



Photoelektrochemie Hot Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23651–23655

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202108994

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202108994

Identifizierung von reaktiven Zentren und Oberflächenfallen in Chalkopyrit-Photokathoden

Yongpeng Liu, Maria Bouri, Liang Yao, Meng Xia, Mounir Mensi, Michael Grätzel, Kevin Sivula,* Ulrich Aschauer* und Néstor Guijarro*

Abstract: Das Sammeln von Informationen über die atomare Natur von reaktiven Zentren und Fallenzuständen ist der Schlüssel zur Feinabstimmung der Katalyse und zur Unterdrückung schädlicher Oberflächenpotentialverluste in photoelektrochemischen Technologien. Hier wurden spektroelektrochemische und rechnerische Methoden kombiniert, um eine Modellphotokathode aus der vielversprechenden Chalkopyrit-Familie zu untersuchen: $\text{CuIn}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{S}_2$. Es wurde festgestellt, dass Potentialverluste mit Fallen verbunden sind, die durch Oberflächen-Ga- und In-Leerstellen induziert werden, wohingegen Operando-Raman-Spektroskopie zeigte, dass Katalyse an Ga-, In- und S-Stellen stattfand. Diese Studie ermöglicht es, eine Brücke zwischen der Leistung des Chalkopyrits und seiner Oberflächenchemie zu schlagen, wobei die Vermeidung der Bildung von Ga- und In-Leerstellen entscheidend ist, um eine hohe Aktivität zu erzielen.

Das Verständnis der atomaren Natur reaktiver Zentren und Oberflächenfallen ist ein wichtiger Schritt zur Optimierung der chemischen Umwandlung an Halbleiter-Flüssigkeit-Grenzflächen.^[1–3] Die jüngste Entwicklung von Operando-Analysetools hat tiefe Einblicke in den Betrieb spezifischer Halbleiterelektroden für die solarbetriebene H_2 -Produktion durch Wasserspaltung ermöglicht.^[4–7] Jedes Material bringt jedoch eine einzigartige atomare und elektronische Struktur

mit sich, die die Entwicklung spezifischer Analysewerkzeuge und Interpretation erfordert. Eine besondere Herausforderung stellt die Materialklasse der Chalkopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{(S,Se)}_2$ dar. Diese Materialien gewinnen als potenzielle Photokathoden für die H_2 -Produktion in photoelektrochemischen (PEC-)Wasserspaltungszellen an Bedeutung.^[8–12]

Ihre Attraktivität beruht unter anderem auf ihren hervorragenden optoelektronischen Eigenschaften, ihrer Kompatibilität mit lösungsbasierten Herstellungsverfahren, ihrer marktreifen Photovoltaikleistung und ihren gut positionierten Energiebändern, um die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) auszulösen.^[13–15] Während typische Chalkopyrit-Photokathoden eine komplexe „Vergrabener Übergang“-Architektur verwenden,^[15,16] zeigte eine direkte Chalkopyrit/Elektrolyt-Grenzfläche kürzlich stundenstabile H_2 -bezogene Sättigungsphotoströme nahe der theoretischen Grenze, basierend auf ihrer Bandlücke.^[13,14]

Angesichts der mehratomigen Oberfläche von Chalkopyriten ist dies zwar vielversprechend, aber der Ursprung der Oberflächenreaktivität muss noch geklärt werden, und außerdem fehlt noch eine Erklärung für die geringeren Einschaltspannungen (V_{on}), die die reinen Chalkopyrite aufweisen.

Daher ist ein tieferes Verständnis der Prozesse, die V_{on} steuern, wie der Oberflächenrekombination und -katalyse, dringend erforderlich, um die Optimierung von reinen Chalkopyriten zu voranzutreiben. Zu diesem Zweck haben wir hier eine Reihe spektroelektrochemischer und rechnerischer Methoden eingesetzt, die neue Erkenntnisse über die atomare Natur der reaktiven Zentren und Fallenzustände auf der Oberfläche eines Modellchalkopyrits $\text{CuIn}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{S}_2$ (CIGS) liefern.

CIGS-Photokathoden wurden durch Schwefelung nanokristalliner Filme hergestellt, wie an anderer Stelle beschrieben.^[10] Eine vollständige Charakterisierung der Morphologie, Zusammensetzung und Kristallstruktur ist in Abbildungen S1–S3 dargestellt.

Das Linear-Sweep-Voltammogramm (LSV) des CIGS-Films wurde aufgezeichnet, um das PEC-Verhalten der H_2 -Produktion zu beurteilen (Abbildung 1 a). V_{on} ist bei ca. 0,1 V gegen die reversible Wasserstoffelektrode (RHE); ab hier steigt der Photostrom stetig bis auf 7 mA cm^{-2} bei $-0,4 \text{ V}$ gegen RHE. Es wurde beobachtet, dass der Photostrom über 150 Stunden im Dauerbetrieb stabil war (Abbildung S4) und sich kein Anzeichen einer Degradation zeigte, während die Faradaysche Effizienz von ca. 97 % (Abbildungen S5, S6) die H_2 -Produktion bestätigte und Korrosionsreaktionen ausschloss.

[*] Y. Liu, Dr. L. Yao, M. Xia, Dr. M. Mensi, Prof. M. Grätzel, Prof. K. Sivula, Dr. N. Guijarro
Institute of Chemical Sciences and Engineering
École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)
Station 6, Lausanne 1015 (Schweiz)
E-Mail: kevin.sivula@epfl.ch
nestor.guijarro@epfl.ch

Dr. M. Bouri, Prof. U. Aschauer
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)
E-Mail: ulrich.aschauer@dcb.unibe.ch

Dr. N. Guijarro
Aktuelle Adresse: Institute of Electrochemistry
Universidad de Alicante
Apartat 99, E-03080 Alicante (Spanien)

Hintergrundinformationen und Identifikationsnummern (ORCIDs) der Autoren sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202108994> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

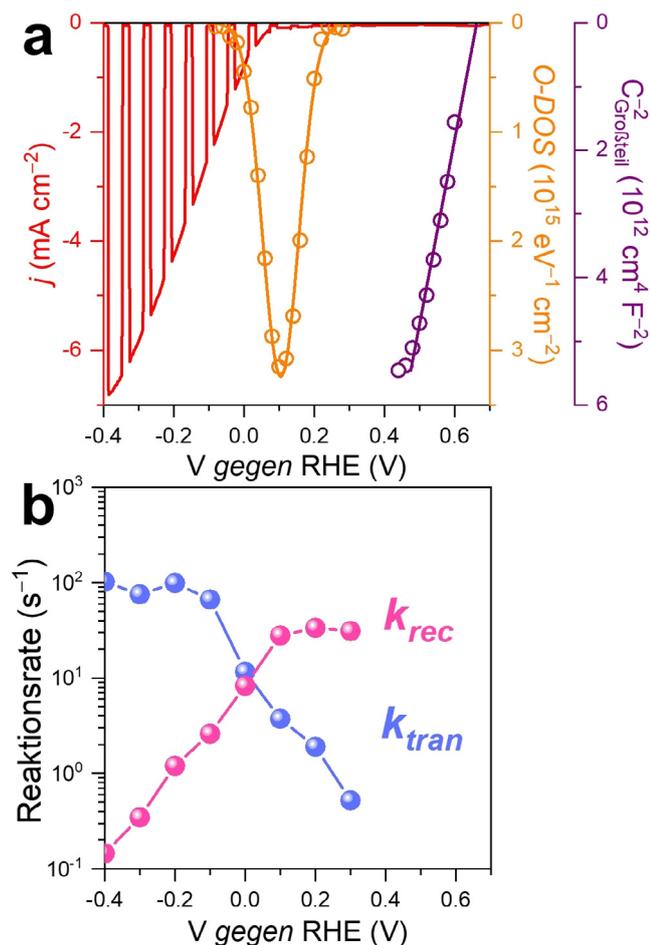


Abbildung 1. a) LSV einer CIGS-Photokathode, gemessen bei intermittierender simulierter 1-Sonnen-Bestrahlung-Bedingung in einer Pufferlösung mit einem pH-Wert von 6,1. Energetische Verteilung von Oberflächezustandsdichte, O-DOS, mit der entsprechenden Gaußschen Anpassung. Das M-S-Diagramm mit linearer Regression. b) Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für den Ladungstransfer k_{tran} und die Oberflächenrekombination k_{rec} als Funktion der angelegten Spannung.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wurde verwendet, um die elektronische Grenzflächenstruktur im Betrieb zu untersuchen. Das Mott-Schottky(M-S)-Diagramm (Abbildung 1a) zeigte, dass das Flachbandpotential (V_{fb}) bei 0,65 V gegen RHE lag, d. h. 550 mV positiver als V_{on} . Dieser späte Beginn könnte entweder durch Fermi-Niveau-Pinning (FNP) oder ein großes Überpotential der Reaktion erklärt werden. Die Analyse unter Beleuchtung ermöglichte die Extraktion der Dichte der Oberflächezustände, O-DOS, ein Proxy für die an der Grenzfläche während des Betriebs akkumulierte Ladung, die beim Einsetzen des Photostroms auftrat (Abbildung 1a). Diese elektronische Signatur wurde zwar für HER-Photokathoden zuvor nicht beschrieben, wurde jedoch häufig in Photoanoden unter Wasseroxidationsbedingungen nachgewiesen und als Anreicherung von intermediären Spezies an der Grenzfläche während der katalytischen Reaktion interpretiert.^[17–20] Es ist plausibel, dass diese Oberflächenladung mit der Adsorption von atomarem

Wasserstoff verknüpft ist, die der Wasserstoffentwicklung vorausgeht.

Um den Ursprung des Spannungseingpasses zu finden, entkoppeln wir die Oberflächenrekombination und die Reaktionsdynamik an der CIGS/Elektrolyt-Grenzfläche mittels intensitätsmodulierter Photostromspektroskopie (IMPS).^[21] Abbildung 1b zeigt die Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den Ladungstransfer (k_{tran}) und die Oberflächenrekombination (k_{rec}) als Funktion der angelegten Spannung. Bei niedriger angelegter Spannung ($> 0,1$ V gegen RHE) stieg k_{tran} stetig an, während k_{rec} konstant blieb. Dies ist ein häufiges Zeichen von FNP (Abbildung S7).^[22] Es ist zu beachten, dass sich die Kopplung mit einem modernsten Pt-HER-Elektrokatalysator kaum auf V_{on} auswirkte, was darauf hindeutet, dass die Spannungsverluste hauptsächlich durch FNP bestimmt wurden (Abbildung S8).^[23] Bei hoher angelegter Spannung ($< 0,1$ V gegen RHE) kehrte sich das Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten um, d. h., k_{tran} schien konstant zu sein, während k_{rec} mit negativeren Potentialen stetig abfiel. Dies ist das erwartete Verhalten, wenn ein Bandkanten-Pinning-Regime dominiert (Abbildung S7). Es ist zu beachten, dass eine erweiterte M-S-Analyse das Auftreten von FNP sowohl im Dunkeln als auch unter Beleuchtung bestätigte (SI Abschnitt S11.2). Obwohl diese Ergebnisse das FNP als Hauptverantwortlichen für den Spannungseingpass bestätigten, müssen die Energie und die chemische Natur der Oberflächenfallen hinter dem FNP noch identifiziert werden.

Photolumineszenz(PL)-Spektroskopie wurde erfolgreich zum Nachweis von Oberflächenenergiefallen eingesetzt.^[24,25] Abbildung 2a zeigt das PL-Spektrum des CIGS. Die scharfe Bande bei ca. 590 nm wurde der Bandkantenemission zugeordnet, was mit dem Wert von $E_{\text{g}} = 2.0$ eV übereinstimmt, der aus dem einfallenden Photonen-Strom-Effizienzspektrum abgeschätzt wurde (Abbildung S9). Die breite Bande bei längeren Wellenlängen könnte auf Strahlungsprozesse zurückgeführt werden, die Fallenzustände beinhalten. Zwei Gauß-Kurven, die bei 783 nm und 641 nm zentriert sind, waren erforderlich, um diese Bande anzupassen, was das Vorhandensein von mindestens zwei Emissionszentren belegt. Mehrere Studien haben dieses Signal dem Übergang von der Leitungsbandkante (E_{LB}) zu flachen Akzeptorniveaus zugeschrieben, die nahe der Valenzbandkante (E_{VB}) liegen.^[24,26,27]

Abbildung 2c zeigt eine Schätzung der Energiebandpositionen einschließlich der Lage der Fallen.^[28] Die Abbildungen 2a,b zeigen das PL-Spektrum hinsichtlich des Potentials zum Vergleich mit LSVs (Abbildung S10). Der Photostrom bleibt vernachlässigbar, bis die angelegte Spannung die Fallen übertrifft, was die Hypothese bestätigt, dass die Leistung durch FNP bestimmt wird. Um die Energieposition der Fallen einzugrenzen, testeten wir das PEC-Verhalten in Gegenwart des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Redoxpaars, bezeichnet als $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Wir stellten die Hypothese auf, dass ein Außensphären-Redoxpaar in der Nähe der Fallen es ermöglicht, den Spannungseingpass zu umgehen, indem die eingefangenen Elektronen abgefangen werden. Tatsächlich löste die Anwesenheit von $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ einen schnellen Anstieg des Photostroms ab V_{fb} mit Spannungsverlusten nahe null aus.

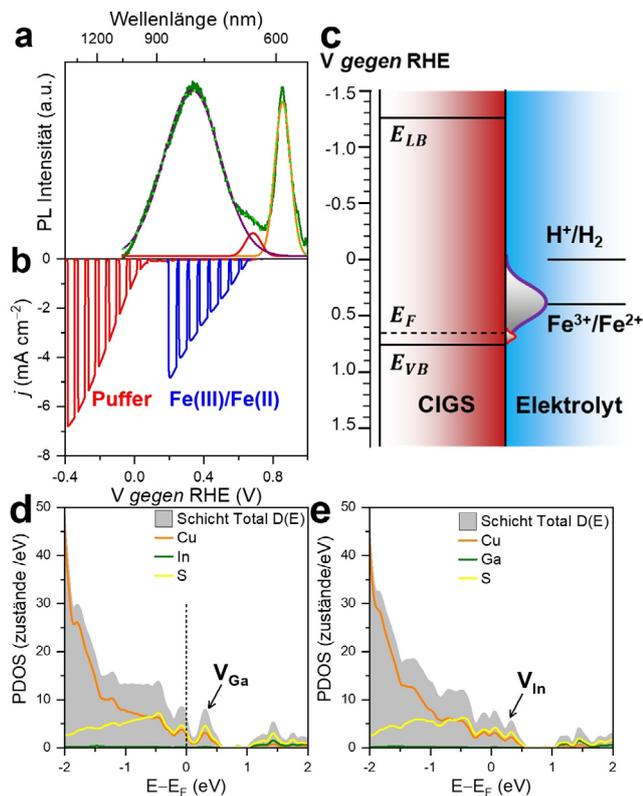


Abbildung 2. a) PL-Spektrum (grüne durchgezogene Linie), einschließlich der entsprechenden Gauß-Anpassungskurven, die den Fallenzuständen (blau und rot) und der Bandkantenemission (orange) zugeordnet sind, und der Hüllkurve/Anpassungskurve (grüne gestrichelte Linie). b) LSV der CIGS-Photokathode, gemessen unter intermittierender simulierter 1-Sonnen-Bestrahlung in einer pH-6,1-Pufferlösung und in 0,5 m $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. c) Schematisches Banddiagramm von CIGS bei V_{fb} . PDOS einer CIGS(112)-Oberfläche mit oberflächlichen d) Ga- und e) In-Leerstellen.

Die nanoskalige Abbildung der Oberflächenphotospannung (SPV) wurde verwendet, um die räumliche Verteilung der Fallen aufzuklären (Abbildung S13). Der konstante Wert von SPV über die gesamte Oberfläche deutet darauf hin, dass die Fallen wahrscheinlich eher mit der Zusammensetzung der Oberfläche zusammenhängen als mit lokalisierten kristallographischen Defekten wie Korngrenzen oder Stufenkanten.

Um einen Einblick in die chemische Identität der Fallen zu erhalten, wurde die projizierte Zustandsdichte (PDOS) von wenigen Schichten dicken Slab-Modellen von CIGS berechnet, um den Effekt absichtlich eingeführter Zusammensetzungsdefekte zu untersuchen (SI Abschnitt S13). Die Ergebnisse in den Abbildungen 2 d,e und S16 legten nahe, dass das Vorhandensein von oberflächlichen Ga(V_{Ga})- und In(V_{In})-Leerstellen das Auftreten flacher Akzeptorniveaus verursachte, die gut mit den durch die PL ermittelten übereinstimmen und als Fallenzustände fungieren könnten. Mehrere Studien untermauern diese Ergebnisse.^[24,27,29] Wir vermuten, dass die breite PL-Bande von diesen beiden Arten von Leerstellen herrühren könnte.

Als nächstes untersuchten wir die atomare Natur der reaktiven Zentren, die, obwohl sie für die Optimierung der HER von entscheidender Bedeutung sind, in diesen Mate-

rialien bis jetzt noch übersehen wurden. Für diese Untersuchung implementieren wir Operando-Raman-Spektroskopie. Wie in Abbildung 3 a skizziert ist, ermöglicht der Drei-Elektroden-Aufbau die Änderung der angelegten Spannung an der CIGS-Elektrode, während der Anregungsstrahl gleichzeitig den PEC-Prozess initiiert und die Erfassung der Raman-Spektren der reaktiven Grenzfläche ermöglicht. Wie in Abbildung 3 b gezeigt ist, lieferten kleine angelegte Spannungen (>0 V gegen RHE) merkmalslose Spektren. Eine höhere angelegte Spannung (<0 V vs. RHE) führte jedoch zum Auftreten von drei unterschiedlichen Peaks, die bei 1335 cm^{-1} , 1571 cm^{-1} und 2560 cm^{-1} zentriert sind, deren Intensität mit Potenzial und Photostrom zunahm. Daher ist es sinnvoll, sie mit intermediären Spezies zu verknüpfen, die an der PEC-Reaktion beteiligt sind. Es ist zu beachten, dass am Laserpunkt Blasen entdeckt wurden, die die H_2 -Erzeugung unterstützen (Abbildung S17). Die Peaks wurden aufgrund von Simulationen und Literaturhinweisen mit Vorsicht der In-H-, Ga-H- und S-H-Schwingung zugeordnet (Tabelle S1). Während dieses Ergebnis auf die Beteiligung von In, Ga und S an der HER hinweist, deutet das Fehlen einer Cu-H-Schwingung darauf hin, dass Cu nicht an dieser Reaktion teilnimmt. Wir können Cu-Zustände, die mit schneller Reaktionskinetik an der HER beteiligt sind, nicht ausschließen, was dazu führen würde, dass die Konzentration von Cu-H im stationären Zustand zu niedrig ist, um erkannt zu werden. Die chemischen Zustände der reaktiven Grenzfläche wurden vor und nach dem Test durch XPS charakterisiert. Wir stellten die Hypothese auf, dass der Oxidationszustand der reaktiven Zentren aufgrund der Elektronenakkumulation und des bevorzugt durch sie fließenden Elektronenstroms teilweise reduziert werden könnte.^[30] Die Analysen ergaben, dass die $\text{Cu}2p$ -Spektren praktisch unverändert blieben, sich jedoch

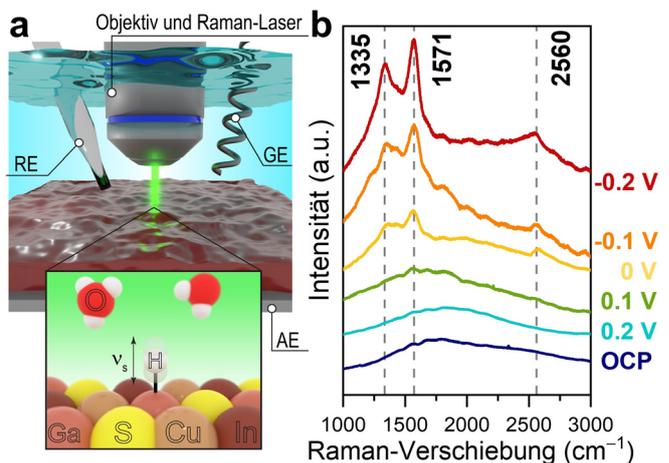


Abbildung 3. a) Schema des Operando-Raman-Spektroskopie-Aufbaus, einschließlich Darstellung des Reaktionsintermediats: ein an das katalytische Zentrum gebundenes Wasserstoffatom (ν_s : charakteristische Streckschwingung der Bindung). AE, GE und RE stehen jeweils für die Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode. b) Raman-Spektren, aufgenommen bei verschiedenen angelegten Potentialen. OCP (marineblaue Linie) bezieht sich auf das Spektrum, das unter Leerlaufspannungsbedingungen aufgezeichnet wurde. Ein Spektrum mit niedrigerer Raman-Verschiebung ist in Abbildung S18 zu finden.

die In3d-, Ga2p- und S2p-Spektren während der Reaktion veränderten (Abbildung S20). Der nachgewiesene Beitrag niedriger Bindungsenergie zeigt eine erhöhte Elektronendichte in der Umgebung dieser Ionen, die mit ihrer Beteiligung an der HER in Verbindung gebracht werden kann (SI Abschnitt S17).

Zusätzlich zu diesen experimentellen Beweisen für die katalytischen Zentren wurden Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen durchgeführt, um die Oberflächenchemie zu simulieren und einen Rahmen für die Interpretation zu schaffen (SI Abschnitt S13). Die freie Gibbs-Energie der Bindung von atomarem Wasserstoff zum reaktiven Zentrum (ΔG_H) gilt als Deskriptor für die HER.^[31] ΔG_H -Berechnungen für die verschiedenen verfügbaren Adsorptionsplätze an der CIGS-Oberfläche in zwei repräsentativen Szenarien sind in Abbildung 4 dargestellt.^[32] Erstens zeigt Abbildung 4a ΔG_H für einzelne Adsorptionsplätze, was in gewisser Weise einer geringen Oberflächenbedeckung mit atomarem Wasserstoff entspricht. Der niedrigste berechnete ΔG_H -Wert für Ga- und In-Zentren deutet darauf hin, dass dies die bevorzugten katalytischen Zentren sind, während die für Cu vorhergesagte schwache Adsorption (hoher ΔG_H) für seine geringe Beteiligung an der HER verantwortlich ist. Es ist zu beachten, dass Cu-Orbitale kaum zum Leitungsband beitragen.^[33,34] Vor diesem Hintergrund kann die Teilnahme dieser Stellen an PEC-HER als unwahrscheinlich angesehen werden. Allerdings spielt die Cu-Oberflächenkonzentration eine wichtige Rolle bei der Definition des p-Typ-Verhaltens sowie der optoelektronischen Eigenschaften von Chalkopyriten.^[24,33,35] Zweitens wurde ΔG_H unter der Annahme berechnet, dass die Adsorption an zwei Stellen mit minimalem Abstand voneinander auf unserer Modelloberfläche stattfindet, um eine Situation mit hoher Oberflächenbedeckung zu simulieren. Hier erschienen Ga- und In-Stellen als bevorzugte Adsorptionsstellen. Es ist zu beachten, dass isoliertes S zwar für HER nicht aktiv war (hohes ΔG_H), seine Nähe zu Ga jedoch ΔG_H reduziert, was dieses Zentrum für die Reaktion aktiviert und zeigt, dass die Adsorptionseigenschaften stark von der chemischen Umgebung beeinflusst werden.

Abschließend wurden der Ursprung des Photospannungsgrenzes und die katalytischen Eigenschaften von Chalkopyriten unter Verwendung einer CIGS-Photokathode

untersucht. EIS und IMPS zeigten, dass Spannungsverluste durch das in der Nähe von V_{fb} vorhandene FNP verursacht wurden. Es wurde festgestellt, dass dies von Fallen stammt, die gemäß Computersimulationen V_{Ga} und V_{In} zugeschrieben werden. Operando-Raman-Spektroskopie identifizierte Ga, In und S als katalytische Zentren für HER, was in guter Übereinstimmung mit der vorhergesagten Aktivität (anhand von ΔG_H) ist. Es ist zu beachten, dass die Letztere für eine einzelne Konfiguration geschätzt wurde und eine Erweiterung auf andere In/Ga- oder Defektkonfigurationen die Struktur-Katalyse-Beziehung aufdecken könnte. Diese Ergebnisse korrelieren das PEC-Verhalten mit der chemischen Natur der Grenzfläche und liefern Richtlinien zur Entwicklung der Leistungsfähigkeit von Chalkopyriten. Es scheint entscheidend, die Bildung von V_{Ga} und V_{In} zu vermeiden, um FNP zu unterdrücken und eine hohe Zustandsdichte beizubehalten.

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (SNF) im Rahmen des Ambizione Energy Grant (PZENP2_166871) und vom Gaznat-EPFL Forschungsprogramm unterstützt. M.B. und U.A. wurden durch die Förderungsprofessuren PP00P2_157615 und PP00P2_187185 des Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. Die Berechnungen wurden auf UBELIX, dem HPC-Cluster der Universität Bern, durchgeführt. M.X. dankt dem China Scholarship Council (Nr. CSC201806160172) und dem Strategic Japanese-Swiss Science and Technology-Programm (514259) für die Unterstützung. Die Autoren danken Harald Holze, Dr. Florian Le Formal und Dr. Florent Boudoire für die Erstellung der Lichtmodulationsmethoden und für die Beratung bei der Datenanpassung. Die Autoren danken Dr. Dan Ren für die hilfreichen Diskussionen. Open access funding provided by Ecole Polytechnique Federale de Lausanne.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Chalkopyrit · Dichtefunktionaltheorie · Photoelektrochemie · Spektroelektrochemie · Wasserspaltung

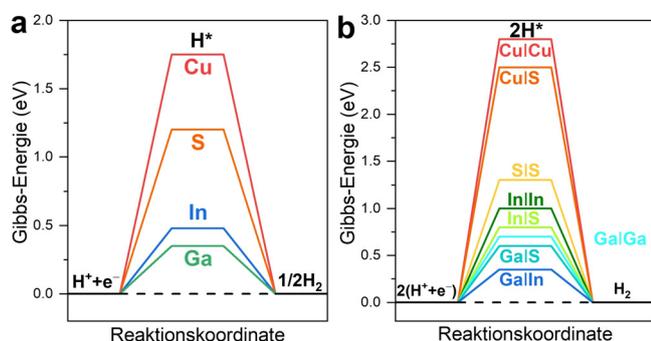


Abbildung 4. Berechnetes Diagramm der freien Energie für die Wasserstoffentwicklung unter Berücksichtigung einer (a) oder zweier benachbarter Adsorptionsstellen (b); H* bezeichnet das adsorbierte Wasserstoffatom.

- [1] H. Li, T. Wang, S. Liu, Z. Luo, L. Li, H. Wang, Z.-J. Zhao, J. Gong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4034–4037; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 4080–4083.
- [2] B. Zhang, X. Huang, Y. Zhang, G. Lu, L. Chou, Y. Bi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18990–18995; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 19152–19157.
- [3] X. Ning, P. Du, Z. Han, J. Chen, X. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3504–3509; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 3546–3551.
- [4] W. Yang, T. Moehl, E. Service, S. D. Tilley, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003569.
- [5] E. Pastor, F. Le Formal, M. T. Mayer, S. D. Tilley, L. Francàs, C. A. Mesa, M. Grätzel, J. R. Durrant, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14280.

- [6] F. Boudoire, Y. Liu, F. Le Formal, N. Guijarro, C. R. Lhermitte, K. Sivula, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 10883–10890.
- [7] L. Yao, N. Guijarro, F. Boudoire, Y. Liu, A. Rahmanudin, R. A. Wells, A. Sekar, H.-H. Cho, J.-H. Yum, F. Le Formal, K. Sivula, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7795–7802.
- [8] S. Y. Chae, S. J. Park, S. G. Han, H. Jung, C.-W. Kim, C. Jeong, O.-S. Joo, B. K. Min, Y. J. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15673–15681.
- [9] M. Moriya, T. Minegishi, H. Kumagai, M. Katayama, J. Kubota, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3733–3735.
- [10] N. Guijarro, M. S. Prévot, X. Yu, X. A. Jeanbourquin, P. Borno, W. Bourée, M. Johnson, F. Le Formal, K. Sivula, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501949.
- [11] N. Gaillard, D. Prasher, M. Chong, A. Deangelis, K. Horsley, H. A. Ishii, J. P. Bradley, J. Varley, T. Ogitsu, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 5515–5524.
- [12] N. Guijarro, M. S. Prévot, M. Johnson, X. Yu, W. S. Bourée, X. A. Jeanbourquin, P. Borno, F. L. Formal, K. Sivula, *J. Phys. D* **2017**, *50*, 044003.
- [13] B. Mahmoudi, F. Caddeo, T. Lindenberg, T. Schneider, T. Hölscher, R. Scheer, A. W. Maijenburg, *Electrochim. Acta* **2021**, *367*, 137183.
- [14] C. P. Muzzillo, W. E. Klein, Z. Li, A. D. DeAngelis, K. Horsley, K. Zhu, N. Gaillard, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 19573–19579.
- [15] H. Kobayashi, N. Sato, M. Orita, Y. Kuang, H. Kaneko, T. Minegishi, T. Yamada, K. Domen, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 3003–3009.
- [16] H. Kumagai, T. Minegishi, N. Sato, T. Yamada, J. Kubota, K. Domen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8300–8307.
- [17] Y. Liu, F. L. Formal, F. Boudoire, L. Yao, K. Sivula, N. Guijarro, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 1669–1677.
- [18] Y. Liu, M. Xia, L. Yao, M. Mensi, D. Ren, M. Grätzel, K. Sivula, N. Guijarro, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2010081.
- [19] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, T. W. Hamann, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16693–16700.
- [20] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, T. Hamann, J. Bisquert, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4294–4302.
- [21] Y. Liu, F. Le Formal, F. Boudoire, N. Guijarro, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 6825–6833.
- [22] C. Zachäus, F. F. Abdi, L. M. Peter, R. van de Krol, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3712–3719.
- [23] B. Kim, G.-S. Park, S. Y. Chae, M. K. Kim, H.-S. Oh, Y. J. Hwang, W. Kim, B. K. Min, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 5182.
- [24] J. H. Schön, E. Bucher, *Phys. Status Solidi A* **1999**, *171*, 511–519.
- [25] J. R. Botha, M. S. Branch, A. W. R. Leitch, J. Weber, *Phys. B* **2003**, *340–342*, 923–927.
- [26] C. Spindler, F. Babbe, M. H. Wolter, F. Ehré, K. Santhosh, P. Hilgert, F. Werner, S. Siebentritt, *Phys. Rev. Mater.* **2019**, *3*, 090302.
- [27] D. Colombara, H. Elanzeery, N. Nicoara, D. Sharma, M. Claro, T. Schwarz, A. Koprek, M. H. Wolter, M. Melchiorre, M. Sood, N. Valle, O. Bondarchuk, F. Babbe, C. Spindler, O. Cojocaru-Miredin, D. Raabe, P. J. Dale, S. Sadewasser, S. Siebentritt, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3634.
- [28] J. Fu, F. Wang, Y. Xiao, Y. Yao, C. Feng, L. Chang, C.-M. Jiang, V. F. Kunzmann, Z. M. Wang, A. O. Govorov, I. D. Sharp, Y. Li, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 10316–10324.
- [29] S.-H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 3199–3201.
- [30] Z. M. Detweiler, J. L. White, S. L. Bernasek, A. B. Bocarsly, *Langmuir* **2014**, *30*, 7593–7600.
- [31] B. Hinnemann, P. G. Moses, J. Bonde, K. P. Jørgensen, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5308–5309.
- [32] Y. Abghoui, E. Skúlason, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24036–24045.
- [33] T. Maeda, T. Takeichi, T. Wada, *Phys. Status Solidi A* **2006**, *203*, 2634–2638.
- [34] R. Zhang, X. Wen, F. Xu, Q. Zhang, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 11922–11929.
- [35] S. Siebentritt, L. Gütay, D. Regesch, Y. Aida, V. Deprédurand, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *119*, 18–25.

Manuskript erhalten: 6. Juli 2021

Veränderte Fassung erhalten: 6. August 2021

Akzeptierte Fassung online: 24. August 2021

Endgültige Fassung online: 1. Oktober 2021