Einblicke in den Mechanismus der Modulation der Filmleitfähigkeit durch Licht und O₂ zu erhalten, führten wir ESR-spektroskopische Messungen bei variabler Temperatur von K-PHI, PEDOT:PSS und K-PHI:PEDOT:PSS im festen Zustand durch (Abbildungen S24–29).^[46] Die ESR-Signale von PEDOT:PSS sowie von K-PHI:PEDOT:PSS werden gut durch zwei Lorentzsche Ableitungen mit g-Faktoren von 2.003 angepasst, was das Vorhandensein von lokalisierten Polaronen (der Schmalkomponente) und delokalisierten Polaronen (der Breitkomponente) in PEDOT:PSS impliziert (Abbildung 4a).^[47] Polaronen werden im Folgenden mit $(\text{PEDOT})^{\cdot+}$ bezeichnet. Die Untersuchung der Materialien mittels ESR-Spektroskopie bei Raumtemperatur und unter Bestrahlung mit Licht (Abbildung 4b, S30–34) ergab, dass K-PHIs einen deutlichen Einfluss auf die Ladungsträgerbe-

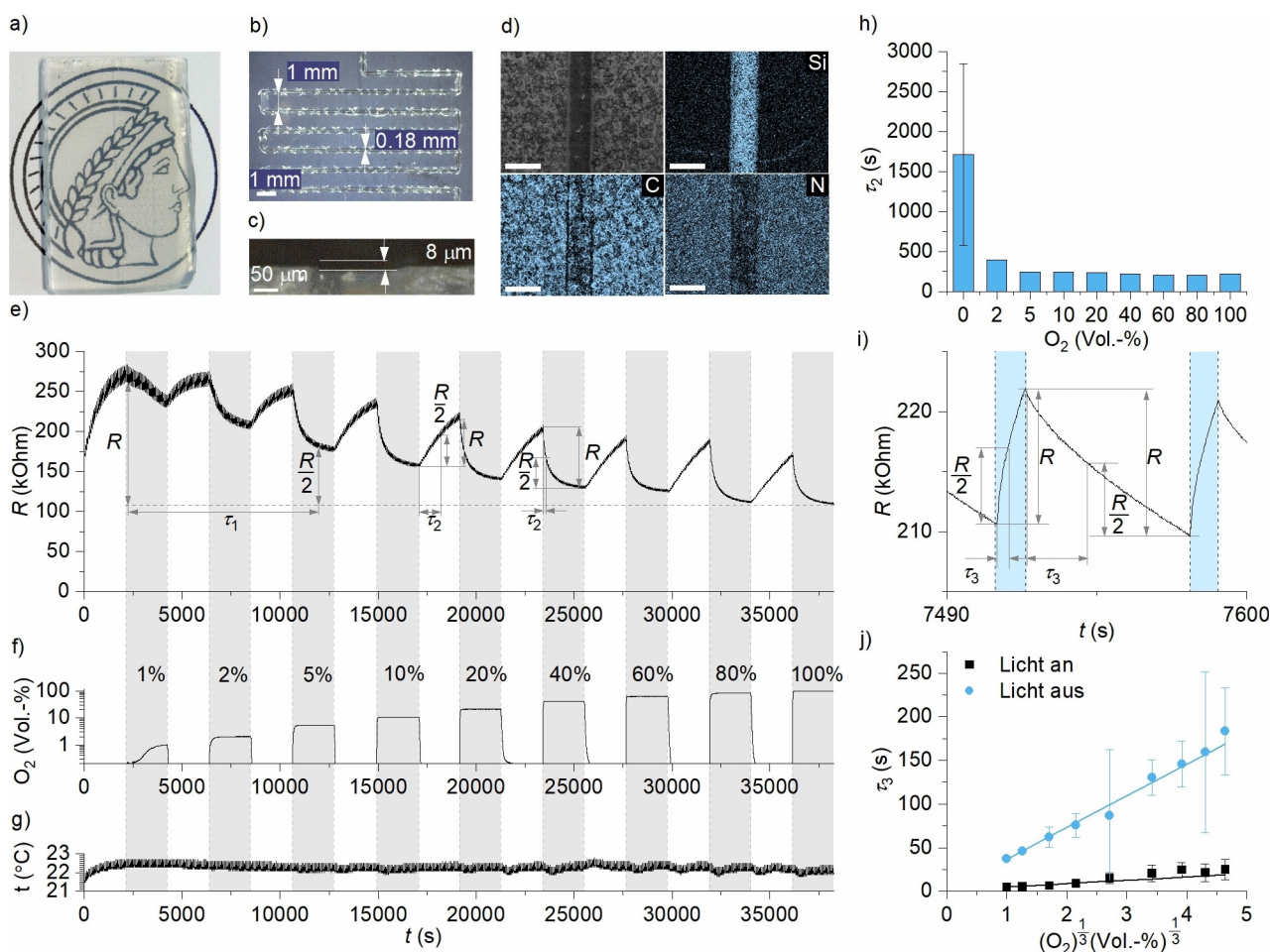


Abbildung 3. Tests von K-PHI:PEDOT:PSS-Film an strukturierter FTO-Elektrode. a) Durch Sprühbeschichtung an einer strukturierter Elektrode abgeschiedener Film. b, c) Optische Mikroskopbilder der Vorrichtung. d) SEM und Si, C und N EDX-Mapping. e) Zeitabhängiger elektrischer Widerstand (R) des K-PHI:PEDOT:PSS-Films. Abgeleitete Halbwertszeitwerte τ_1 und τ_2 (länger in O_2 -freier Umgebung und kürzer in Anwesenheit von O_2) werden dargestellt. Graue Rechtecke zeigen die Zeitspanne an, in der die Elektrode O_2 ausgesetzt war. f) Zeitabhängige O_2 -Konzentration in der Kammer (semi-logarithmische Skala). g) Gastemperatur in der Kammer. h) Halbwertszeit der Widerstandsänderung des Verbundes bei unterschiedlicher O_2 -Konzentration. Für die O_2 -freie Umgebung sind Mittelwert und Standardabweichung ($n=9$) angegeben. i) Erklärung der Halbwertszeit τ_3 , Parameter τ_3 ist unter Lichtbestrahlung kürzer und im Dunkeln länger. Blaue Rechtecke zeigen die Zeiträume der Lichtbestrahlung an. j) Die Halbwertszeit τ_3 gegen $\sqrt[3]{C}$ zeigt eine lineare Abhängigkeit. Die Datenpunkte stellen Mittelwert und Standardabweichung dar ($n=30$).

weglichkeit in PEDOT:PSS haben. Einerseits führt die Bestrahlung der PEDOT-basierten Materialien mit Licht zu Umwandlung der um zwei Größenordnungen mobileren Bipolaronen $(PEDOT)^{2+}$ in $(PEDOT)^{+}$.^[48,49] Andererseits „katalysiert“ K-PHI unter Lichtbestrahlung die Umwandlung von $(PEDOT)^{2+}$ in $(PEDOT)^{+}$ im Vergleich zu nur PEDOT:PSS. Zum Beispiel steigt die Konzentration der Polaronen für K-PHI:PEDOT:PSS um ca. das Dreifache, während sie für PEDOT:PSS um nur ca. 5% steigt (Abbildung S32). Die Untersuchung der Kinetik des Polaronzerfalls zeigt dessen Reversibilität (Abbildung S32).^[50] Insgesamt erklären wir die Abnahme der Leitfähigkeit von PEDOT:PSS durch eine geringere $(PEDOT)^{+}$ Mobilität in Gegenwart von K-PHI, ausgelöst durch Lichtbestrahlung.

Um die Laufzeit der entsprechenden Schritte in diesem photokatalytischen Prozess zu bestimmen und sie mit τ_2 und τ_3 aus elektrischen Messungen zu korrelieren, führten wir spektroskopische Untersuchungen mit Absorptions- und

Emissions-Steady-State- und zeitaufgelösten Techniken durch.

Stationäre Absorption

Die K-PHI-Filme zeigen intensive Absorptionen unterhalb von 460 nm, die in den nahen IR-Bereich (nIR) des optischen Spektrums übergehen, was niedrigerenergetischen Intradbandübergängen entspricht (Abbildung S35). Für $(K-PHI)^{-}$, finden wir Absorptionen unterhalb von 460 nm, die den des K-PHI-Grundzustands ähnlich sind, und ein Maximum bei etwa 660 nm, gefolgt von breiten Absorptionen zwischen 750 nm und dem nIR-Bereich (Abbildung 4c, S36).^[21] Für PEDOT:PSS ist eine breite Absorption geringer Intensität bei etwa 850 nm erkennbar, die üblicherweise $(PEDOT)^{+}$ zugeordnet wird, und eine viel breitere und intensivere Absorption >1400 nm, die auf $(PEDOT)^{2+}$ zu-

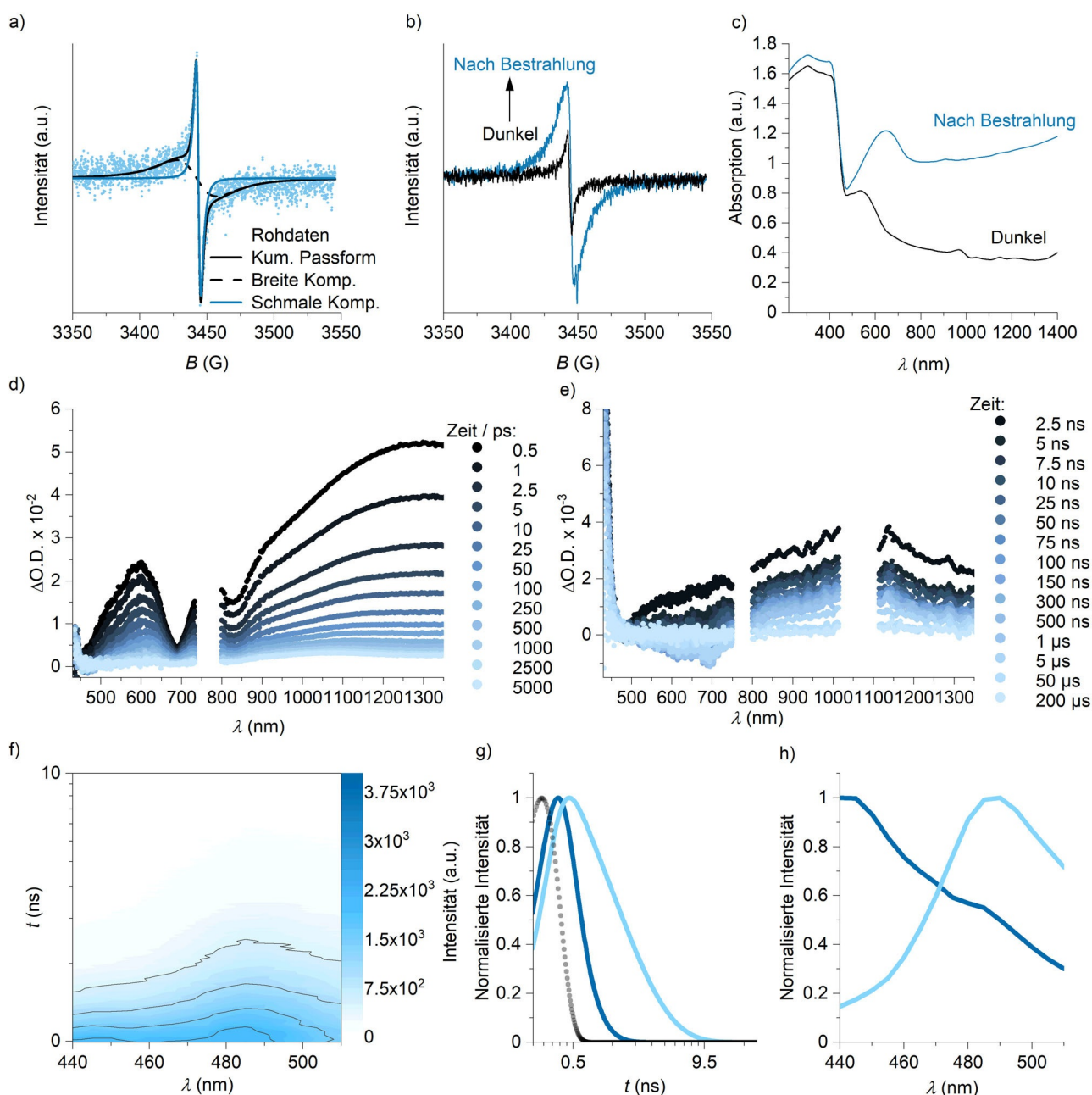


Abbildung 4. Spektroskopische Untersuchungen. a) ESR Spektrum von K-PHI:PEDOT:PSS aufgenommen bei 300 K. Schmal- und Breitkomponente und kumulativer Fit sind dargestellt. b) ESR Spektrum von K-PHI:PEDOT:PSS aufgenommen im Dunkeln, unmittelbar nach Bestrahlung mit Licht und nach Relaxation für eine bestimmte Zeit im Dunkeln. c) DRUV-vis-Absorptionsspektren von K-PHI⁻ als Suspension in Benzylamin und Referenz K-PHI. d) Transienten-Absorptionsspektren von K-PHI:PEDOT:PSS-Film auf Glasobjektträger, aufgenommen im ps-ns-Bereich. e) TAS von K-PHI:PEDOT:PSS-Film auf Glasobjektträger, aufgenommen im ns-μs-Bereich, $\lambda_{\text{exc}} = 387$ nm. f) Plot von Zeit vs. Photolumineszenz-Wellenlänge. g) Dekonvolution der TRES-Daten mit GloTarAn (globale Analyse) mit zwei Spezies, ihrer individuellen Zeitentwicklung und modellierter Instrumentenantwortfunktion (IRF). h) Dekonvolution der TRES-Daten der zwei Spezies, die für die globale Analyse betrachtet werden. Dekonvolvierte Spektren von Spezies 1 sind in dunkelblau, Spezies 2 in hellblau und die IRF als Blockpunkte dargestellt.

rückzuführen ist (Abbildung S35).^[51] Die Zugabe von K-PHIs zu PEDOT:PSS führt zu einer teilweisen Deintensivierung des (PEDOT)²⁺-Fingerprints und zu einer Intensivierung des (PEDOT)⁺ (Abbildung S35).^[51]

Transienten-Absorptionsspektroskopie

Um Einblicke in die Interaktionen von K-PHI mit PEDOT:PSS bei Lichtbestrahlung zu erhalten, verglichen wir, mittels Transienten-Absorptionsspektroskopie (TAS) mit zeitlicher Auflösung im Sub-Pikosekunden- und Nanosekundenbereich, reine Filme von K-PHI (Abbildung S37) und

PEDOT:PSS (Abbildung S38) mit denen von K-PHI:PEDOT:PSS (Abbildung 4 d,e).^[52] Unmittelbar nach der Photoanregung des K-PHI:PEDOT:PSS-Nanokomposits bei 387 nm entwickelt sich bei etwa 440 nm Grundzustandsausbleichen (GSB) zusammen mit Absorption eines angeregten Zustandes (ESA) bei 600, 760 und > 900 nm. Ein virtuelles Minimum bei 690 nm ist aufgrund der Überlappung von (K-PHI)⁻ GSB und ESA ebenfalls erkennbar (Abbildung 4d). Im Gegensatz zu unbehandeltem K-PHI maximiert sich die ESA bei > 900 nm bei etwa 1300 nm, was mit dem (PEDOT)²⁺ Fingerprints aus den Referenzmessungen mit PEDOT:PSS übereinstimmt (Abbildung S35,38). Innerhalb von 2 ns geht diese positive differentielle Absorption in ein breites und langlebiges Maximum bei 1050 nm über, welches jedoch über die Zeitauflösung des Instrumentes hinaus lebt. Ähnlich wie bei den Kontrollexperimenten mit K-PHI (Abbildung S37) konnten wir feststellen, dass eine Rotverschiebung des Maximums bei 600 nm innerhalb der ersten Nanosekunden auf 615 nm erfolgt. Zeitgleich erfolgt die Bildung einer langlebigen Signatur bei 440 nm. Experimente auf der μ s-Zeitskala zeigen, dass sich die ESA im Bereich von 500 bis 750 nm schnell in eine 700 nm GSB umwandelt. Tatsächlich erinnert dies stark an die GSB, die in Referenzversuchen mit PEDOT:PSS gefunden wurde (Abbildung S38). Daher ordnen wir das negative Signal der Abwanderung des neutralen Zustands innerhalb der PEDOT-Ketten zu. Die anfänglich, kurzlebige ESA bei 1300 nm wird einer Kombination von ESA aus K-PHI und (PEDOT)²⁺ zugeordnet, während die langlebige ESA bei 1050 nm der (PEDOT)⁺-Spezies zugeordnet wird. Alle unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei Photoanregung die Elektronen von (PEDOT)⁰ auf K-PHI übertragen werden, was zur Bildung des Radikal-Ionenpaares (PEDOT)⁺(K-PHI)⁻ führt. Mit anderen Worten, bei Photoanregung oxidiert K-PHI PEDOT. Der Rückelektrotransfer, der zur Rückgewinnung von K-PHI und (PEDOT)⁰ führen sollte, wird aufgrund der Stabilität des gebildeten Paares unterdrückt.^[53]

Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie

Das stationäre Photolumineszenz (PL)-Spektrum von K-PHI:PEDOT:PSS setzt sich aus den Peaks der einzelnen Materialien zusammen, während die Intensität im Vergleich zu K-PHI um das Zweifache niedriger ist, was darauf hindeutet, dass die strahlende Rekombination von Exzitonen aufgrund der Bildung des Radikal-Ionenpaares (PEDOT)⁺(K-PHI)⁻ unterdrückt wird (Abbildung S39). Um die Abnahme der stationären Photolumineszenz-Intensität zu ergänzen, untersuchten wir die strahlende Rekombination von Exzitonen durch zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie (TRES) bei 365 nm Photoanregung, indem wir die PL zwischen 440 und 530 nm detektierten (Abbildung 4 f-h). Es wurden zwei strahlende Spezies mit PL-Maxima bei 440 und 490 nm im Falle von K-PHI (Abbildung S40) und K-PHI:PEDOT:PSS (Abbildung 4h) gefunden. Für K-PHI zerfallen diese mit Lebensdauern von 0.4 und 2.5 ns (Abbildung 4g), während für K-PHI:PEDOT:PSS letztere leicht auf 2.0 ns verkürzt ist (Abbildung S40b), was das Quenchen der strah-

lenden Rekombination von Exzitonen aufgrund der Bildung von stabilen (PEDOT)⁺(K-PHI)⁻ Radikalionenpaaren bestätigt, wie bereits durch Steady-State-Experimente aufgezeigt. Mechanismus

Basierend auf unsere spektroskopischen Daten schlagen wir den folgenden photokatalytischen Mechanismus vor, der die Modulation der elektrischen Leitfähigkeit von PEDOT:PSS in Gegenwart von K-PHI, ausgelöst durch Licht, erklärt (Abbildung 5). Im ersten Schritt löst die Bestrahlung von PEDOT:PSS mit blauem Licht einen 1 ps dauernden Elektronentransfer vom neutralen Zustand (PEDOT) zu (PEDOT)⁺ aus, wodurch zwei (PEDOT)⁺ entstehen. In Abwesenheit von K-PHI-Nanopartikeln erfolgt die Wiedererlangung des Grundzustands innerhalb von 50 μ s. Gleichzeitig führt die Absorption von blauen Photonen durch K-PHI zur Bildung des K-PHI angeregten Zustands (K-PHI)*. Unter Berücksichtigung der positiveren Position des Valenzbandes in K-PHI, +2.5 V vs. NHE,^[15] im Vergleich zu

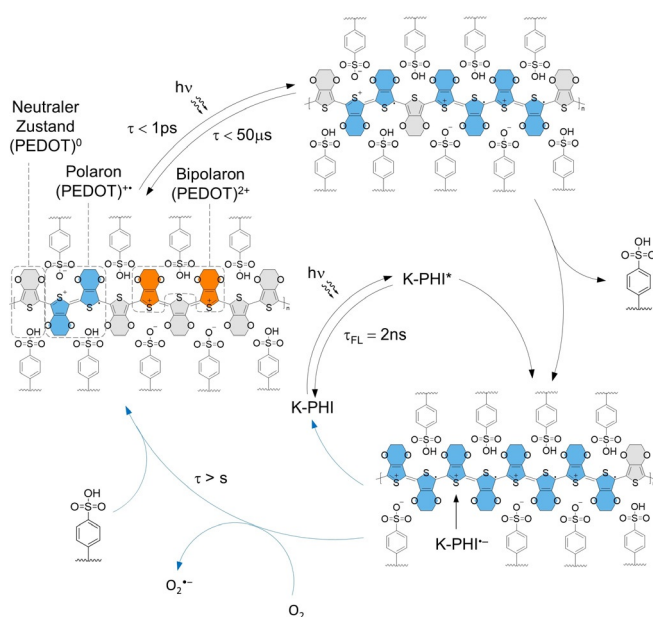


Abbildung 5. Der photokatalytische Mechanismus. Dargestellt sind die entsprechenden Lebenszeiten dieser Prozesse, die aus der spektroskopischen Analyse abgeleitet wurden. Der Farbcode für die Fragmente von PEDOT:PSS ist: grau – (PEDOT)⁰, blau – (PEDOT)⁺, orange – (PEDOT)²⁺.

(PEDOT)⁰, +0.92 V,^[54] führt die reduktive Löschung von K-PHI* zur Bildung von (K-PHI)⁻ und erhöht den Bestand an (PEDOT)⁺. Nach der Bildung werden die negativen Ladungen des (K-PHI)⁻-Nanopartikels durch positiv geladene (PEDOT)⁺ kompensiert, um so zusammen ein stabiles Radikal-Ionenpaar zu bilden.^[55] Die Stabilität von (PEDOT)⁺(K-PHI)⁻ unter anaeroben Bedingungen wird mit den folgenden Bedingungen begründet. Die Anhäufung von Elektronen in K-PHI-Nanopartikeln verschiebt das Zeta-Potenzial zu negativeren Werten (Abbildung S41a). Aufgrund der elektrostatischen Anziehung interagiert (K-PHI)⁻ stärker mit PEDOT als mit PSS (Tabelle S4). In Abbildung 5 ist dieser Prozess schematisch als Substitution eines Benzolsul-

fonsäureanteils mit (K-PHI)⁻ dargestellt. Obwohl die PSS-Matrix eine wesentliche Rolle beim Elektronentransport spielt,^[56] „bindet“ (K-PHI)⁻ sowohl (PEDOT)⁺ als auch (PEDOT)²⁺ stark und verringert letztendlich deren Mobilität. Wichtig ist, dass die Leitfähigkeit von PEDOT-basierten Materialien von der Struktur des Polyelektrolyten abhängt und im Allgemeinen bei Polystyrolderivaten am höchsten ist.^[57,58] Bei der Verwendung verschiedener Polyelektrolyte haben Hadziioannou und Cloutet gezeigt, dass die Leitfähigkeit des PEDOT:Polyelektrolyten mit dem Säuregrad des Polyelektrolyten zunimmt.^[59] Unter diesem Gesichtspunkt wird erwartet, dass die in situ Teilsubstitution des sauren PSS mit basischem (K-PHI)⁻,^[60] die Leitfähigkeit des Hybridkomposits verringert. Vertiefende Analysen mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) und Messungen des Oberflächen-Zeta-Potentials wurden durchgeführt. Sie legen nahe, dass die ionische Struktur von K-PHI aufgrund des negativ geladenen polymeren Gerüsts und der Kalium-Gegenionen entscheidend ist. Sie ermöglicht die Bindung an PEDOT:PSS, wobei der Prozess als Ionenaustauschreaktion angesehen werden kann (Abbildungen S41b–d).

Das Unterbrechen der Lichtbestrahlung und die Exposition gegenüber O₂ löscht (K-PHI)⁻ und ermöglicht die Wiedergewinnung der Leitfähigkeit im Hybrid-Nanokomposit. Das Quenchen von (K-PHI)⁻ erfolgt auf einer Zeitskala von mehr als Sekunden ($\tau > s$), was im Vergleich zur Bildung von (K-PHI)⁻ viel langsamer ist, wie durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen, ESR, TAS und frühere Befunde bestätigt wurde.^[44,14,15] Wechselwirkungen mit O₂ über Elektronentransfer und anschließende Bildung von Superoxidradikalen wurden in zahlreichen photokatalytischen Reaktionen mit Kohlenstoffnitriden vorgeschlagen,^[19] ein Energietransfer mit Bildung von Singulett-Sauerstoff ist eine weitere Alternative.^[61,62]

Die elektrochemische p-Dotierung von Materialien auf Polythiophen-Basis wird typischerweise bei Potentialen um +1 V durchgeführt.^[63,64] Potentiale höher als +1.4 V können zu einer Überoxidation des Polymers führen, die allerdings reversibel ist.^[65,66] Wir haben festgestellt, dass das hybride Kompositmaterial seine Reaktionsfähigkeit auf externe Stimuli für mehrere hundert Zyklen beibehält (Abbildung 3e). Daher dient PEDOT in dieser Arbeit als redoxaktives Material, das an einem (quasi)reversiblen Elektronentransfer teilnimmt.

Schlussfolgerung

Hybrid-Nanomaterialien, die aus K-PHI-Nanopartikeln und der leitfähigen PEDOT:PSS-Matrix bestehen, wurden durch ein einfaches Verfahren hergestellt. Die elektrische Leitfähigkeit von K-PHI:PEDOT:PSS zeigt eine Reaktion auf Lichtbestrahlung bei einem K-PHI-Gehalt von ca. 30 Gew.-%, was durch die Bildung von langreichweitigen Verbindungskanälen zwischen (K-PHI)⁻-Spezies bei der Photoladung erklärt wird. Insgesamt korreliert die elektrische Leitfähigkeit gut mit den Ergebnissen der ESR-, Steady-State- und Transienten-Absorptionsspektroskopie. Die Ergebnisse deuten stark darauf hin, dass die Prozesse in dem

hybriden Nanokomposit, die durch Licht ausgelöst wurden, am besten durch das beschrieben werden, was üblicherweise in der organischen Photoredoxkatalyse verwendet wird. Genauer gesagt, der K-PHI-angeregte Zustand unterliegt einem reduktiven Quenchen durch PEDOT, um (K-PHI)⁻ und p-Dotierung von PEDOT zu ermöglichen. Wichtig ist, dass die Ansammlung von Elektronen in der Nähe des Leitungsbandes mehrere Effekte hat. Es erhöht das Zeta-Potential von K-PHI-Nanopartikeln, erleichtert die Lokalisierung von (PEDOT)⁺, verringert die Mobilität und senkt die elektrische Leitfähigkeit. Im Photokatalysator-Umlegeschritt wird (K-PHI)⁻ reoxidiert, wenn das hybride Nanokomposit einem Elektronenakzeptor, wie z.B. O₂, ausgesetzt wird. Infolgedessen wird die (PEDOT)⁺ Mobilität in PEDOT:PSS schrittweise wiederhergestellt und die elektrische Leitfähigkeit wird wieder aufgebaut.

Danksagung

A.S., Y.M. und M.A. danken der Max-Planck-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung. Die Autoren bedanken sich bei den folgenden Personen für ihren Beitrag zum Projekt: Dr. Volker Strauss (Herstellung von gemusterten FTO-Elektroden), Klaus Bienert (Entwicklung von Hardware und Lab-View-basierter Software für Datenerfassung und -protokollierung), Cliff Janiszewski (Herstellung der Glaskammer), Irina Berndt (AFM-Messungen), und Katharina ten Brummelhuis (ESR-Messungen bei variabler Temperatur). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

A patent WO/2019/081036 has been filed by Max Planck Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. in which A.S. and M.A. are listed as co-authors.

Stichwörter: Halbleiter · Kohlenstoffnitrid · Langlebige Radikale · Leitfähige Polymere

- [1] A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1534–1539.
- [2] M. Marszewski, S. Cao, J. Yu, M. Jaroniec, *Mater. Horiz.* **2015**, 2, 261–278.
- [3] F. Ding, D. Yang, Z. Tong, Y. Nan, Y. Wang, X. Zou, Z. Jiang, *Environ. Sci. Nano* **2017**, 4, 1455–1469.
- [4] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69–96.
- [5] I. Ghosh, J. Khamrai, A. Savateev, N. Shlapakov, M. Antonietti, B. König, *Science* **2019**, 365, 360–366.
- [6] P. Riente, T. Noël, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 5186–5232.
- [7] H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 812–847; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 842–879.
- [8] D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie, L. Spanhel, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 709–711.
- [9] H. H. Mohamed, C. B. Mendive, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 2139–2147.
- [10] Y. Choi, M. S. Koo, A. D. Bokare, D.-h. Kim, D. W. Bahnemann, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* **2017**, 51, 3973–3981.

- [11] A. Takai, P. V. Kamat, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7369–7376.
- [12] A. Wood, M. Giersig, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8810–8815.
- [13] A. M. Schimpf, S. T. Ochsenein, R. Buonsanti, D. J. Milliron, D. R. Gamelin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9352–9354.
- [14] V. W.-h. Lau, D. Klose, H. Kasap, F. Podjaski, M.-C. Pignié, E. Reisner, G. Jeschke, B. V. Lotsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 510–514; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 525–529.
- [15] A. Savateev, B. Kurpil, A. Mishchenko, G. Zhang, M. Antonietti, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3584–3591.
- [16] H. Schlöberg, J. Kröger, G. Savasci, M. W. Terban, S. Bette, I. Moudrakovski, V. Duppel, F. Podjaski, R. Siegel, J. Senker, R. E. Dinnebier, C. Ochsenein, B. V. Lotsch, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 7478–7486.
- [17] W. K. Liu, K. M. Whitaker, A. L. Smith, K. R. Kittilstved, B. H. Robinson, D. R. Gamelin, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 186804.
- [18] J. N. Schrauben, R. Hayoun, C. N. Valdez, M. Braten, L. Fridley, J. M. Mayer, *Science* **2012**, *336*, 1298–1301.
- [19] H. Ou, C. Tang, X. Chen, M. Zhou, X. Wang, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2949–2955.
- [20] Z. Zeng, X. Quan, H. Yu, S. Chen, Y. Zhang, H. Zhao, S. Zhang, *Appl. Catal. B* **2018**, *236*, 99–106.
- [21] Y. Markushyna, P. Lamagni, C. Teutloff, J. Catalano, N. Lock, G. Zhang, M. Antonietti, A. Savateev, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 24771–24775.
- [22] B. Kurpil, Y. Markushyna, A. Savateev, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1531–1538.
- [23] S. Mazzanti, B. Kurpil, B. Pieber, M. Antonietti, A. Savateev, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1387.
- [24] B. Kurpil, K. Otte, A. Mishchenko, P. Lamagni, W. Lipiński, N. Lock, M. Antonietti, A. Savateev, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 945.
- [25] Y. Markushyna, A. Völkel, A. Savateev, M. Antonietti, S. Filonenko, *J. Catal.* **2019**, *380*, 186–194.
- [26] S. Gisbertz, B. Pieber, *ChemPhotoChem* **2020**, *4*, 456–475.
- [27] H. Wang, H. Wang, Z. Wang, L. Tang, G. Zeng, P. Xu, M. Chen, T. Xiong, C. Zhou, X. Li, D. Huang, Y. Zhu, Z. Wang, J. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 4135–4165.
- [28] Y. Markushyna, C. A. Smith, A. Savateev, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1294–1309.
- [29] M. F. Kuehnle, E. Reisner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3290–3296; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3346–3353.
- [30] C. M. Pichler, T. Uekert, E. Reisner, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 5743–5746.
- [31] T. Uekert, F. Dorchies, C. M. Pichler, E. Reisner, *Green Chem.* **2020**, *22*, 3262–3271.
- [32] D. S. Achilleos, W. Yang, H. Kasap, A. Savateev, Y. Markushyna, J. R. Durrant, E. Reisner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18184–18188; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 18341–18345.
- [33] T. Uekert, H. Kasap, E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15201–15210.
- [34] U. Lange, N. V. Roznyatovskaya, V. M. Mirsky, *Anal. Chim. Acta* **2008**, *614*, 1–26.
- [35] Y. Wang, A. Liu, Y. Han, T. Li, *Polym. Int.* **2020**, *69*, 7–17.
- [36] Z. Ma, W. Shi, K. Yan, L. Pan, G. Yu, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6232–6244.
- [37] L. V. Kayser, D. J. Lipomi, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1806133.
- [38] R. M. Miriani, M. R. Abidian, D. R. Kipke, in *2008 30th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society*, **2008**, S. 1841–1844.
- [39] H. Yuk, B. Lu, S. Lin, K. Qu, J. Xu, J. Luo, X. Zhao, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1604.
- [40] J. Ouyang, *Displays* **2013**, *34*, 423–436.
- [41] I. Gualandi, M. Marzocchi, E. Scavetta, M. Calienni, A. Bonfiglioglio, B. Fraboni, *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 6753–6762.
- [42] G. Wang, C. Wang, C. Tang, F. Zhang, T. Sun, X. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 8614–8620.
- [43] F. Zhang, G. Wang, C. Wang, C. Tang, T. Sun, X. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *113*, 253105.
- [44] H. Kasap, C. A. Caputo, B. C. M. Martindale, R. Godin, V. W.-h. Lau, B. V. Lotsch, J. R. Durrant, E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9183–9192.
- [45] F. Zabihi, Y. Xie, S. Gao, M. Eslamian, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *338*, 163–177.
- [46] Die Position des Signals (G-Faktor), die Amplitude des Signals, die Signallinienbreite und die spezifische Konzentration der Polaronen wurden als quantitative Parameter zur Untersuchung des Mechanismus ausgewählt (Abbildung S28,29). Umfassende Datenanalyse und Diskussion finden Sie in den Hintergrundinformationen.
- [47] A. Zykwińska, W. Domagala, A. Czardybon, B. Pilawa, M. Lapkowski, *Chem. Phys.* **2003**, *292*, 31–45.
- [48] Y. Harima, T. Eguchi, K. Yamashita, K. Kojima, M. Shiotani, *Synth. Met.* **1999**, *105*, 121–128.
- [49] Y. Harima, Y. Kunugi, H. Tang, K. Yamashita, M. Shiotani, J. Ohshita, A. Kunai, *Synth. Met.* **2000**, *113*, 173–183.
- [50] Der Unterschied in den Zerfallslebensdauern, der aus Filmwiderstandsmessungen (Minuten) und EPR-Spektren (Stunden) erhalten wurde, liegt in der Probenvorbereitung. Die Kinetik von (K-PHI)-Quenchen durch O₂ ist in dünnen Filmen schneller (Abbildung S3e,i) und in festen Massen langsamer (Abbildung S32).
- [51] N. Massonnet, A. Carella, O. Jaudouin, P. Rannou, G. Laval, C. Celle, J.-P. Simonato, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1278–1283.
- [52] Eine umfassende Diskussion der mit K-PHI und PEDOT:PSS durchgeführten Experimente ist in den Hintergrundinformationen enthalten.
- [53] Unmittelbar nach dem Aussetzen des hellgrünen K-PHI: PEDOT: PSS-Hybridmaterials an den Pumplaser bildet sich ein dunkelgrüner Fleck. Innerhalb von ca. 5 Minuten verschwindet dieser Fleck und verwandelt sich wieder in die ursprüngliche hellgrüne Farbe. Dies kann mehrmals ohne Anzeichen einer Verschlechterung wiederholt werden. Diese Beobachtungen legen nahe, dass die Lebensdauer von (K-PHI)⁻ erhöht wird, wenn das Material in eine Polymermatrix eingekapselt wird, die (PEDOT)⁺ Gegenionen besitzt.
- [54] W.-Y. Chen, L.-L. Deng, S.-M. Dai, X. Wang, C.-B. Tian, X.-X. Zhan, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19353–19359.
- [55] J. Mattay, M. Vondenhof, in *Photoinduced Electron Transfer III* (Hrsg.: J. Mattay), Springer, Berlin, Heidelberg, **1991**, S. 219–255.
- [56] M. N. Gueye, A. Carella, J. Faure-Vincent, R. Demadrille, J.-P. Simonato, *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *108*, 100616.
- [57] A. I. Hofmann, W. T. T. Smaal, M. Mumtaz, D. Katsigiannopoulos, C. Brochon, F. Schütze, O. R. Hild, E. Cloutet, G. Hadziioannou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8506–8510; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8626–8630.
- [58] E. J. Ko, J. Hong, C. E. Park, D. K. Moon, *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 4384–4392.
- [59] A. I. Hofmann, D. Katsigiannopoulos, M. Mumtaz, I. Petsagkourakis, G. Pecastaings, G. Fleury, C. Schatz, E. Pavlopoulou, C. Brochon, G. Hadziioannou, E. Cloutet, *Macromolecules* **2017**, *50*, 1959–1969.
- [60] A. Savateev, S. Pronkin, M. G. Willinger, M. Antonietti, D. Dontsova, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1517–1522.
- [61] A. Savateev, N. V. Tarakina, V. Strauss, T. Hussain, K. ten Brummelhuis, J. M. Sánchez Vadillo, Y. Markushyna, S. Mazzanti, A. P. Tyutyunnik, R. Walczak, M. Oschatz, D. Guldi, A. Karton, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15061–15068; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 15172–15180.
- [62] H. Wang, S. Jiang, S. Chen, X. Zhang, W. Shao, X. Sun, Z. Zhao, Q. Zhang, Y. Luo, Y. Xie, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4087–4092.

- [63] A. Zykwinska, W. Domagala, B. Pilawa, M. Lapkowski, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1625–1633.
- [64] M. Łapkowski, A. Proń, *Synth. Met.* **2000**, *110*, 79–83.
- [65] A. Zykwinska, W. Domagala, A. Czardybon, B. Pilawa, M. Lapkowski, *J. Solid State Electrochem.* **2004**, *8*, 369–375.
- [66] D. Ofer, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4467–4468.

Manuskript erhalten: 26. Oktober 2020
Akzeptierte Fassung online: 1. Dezember 2020
Endgültige Fassung online: 26. Februar 2021