

**Photoelektrokatalyse**
Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 18876–18881

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202104469

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202104469

# Thiophen-basierte konjugierte acetylenische Polymere mit dualen aktiven Zentren für effiziente Cokatalysator-freie photoelektrochemische Wasserreduktion im alkalischen Medium

Mino Borrelli<sup>+</sup>, Christine Joy Querebillo<sup>+</sup>, Dominik L. Pastoetter, Tao Wang, Alberto Milani, Carlo Casari, Hoang Khoa Ly, Fan He, Yang Hou, Christof Neumann, Andrey Turchanin, Hanjun Sun,<sup>\*</sup> Inez M. Weidinger<sup>\*</sup> und Xinliang Feng<sup>\*</sup>

**Abstract:** Konjugierte Polymere sind attraktive Materialien für die photoelektrochemische Wasserstoffentwicklungsreaktion (PEC-HER) unter neutralen oder sauren Bedingungen. Jedoch zeigen sie im alkalischen Medium immer noch eine geringe PEC-HER-Leistung aufgrund des Fehlens von Wasserdissoziations-Zentren. Hier zeigen wir, dass durch Anpassung des konjugierten acetylenischen Polymers (CAPs) von Poly(diethynylthieno[3,2-*b*]thiophen) (**pDET**) zu Poly(2,6-diethynylbenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen) (**pBDT**) und Poly(dietynylidithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophen) (**pDIT**) hocheffiziente aktive Wasserdissoziations-Zentren in CAPs eingeführt werden können. Infolgedessen zeigen auf Cu-Substrat gewachsene **pDIT** und **pBDT** Benchmark-Photoströmdichten von  $170 \mu\text{A cm}^{-2}$  und  $120 \mu\text{A cm}^{-2}$  (bei 0,3 V vs. RHE; pH 13), die 4,2- bzw. 3-mal höher sind als die von **pDET**. DFT-Rechnungen und elektrochemische Operando-Resonanz-Raman-Spektroskopie zeigen, dass die elektronenangereicherten C<sub>β</sub> der äußeren Thiophenringe von **pDIT** die aktiven Zentren für

die Wasserdissoziation sind, während die -C≡C-Bindungen als aktive Zentren für die Wasserstoffentwicklung fungieren.

## Einleitung

Die Erschöpfung der fossilen Brennstoffe und deren negative Auswirkungen auf das Klima erfordern die Entwicklung alternativer Energiequellen. Wasserstoff, der „Treibstoff der Zukunft“<sup>[1]</sup> mit seiner sehr hohen Energiedichte ( $120 \text{ MJ kg}^{-1}$ ),<sup>[2]</sup> wird als mögliche Lösung für die gegenwärtige Energiekrise aufgefasst. Die photoelektrochemische (PEC) Wasserspaltung<sup>[3]</sup> nutzt die schier unerschöpfliche Sonnenenergie zur Elektrolyse von Wasser und ist damit eine vielversprechende Technologie zur Wasserstoffherzeugung. Bisherige PEC-HER-Photokathodenmaterialien, basierend auf anorganischen Metalloxiden,<sup>[4–8]</sup> Übergangsmetallchalcogeniden<sup>[9,10]</sup> und Metallsulfiden,<sup>[11,12]</sup> werden aufgrund eines benötigten Cokatalysators (z.B. Pt) am großflächigen Einsatz gehindert. Der Einsatz eines Cokatalysators ist mit

[\*] M. Borrelli,<sup>[†]</sup> D. L. Pastoetter, Prof. H. Sun, Prof. X. Feng  
 Center for Advancing Electronics Dresden (cfaed) and Department of Chemistry and Food Chemistry  
 Dresden University of Technology  
 Mommsenstraße 4, 01062 Dresden (Deutschland)  
 E-Mail: hanjun.sun@njnu.edu.cn  
 xinliang.feng@tu-dresden.de

Dr. C. J. Querebillo,<sup>[†]</sup> Dr. H. Khoa Ly, Prof. I. M. Weidinger  
 Chair of Electrochemistry  
 Department of Chemistry and Food Chemistry  
 Dresden University of Technology  
 Zellescher 19, 01062 Dresden (Deutschland)  
 E-Mail: inez.weidinger@tu-dresden.de

Dr. C. J. Querebillo<sup>[†]</sup>  
 Institute for Complex Materials  
 Leibniz-Institute for Solid State and Materials Research (IFW)  
 Helmholtzstraße, 20, 01069 Dresden (Deutschland)

Prof. T. Wang  
 Center of Artificial Photosynthesis for Solar Fuels  
 School of Science, Westlake University  
 18 Shilongshan Road, Hangzhou 310024, Zhejiang Province (China)

Dr. A. Milani, Prof. C. Casari  
 Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano  
 Via Ponzio 34/3, Milano (Italien)

F. He, Prof. Y. Hou  
 Key Laboratory of Biological Engineering of Ministry of Education  
 College of Chemical and Biological Engineering

Zhejiang University  
 Hangzhou 310027 (China)

Dr. C. Neumann, Prof. A. Turchanin  
 Institute of Physical Chemistry and Center for Energy and Environmental Chemistry Jena (CEEC Jena)  
 Friedrich Schiller University Jena  
 Lessingstraße 10, 07743 Jena (Deutschland)

Prof. H. Sun  
 Jiangsu Key Laboratory of New Power Batteries  
 Jiangsu Collaborative Innovation Centre of Biomedical Functional Materials  
 School of Chemistry and Materials Science  
 Nanjing Normal University  
 1 Wenyuan Road, Nanjing 210023 (China)

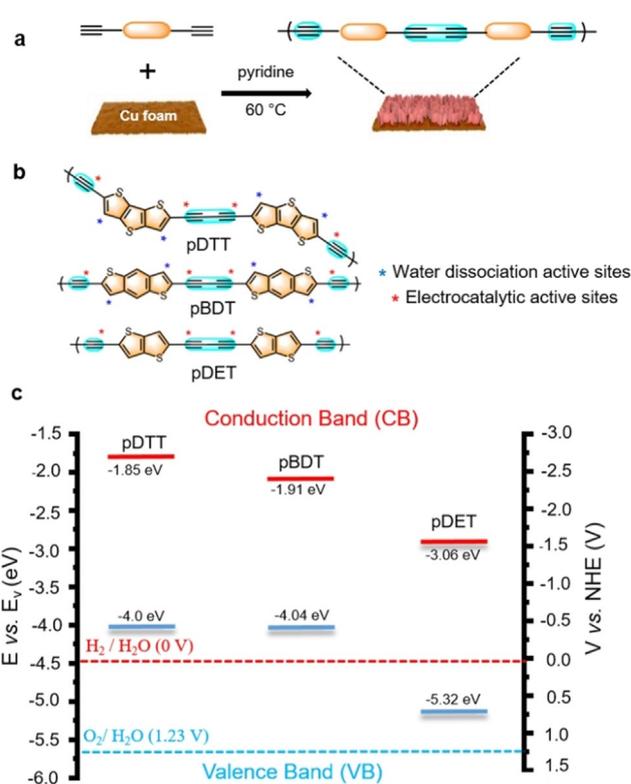
[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.  
 Hintergrundinformationen und Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter:  
 <https://doi.org/10.1002/ange.202104469> zu finden.

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

erhöhten Kosten und erhöhter Photokorrosion<sup>[13]</sup> verbunden. Zudem wird die Modulation der elektronischen Eigenschaften von anorganischen PEC-HER-Materialien erschwert.

In jüngster Zeit haben sich synthetische organische Materialien,<sup>[13–16]</sup> wie Polythiophene,<sup>[17–19]</sup> graphitische Kohlenstoffnitride<sup>[20,21]</sup> und konjugierte acetylenische Polymere,<sup>[22,23,24]</sup> aufgrund ihrer faszinierenden Eigenschaften als eine spannende Klasse von Photokathodenmaterialien herauskristallisiert. Zu den Hauptvorteilen zählen dabei das delokalisierte Elektronensystem, die breitere Absorption des Sonnenspektrums (engere Bandlücke), die Abstimmbarkeit der Bandlücke und der Energieniveaupositionen auf molekularer Ebene, die einfache Synthese und die kostengünstige Verarbeitung. Bislang wurden die meisten der berichteten Photokathoden auf Basis synthetischer organischer Materialien für PEC-HER unter neutralen oder sauren Bedingungen (begünstigt durch eine hohe Konzentration von Protonen) durchgeführt, während nur wenige Beispiele<sup>[17,19]</sup> in alkalischem Medium demonstriert wurden. Die HER bei hohem pH-Wert erfordert die Überwindung einer zusätzlichen Energiebarriere für die Wasserspaltung (Wasserdissoziationsschritt)<sup>[25]</sup> und die Produktion von Protonen, was zu einer typischerweise 2–3-fach geringeren katalytischen Aktivität als im sauren Medium führt, selbst mit Pt als Cokatalysator.<sup>[26]</sup> Die Entwicklung effizienter und stabiler Photokathoden selbst bei hohem pH-Wert wird als möglicher Weg zur Steigerung der gesamten PEC-Wasserspaltungseffizienz<sup>[27]</sup> angesehen. Zurzeit wird die Effizienz durch die träge Kinetik und das daraus resultierende hohe Überpotential der Photoanoden, an denen die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) stattfindet, untergraben. Solche Photokathoden könnten mit hochaktiven und stabilen OER-Katalysatoren oder Solarzellen gekoppelt werden, deren Stabilität im alkalischen Medium höher ist.<sup>[17]</sup> Auch eine Kopplung mit Photoanoden in der unassistenten solaren Wasserspaltung ist möglich.<sup>[28]</sup> Die Entwicklung konjugierter Polymere mit aktiven Zentren sowohl für die Wasserdissoziation als auch für die Wasserstoffentwicklung stellt derzeit jedoch noch eine große Herausforderung dar.

Angetrieben von den oben genannten Überlegungen haben wir Thiophen-basierte konjugierte acetylenische Polymere (CAPs) für HER im alkalischen Medium entwickelt. Diese weisen hocheffiziente duale aktive Zentren sowohl für die Wasserdissoziation als auch für die Wasserstoffentwicklung auf. Durch Modifizierung des Thiophengerüsts von auf Cu-Schaum-Substrat gewachsenen Poly(2,5-diethylthieno[3,2-*b*]thiophen) (**pDET**) zu Poly(2,6-diethylbenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen) (**pBDT**) und Poly(2,6-diethylthieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophen) (**pDTT**) wurden hocheffiziente Wasserdissoziation-Zentren in die Polymerstrukturen eingebaut (Abbildung 1b). Insbesondere **pDTT**/Cu zeigt eine beeindruckende Photostromdichte von ca. 170  $\mu\text{A cm}^{-2}$  bei 0,3 V vs. reversibler Wasserstoff-Elektrode (RHE) in 0,1 M KOH (pH 13) unter AM1.5G-Bestrahlung. Dies ist 4,2-mal höher als Poly(2,5-diethylthieno[3,2-*b*]thiophen), **pDET**/Cu. **pDTT**/Cu übertrifft damit die Effektivität der berichteten Cokatalysator-freien Polythiophene<sup>[17–19]</sup> und sogar Cokatalysator-freien anorganischen Materialien in saurem/neutralen Medium.<sup>[9,10,29]</sup> Durch die Kombination von Untersu-



**Abbildung 1.** Synthese und Charakterisierung von konjugierten acetylenischen Polymeren (CAPs) auf kommerziellem Cu-Schaum. a) Synthese von CAPs mittels einer Kupfer-vermittelten Glaser-Polykondensationsmethode auf Cu-Schaum. b) Strukturen der Polymere **pDTT**, **pBDT** und **pDET**. c) Optische und elektronische Eigenschaften von **pDTT**, **pBDT** und **pDET**. Diagramm der Bandpositionen der Polymere mit den Redoxpaaren H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (HER) und O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (OER).

chungen aus der elektrochemischen Operando-Raman-Spektroskopie<sup>[30,31]</sup> und der Dichtefunktionaltheorie (DFT) schlagen wir vor, dass der Wasserdissoziationsprozess über einen Ladungsdichtetransfer vom mittleren Ring der Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophen-Einheiten von **pDTT** in Richtung der äußeren Thiophenringe und der diacetylenischen Bindungen erfolgt. Die Wasserreduktion erfolgt über den einseitigen Volmer-Heyrovsky-Weg, wobei das entstehende Proton an das -C≡C-Atom (nächstliegend zum Thiophengerüst) gebunden ist. Damit trägt diese Arbeit zum Verständnis der photoelektrokatalytischen Wasserreduktion in organischen Materialien bei und weist den Weg zur Entwicklung neuer Materialien mit verbesserter Leistung.

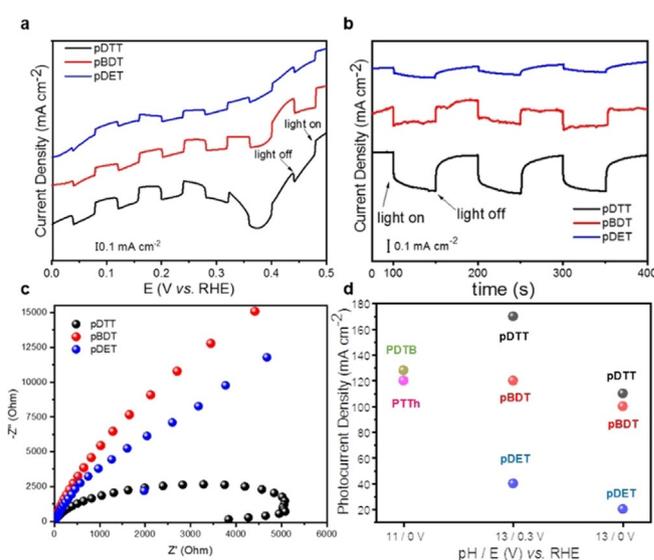
## Ergebnisse und Diskussion

**Synthese und Charakterisierung der Materialien:** Die Polymere wurden auf kommerziellem Cu-Schaum (1 × 3 cm<sup>2</sup>) synthetisiert (CAPs/Cu), wie in Abbildung 1a dargestellt. Wie bereits berichtet,<sup>[22,32]</sup> setzt eine Kupferquelle (Folie oder Schaum) in Kontakt mit einem polaren Lösungsmittel Cu<sup>I</sup>- und Cu<sup>II</sup>-Ionen frei, die dann in situ die oxidative C-C-Kupplung (Glaser-Kupplung) katalysieren. Der Cu-Schaum fungiert sowohl als Katalysator als auch als leitfähiges Sub-

strat, das einen ausgezeichneten ohmschen Kontakt mit dem darüber liegenden Polymer herstellt. **pDTT** und **pBDT** wurden erfolgreich innerhalb von 6 h in einer Pyridinlösung synthetisiert, die das Monomer ( $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$ ) und Piperidin ( $16 \mu\text{L}$ ) enthielt. Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde eine dichte, vertikal ausgerichtete und miteinander verbundene Nanoblatt-Schicht beobachtet (Abbildung S4a,b). Die durchschnittliche Dicke von 160 bis 190 nm von **pDTT/Cu** wurde mittels fokussierten Ionenstrahls gemessen (Abbildung S4c,d). Sowohl **pDET** als auch **pBDT** zeigten eine ähnliche schichtartige Morphologie (Abbildung S5). Die chemischen Zusammensetzungen von **pDTT**, **pDET** und **pBDT** wurden mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie (RR) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. RR bestätigte die erfolgreiche Polymerisation auf Cu-Schaum, wie in Abbildung S6 und Abbildung 4a dargestellt. Basierend auf DFT-Berechnungen (Abbildung S11) können den CAPs/Cu folgende charakteristische Signale zugeordnet werden: C-S-Streckschwingung ( $1100\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ ), C-C-Ring-Streckschwingung ( $1200\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  für  $C_\alpha\text{--}C_\beta$ ;  $1350\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$  für  $C_\beta\text{--}C_\beta$ ), Ringdeformationsschwingung ( $1100\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ ), Ringerweiterungs-/kontraktionsschwingungen ( $1300\text{--}1450 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{--C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen ( $1900\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$ , mit  $1920\text{--}1935 \text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{--C}\equiv\text{C}$ -/Cu-Wechselwirkung). Hochauflösende C1s-Kernniveau-XPS-Messungen zeigen das sp-Kohlenstoff-Signal von **pDTT** und **pBDT** (Abbildung S7 und S8) bei  $284,2$  bzw.  $284,0 \text{ eV}$ , wohingegen das sp-Kohlenstoff-Signal von **pDET** etwas niedrigere Energie ( $283,6 \text{ eV}$ ) aufweist.<sup>[23]</sup> Sowohl XPS als auch RR werden von der Elektronendichte und der chemischen Umgebung beeinflusst, wodurch der folgende Trend für die  $\text{--C}\equiv\text{C}$ -Bindungsenergie identifiziert werden konnte: **pDET** < **pBDT** < **pDTT**. Dies deutet darauf hin, dass die Zunahme der Konjugation (Donor-Charakter) des Thiophen-Gerüsts weniger Elektronendichte in die diacetylenischen Bindungen drückt und somit die  $\text{--C}\equiv\text{C}$ -Bindungen verstärkt.

Zur Bestimmung der optischen Bandlücken bzw. Energieniveaus wurden Ultraviolett-sichtbare Absorptionsspektroskopie (UV/Vis) und ultraviolette Photoelektronenspektroskopie (UPS) eingesetzt. Wie in Abbildung S9 dargestellt, haben **pDTT** und **pBDT** eine ähnliche Absorptionskante bei ca.  $510 \text{ nm}$ , was zu vergleichbaren Bandlücken ( $2,25$  und  $2,23 \text{ eV}$ ) führt. Die Absorptionskante von **pDET** beträgt hingegen  $500 \text{ nm}$ <sup>[23]</sup> und ist damit zu einer Bandlücke von  $2,26 \text{ eV}$  verschoben. Die Positionen der Valenzbänder (VB) von **pDTT** und **pBDT** wurden mittels UPS bei ca.  $-4 \text{ eV}$  bestimmt (Abbildung S10), während das VB von **pDET** bei  $-5,32 \text{ eV}$  liegt.<sup>[23]</sup> Basierend auf der Formel  $E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} + \text{optische Bandlücke (eV)}$  wurde die Energie des Leitungsbandniveaus ( $E_{\text{CB}}$ ) bei  $-1,85 \text{ eV}$  und  $-1,91 \text{ eV}$  für **pDTT** und **pBDT** berechnet. Im Vergleich zum Standard-HER-Potenzial ( $0 \text{ V vs. NHE}$ ) zeigten die CAPs eine negativere  $E_{\text{CB}}$  und erfüllen damit die thermodynamischen Voraussetzungen für die Wasserreduktion (Abbildung 1c).

**Photoelektrochemische Tests:** Wie in der linearen Sweep-Voltammetrie (LSV) unter Sonnenlicht-Beleuchtung ( $\text{AM1.5G}$ ,  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) in Abbildung S12 dargestellt, zeigte der reine Cu-Schaum keine Reaktion. Dies unterstreicht, dass die PEC-Leistung von den auf dem Cu-Schaum gewachsenen



**Abbildung 2.** Photoelektrochemische HER-Leistung in  $0,1 \text{ m KOH}$  ( $\text{pH } 13$ ). a) Lineare Sweep-Voltammetrie der CAPs, aufgenommen bei  $2 \text{ mV s}^{-1}$ . b) Amperometrische Antworten der CAPs bei  $0,3 \text{ V vs. RHE}$ . c) Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) bei  $0 \text{ V vs. RHE}$ , aufgenommen ohne Lichteinstrahlung. d) Vergleich der PEC-HER-Leistung der hier eingesetzten Polymere mit dem Stand der Technik.

Polymeren stammt. Abbildung 2a zeigt das typische Ein/Aus-Schaltverhalten der Polymere. Aus der gleichen Grafik ist ersichtlich, dass alle CAPs/Cu einen deutlichen Reduktionsspeak aufweisen. Diese Eigenschaft ist auf die elektrochemische Reduktion von  $\text{Cu}^+$  zu Cu zurückzuführen, wie sie im reinen Cu-Schaum (Abbildung S13–S15) ohne Lichteinstrahlung beobachtet wurde.

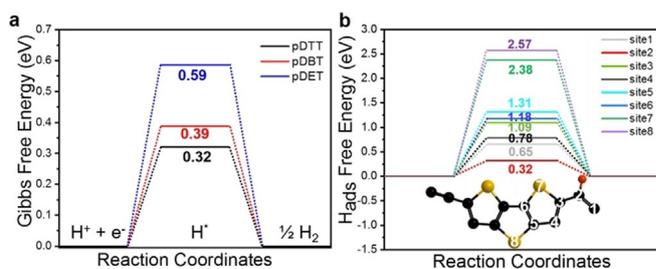
Es wird erwartet, dass ein typisches kapazitives Verhalten von konjugierten Polymeren unter angelegter Vorspannung ebenfalls zum gesamten Dunkelstrom beiträgt.<sup>[33]</sup> Ebenfalls wurden  $J$ - $t$ -Kurven bei hohen Potentialen eingesetzt, um die Onset-Potentiale der CAPs zu bestimmen. Bemerkenswerterweise hatten alle CAPs Onset-Potentiale von nur  $1 \text{ V vs. RHE}$  (Abbildung S16). Unter Sonnenlicht lieferte **pDTT/Cu** eine Photostromdichte von ca.  $140$  und ca.  $170 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei  $0 \text{ V}$  bzw.  $0,3 \text{ V vs. RHE}$  (Abbildung S17). **pBDT/Cu** hingegen erreichte einen Wert von ca.  $100$  und ca.  $120 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei  $0 \text{ V}$  bzw.  $0,3 \text{ V vs. RHE}$  (Abbildung 2b). Der von **pDTT/Cu** erzeugte Photostrom übertrifft damit zuvor berichtete Cokatalysator-freie Polythiophene, Polyterthiophen (pTTh)<sup>[19]</sup> und Poly(1,4-di(2-thienyl))benzol (pDTB)<sup>[17]</sup> ( $120$  bzw.  $128 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei  $\text{pH } 11$ ), Cokatalysator-freie organische Photokathoden in neutralem Medium, wie  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  ( $1\text{--}45 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei  $\text{pH } 6,8/7$ ),<sup>[21,34]</sup> kovalente organische Gerüste (COFs)<sup>[35–37]</sup> sowie Cokatalysator-freie chalcopyrite  $\text{CuInS}_2$  (ca.  $30 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei  $\text{pH } 5$ ),<sup>[11]</sup> anorganische Oxide NiO (ca.  $30 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei  $\text{pH } 1$ )<sup>[29]</sup> und sogar Übergangsmetall-Dichalcogenide,  $\text{WSe}_2$  (ca.  $40 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei  $\text{pH } 0$ )<sup>[9]</sup> (Abbildung 2d und Tabelle S1). Währenddessen erreichte **pDET/Cu** als Benchmark-Material von Cokatalysator-freien organischen Photokathoden<sup>[23]</sup> mit einer herausragenden Photostromdichte von ca.  $370 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei  $0,3 \text{ V vs. RHE}$  in neutralem Medium ( $0,1 \text{ m Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH } 6,8$ ) nur eine Photostromdichte

von ca.  $40 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei 0,3 V vs. RHE bei pH 13. Obwohl **pDET** das niedrigste Leitungsband besitzt, welches thermodynamisch günstiger ist, impliziert die geringere Leistung als Photokathode, dass bei **pDET** die aktiven Zentren für die Wasserdissoziation fehlen, wie sie in **pDTT** als auch in **pBDT** vorhanden sind. Aufgrund des relativ hohen Dunkelstroms konnten wir die Ladungstrennungseffizienz oder die Photostromdichtewerte bei den verschiedenen Wellenlängen nicht messen, um das IPCE-Spektrum (Incident photon-to-electron conversion efficiency) der CAPs bei pH 13 zu erhalten. Eine stärkere oder eine zusätzliche Lichtquelle<sup>[38]</sup> wird hierfür für zukünftige Untersuchungen vonnöten sein.

Ebenfalls wurde Langzeit-PEC-HER bei 0,3 V vs. RHE gemessen. Es zeigte sich, dass **pDTT** selbst nach 10 h kontinuierlicher Messung unter Sonnenlicht-Beleuchtung bei pH 13 mehr als 75% des Anfangswertes der Photostromdichte beibehalten konnte (Abbildung S18). Raman-Spektroskopie-Messungen zeigten nur geringe Veränderungen der chemischen Struktur von **pDTT** vor und nach 10 h Dauerbetrieb (Abbildung S19). Gasförmige Produkte der PEC-HER mit **pDTT** wurden mithilfe eines Gaschromatographen (GC, gekoppelt mit TCD-Detektor) analysiert. Die experimentell gemessene Faraday-Effizienz (FE) in Phosphatpuffer (pH 9) erreichte fast 90%. Aufgrund des großen Dunkelstroms und der geringeren Stabilität war es jedoch schwierig, den genauen FE-Wert bei pH 13 zu erhalten.

**Ladungstransfer:** Um den Ladungstransferwiderstand ( $R_{CT}$ ) und damit weitere Einblicke in die herausragende Leistung von **pDTT** im alkalischen Elektrolyten zu erhalten, wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eingesetzt. In Abbildung 2c sind Nyquist-Plots der Polymere ohne Lichtbestrahlung dargestellt. Die angepassten Werte für die Halbkreise sind  $(2360 \pm 15) \Omega$  für **pDTT**,  $(10000 \pm 25) \Omega$  für **pBDT** und  $(6740 \pm 20) \Omega$  für **pDET**, was den folgenden  $R_{CT}$ -Trend offenbart: **pBDT** > **pDET** > **pDTT**. Bei Bestrahlung (Abbildung S20) sank die  $R_{CT}$  drastisch auf  $(8850 \pm 25) \Omega$  für **pBDT** und  $(4035 \pm 20) \Omega$  für **pDET**. Eine weniger signifikante Reduktion wurde für **pDTT** ( $1980 \pm 20) \Omega$  gemessen. Die EIS-Ergebnisse wiesen eindeutig darauf hin, dass die Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophen-Strukturen von **pDTT** den Ladungstransferprozess an der Photokathode begünstigten, während die Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene in **pBDT** sich als am nachteiligsten für die  $R_{CT}$  erwiesen (Abbildung S20).

**Verständnis der aktiven Zentren:** Um die katalytisch aktiven Zentren der CAPs für PEC-HER aufzudecken, wurden DFT-Simulationen ihrer freien Wasserstoffbindungsenergien<sup>[39,40]</sup> durchgeführt. Wie in Abbildung 3a deutlich zu sehen ist, zeigt **pDTT** im alkalischen Medium (pH 13) die niedrigste freie Energie (0,32 eV), und damit die am besten geeignete Wasserstoffbindungsstärke, während **pBDT** und **pDET** Werte von 0,39 bzw. 0,59 eV aufweisen. Der berechnete Trend passt zu den experimentellen Photostromwerten bei 0 V vs. RHE (Abbildung S21 und S22). Der Volmer-Tafel-Reaktionspfad war darüber hinaus aufgrund des hohen Energiebedarfs nicht durchführbar. Eine ausführliche Untersuchung des Volmer-Heyrovsky-Mechanismus zeigte, dass das C-Atom in den  $\text{-C}\equiv\text{C}$ -Bindungen (Site 2) von **pDTT** den niedrigsten  $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{H}}$ -Wert (0,32 eV) hatte und dadurch als

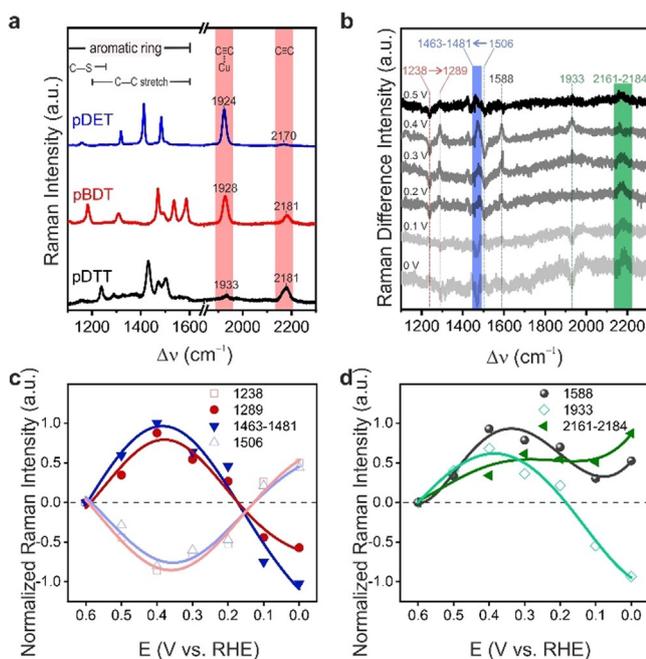


**Abbildung 3.** DFT-Simulationen zur Untersuchung der aktiven Zentren und der H<sub>2</sub>-Entwicklung an verschiedenen Polymeren. a) Freie-Energie-Diagramme für HER an **pDTT**-, **pBDT**- und **pDET**-Polymeren bei 0 V vs. RHE und pH 13. b) Freie-Energie-Diagramme für H<sub>2</sub>-Entstehung über die Volmer-Heyrovsky-Reaktionsroute bei 0 V vs. RHE: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 bezeichnen verschiedene aktive Zentren von **pDTT** (schwarze Kugel für Kohlenstoff, gelb für Schwefel, rot für das gebundene Proton). Die Wasserstoffatome des Polymers wurden weggelassen.

hochaktives elektrokatalytisches Zentrum fungierte (Abbildung 3b).

Danach wurde elektrochemische Operando-Resonanz-Raman-Spektroskopie eingesetzt, um mechanistische Erkenntnisse und mögliche katalytische Zwischenstufen zu offenbaren. Die potenzialabhängigen Differenzspektren von **pDTT**/Cu (vs. 0,6 V), wie in Abbildung 4b dargestellt, zeigten eine Verschiebung der Peaks von 1238 auf 1289  $\text{cm}^{-1}$  und von 1506 auf 1463–1481  $\text{cm}^{-1}$  (rot bzw. blau hervorgehoben). Aus den DFT-Berechnungen (Abbildung S11 und unterstützende Gifs 1 und 2) wurden die Verschiebungen bei 1262  $\text{cm}^{-1}$  und 1519  $\text{cm}^{-1}$  hauptsächlich den  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Streckungsmoden der inneren bzw. äußeren Thiophenringe zugeordnet. Da das 1506- $\text{cm}^{-1}$ -Signal zu niedrigeren Wellenzahlen und das 1238- $\text{cm}^{-1}$ -Signal zu höheren Wellenzahlen verschoben ist, schließen wir, dass in den Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophen-Komponenten von **pDTT** ein Ladungsdichtetransfer vom mittleren Thiophenring zu den äußeren stattfindet. In den Differenzspektren von **pDET**/Cu (vs. 0,6 V) (Abbildung S23) wurden keine der in **pDTT** beobachteten Verschiebungen festgestellt. Dies bestätigt das Fehlen eines potenzialinduzierten Ladungstransfers in den Thieno[3,2-*b*]thiophen-Einheiten von **pDET**, welcher Voraussetzung für die Schaffung eines aktiven Wasserdissoziations-Zentrums ist.

Darüber hinaus verschob sich rotverschobene Signal (1506–1463  $\text{cm}^{-1}$ ) allmählich zu höheren Wellenzahlen 1481  $\text{cm}^{-1}$ , als das Potenzial bis auf 0,2 V anstieg, um danach seine ursprüngliche Position bei 0,1 V und 0 V wieder einzunehmen (Abbildung S24). Im potenzialabhängigen Differenzintensitätsplot (Abbildung 4c) ist ein absolutes Maximum der Differenz bei 0,4–0,3 V sichtbar. Dies entspricht der Beobachtung des höheren Photostroms, der bei 0,3 V für **pDTT** (unter Sonnenlichtbeleuchtung) gesammelt wurde. Zusätzlich wurden auch Veränderungen in den diacetylenischen Signalen beobachtet (grün hervorgehoben), mit abwechselnder Zunahme der Intensitäten der  $\text{-C}\equiv\text{C-}/\text{Cu}$  (1933  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\text{-C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen (2181  $\text{cm}^{-1}$ ), hauptsächlich im Potentialbereich von 0,4 bis 0,2 V (Abbildung 4d). Orientierungseffekte auf dieses Signal können nicht ausgeschlossen werden.<sup>[41]</sup> Bemerkenswerterweise wurde das Signal bei 2181  $\text{cm}^{-1}$  um ca. 20  $\text{cm}^{-1}$  rotverschoben



**Abbildung 4.** Operando-Resonanz-Raman-Spektren von CAPs/Cu in 0,1 m KOH. Die Spektren wurden mit einem 561-nm-Laser aufgenommen. a) Resonanz-Raman-Spektren von CAPs/Cu bei offenem Stromkreis (OCP). Die roten Markierungen zeigen Banden an, die mit  $\text{-C}\equiv\text{C}$ -Bindungen korrelieren. b) Potentialabhängige Differenz-Raman-Spektren von **pDIT**/Cu. Die Differenzspektren bei jedem Potential stehen gegen das bei 0,6 V aufgenommene Spektrum. c) Potentialabhängige Differenzintensitäten der Raman-Banden bei 1238, 1289, 1463–1481 und 1506  $\text{cm}^{-1}$  für **pDIT**/Cu. d) Potentialabhängige Differenzintensitäten der Raman-Banden bei 1588, 1933 und 2161–2184  $\text{cm}^{-1}$  für **pDIT**/Cu.

(2161  $\text{cm}^{-1}$  bei 0,4 V, Abbildung S24b). Dies senkt die zum Brechen der  $\text{-C}\equiv\text{C}$ -Bindung erforderliche Energie drastisch und erreicht einen noch niedrigeren Wert als **pDET**/Cu (2170  $\text{cm}^{-1}$ ), wodurch die höchste HER von **pDIT**/Cu unter den CAPs im alkalischen Medium erklärt werden kann.

Schließlich detektierten wir den Anstieg einer Schwingungsbande bei 1588  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Bande erschien bei 0,6 V, war aber in **pDIT** unter trockenen (ohne Elektrolyt) und offenen (OCP) Bedingungen fast nicht vorhanden (mit vernachlässigbarer Intensität, Abbildung S25). Eine eindeutige Zuordnung dieses Signals ist im Moment nicht möglich. Es könnte dem  $\text{-C}\equiv\text{C}$ -Zwischenprodukt<sup>[31]</sup> entsprechen oder auf eine Dithienothiophen-Wasser-Wechselwirkung zurückzuführen sein. Weitere Signale (1977 und 2095  $\text{cm}^{-1}$ ) traten im Bereich der Dreifachbindung auf und wurden einem Zwischenzustand oder einem transienten  $\text{-C}\equiv\text{C}$ - zugeordnet, wie er zuvor beobachtet wurde.<sup>[23]</sup>

**Vorgeschlagener Mechanismus:** Zum weiteren Verständnis der an **pDIT**/Cu stattfindenden Wasserstoffentwicklung wurden niederfrequente Resonanz-Raman-Messungen bei 561-nm- und 594-nm-Laseranregung durchgeführt. Interessanterweise bewirkt die etwas energieärmere Anregung auch eine photoinduzierte Ladungstrennung für die niederenergetischen Schwingungsmoden (Abbildung S26). Bei Anregung mit 561 nm wurden einige der Schwingungen im Ver-

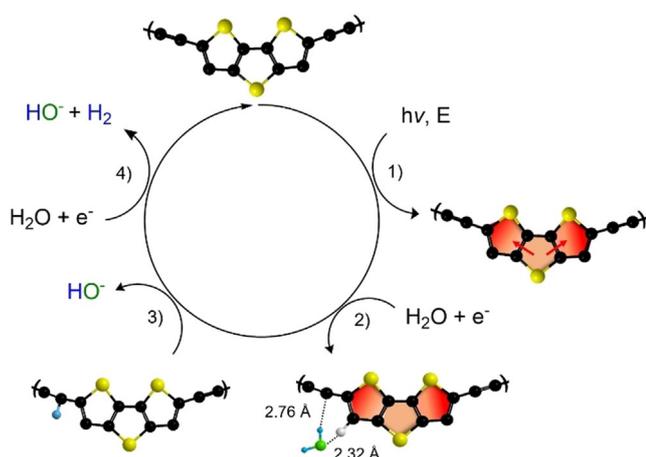
gleich zu 594 nm zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben: zum einen das Signal bei 814  $\text{cm}^{-1}$  (vs. 819  $\text{cm}^{-1}$ ), das der asymmetrischen C-S-Streckung der äußeren Thiophenringe, gekoppelt mit der symmetrischen C-S-Streckung des inneren Thiophenrings, entspricht. Zum anderen das Signal bei 933  $\text{cm}^{-1}$  (vs. 937  $\text{cm}^{-1}$ ), welches auf die  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta(\text{H})\text{-C}_\beta$ -Scherenbewegung zurückzuführen ist, die das  $\text{C}_\beta(\text{H})$  in die Nähe der  $\text{-C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung bringt, gekoppelt mit den Diacetylen-Biegeschwingungen. Diese Verschiebungen deuten darauf hin, dass die photoinduzierten Prozesse hauptsächlich an den Dithienothiophen-Kernen von **pDIT** stattfinden. Da sowohl die Normalmoden bei 814/819  $\text{cm}^{-1}$  als auch die bei 933/937  $\text{cm}^{-1}$  das  $\text{C}_\beta$  näher an die diacetylenischen Strukturereinheiten bringen, schlagen wir vor, dass der Wasserdissoziationsschritt über ein sechsatomiges Zwischenprodukt erfolgt, bei dem Wasser mit dem ausreichend elektronenreichen  $\text{C}_\beta(\text{H})$  des äußeren Thiophenrings wechselwirkt. Eine solche C-H(Thiophen)⋯H-O(Wasser)-Wechselwirkung (Abbildung S27a) wurde bereits früher als die bevorzugte Geometrie zwischen Thiophen und Wasser berichtet<sup>[42]</sup> und wird hier als stark genug vorgeschlagen, um die (H)O-H-Bindung im Wassermolekül zu brechen.

Zusätzlich beinhalten die untersuchten Normalmoden jedoch auch C-S-Streckschwingungen, welche einen weiteren möglichen Weg zur Protonengenerierung darstellen. In diesem Fall ist die Wechselwirkung von S(äußeres Thiophen)⋯H-O(Wasser) mit der erhöhten Elektronendichte des äußeren Thiophens von **pDIT** möglich (Abbildung S27b). Um nachzuweisen, welche Wechselwirkung günstiger ist, wurden ausführliche DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311++G(d,p)) der vorgeschlagenen Zwischenstufen für **pDIT**-(Dimer)-Wasser durchgeführt. Hierbei wurde der Abstand der Wasserstoffbrückenbindung C-H(Thiophen)⋯O(Wasser) auf 2,32 Å berechnet, während der Abstand O-H⋯C(Dreifachbindung) 2,76 Å betrug. Damit liegen diese Werte im Bereich typischer Wasserstoffbrücken-Bindungslängen.<sup>[42]</sup> Die andere vorgeschlagene Intermediat-Geometrie S(äußeres Thiophen)⋯H-O(Wasser) konnte durch DFT-Berechnungen nicht vorhergesagt werden.

Zusammenfassend schlagen wir vor, dass die Wasserstoffentwicklung im alkalischen Medium an **pDIT** über folgende Schritte abläuft (Abbildung 5): Eine photoinduzierte Ladungstrennung bewirkt die Zunahme der Elektronendichte der äußeren Thiophene von **pDIT** (1) und ermöglicht diesen, mit Wasser zu wechselwirken. Diese Wechselwirkung führt zum Wasserdissoziationsschritt (2), der das Proton bereitstellt, das für den Volmer-Schritt (3) an Site 2 benötigt wird (Abbildung 3b). Die Wasserstofffreisetzung, die den Katalysator zurück in seinen Grundzustand bringt, erfolgt über den Heyrovsky-Schritt (4) (Abbildung 5).

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit demonstrieren wir Thiophen-basierte konjugierte acetylenische Polymere als hocheffiziente Photokathoden in alkalischen Medium durch die Einführung dualer aktiver Stellen für die Wasserdissoziation und Wasserstoffentwicklung. Insbesondere stellt **pDIT** auf kommer-



**Abbildung 5.** Vorgeschlagener Mechanismus der HER an pDTP im alkalischen Medium.

ziellem Cu-Schaum eine Maßstabs-PEC-HER-Leistung mit einer Photostromdichte von ca.  $170 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei 0,3 V vs. RHE unter Sonnenlichtbestrahlung dar. Durch die gewonnenen Erkenntnisse aus DFT-Berechnungen und elektrochemischer Operando-RR-Spektroskopie schlagen wir vor, dass die photoaktivierten  $C_\beta$  der äußeren Thiophene der Di-thieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophen-Einheiten und die Dreifachbindungen als dual-aktive Stellen bei der Wasserstoffentwicklung im basischen Milieu kooperieren. Diese Erkenntnisse geben nicht nur neue Einblicke in organische Materialien für die Wasserspaltung, sondern auch für andere photoelektrokatalytische Prozesse wie  $\text{N}_2$ -Reduktion und  $\text{CO}_2$ -Fixierung. Damit ebnet diese Arbeit mit Sicherheit den Weg für die Synthese neuer und effizienterer Materialien.

### Danksagung

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt von dem Graphene Flagship (GrapheneCore3, No. 881603) und dem ERC Grant (T2DCP, No. 819698). Wir danken dem cfaed (Center for Advancing Electronics Dresden) und dem Dresden Center for Nanoanalysis (DCN) der TU Dresden. I.W. dankt dem Exzellenzcluster UniSysCat (EXC 2008/1-390540038). C.S. und A.M. danken dem ERC Grant (CoG 2016 EspLORE, No. 724610). A.T. und C.N. danken dem DFG TRR 234 „CatalLight“ (B7 und Z2) und der Forschungsinfrastruktur INST 275/257-1. M.B. dankt Dr. Tao Zhang, Huanhuan Shi, Dr. Markus Löffler (DCN) und Dr. Zhongquan Liao für die vorläufige Charakterisierung, Dr. Moritz Kuehnel und Dr. Uttam Gupta für vorläufige Messungen, Dr. Jian Zhang und Dr. Ahiud Morag für fruchtbare Diskussionen und Prof. Fabrizia Negri für vorläufige Berechnungen. C.J.Q. dankt Markus Göbel für hilfreiche Anregungen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Alkalisches Medium · Cokatalysator-freie Photokathoden · Duale Zentren · Konjugierte Polymere · Wasserstoffentwicklung

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 21–36.
- [2] L. Mascaretti, A. Dutta, Š. Kment, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, R. Zbořil, A. Naldoni, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1805513.
- [3] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- [4] A. Landman, H. Dotan, G. E. Shter, M. Wullenkord, A. Houaijia, A. Maljusch, G. S. Grader, A. Rothschild, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 646–651.
- [5] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, E. Thimsen, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 456–461.
- [6] C. G. Morales-Guio, S. D. Tilley, H. Vrubel, M. Grätzel, X. Hu, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3059.
- [7] P. Dai, W. Li, J. Xie, Y. He, J. Thorne, G. McMahon, J. Zhan, D. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13493–13497; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13711–13715.
- [8] C. Li, T. Hisatomi, O. Watanabe, M. Nakabayashi, N. Shibata, K. Domen, J. J. Delaunay, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1493–1500.
- [9] X. Yu, M. S. Prévot, N. Guijarro, K. Sivula, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7596.
- [10] J. R. McKone, A. P. Pieterick, H. B. Gray, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 223–231.
- [11] J. Luo, S. D. Tilley, L. Steier, M. Schreier, M. T. Mayer, H. J. Fan, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 1395–1402.
- [12] S. Youn Chae, S. Jin Park, S. Gyu Han, H. Jung, C.-W. Kim, C. Jeong, O.-S. Joo, B. Koun Min, Y. Jeong Hwang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15673–15681.
- [13] S. Chen, D. Huang, P. Xu, W. Xue, L. Lei, M. Cheng, R. Wang, X. Liu, R. Deng, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 2286–2322.
- [14] S. Otep, T. Michinobu, Q. Zhang, *Sol. RRL* **2019**, 1900395.
- [15] L. Yao, A. Rahmanudin, N. Guijarro, K. Sivula, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1802585.
- [16] G. Zhang, Z.-A. Lan, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15712–15727; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15940–15956.
- [17] K. Oka, K. Noguchi, T. Suga, H. Nishide, B. Winther-Jensen, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1803286.
- [18] C. H. Ng, C. A. Ohlin, S. Qiu, C. Sun, B. Winther-Jensen, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3253–3262.
- [19] K. Oka, O. Tsujimura, T. Suga, H. Nishide, B. Winther-Jensen, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1335–1342.
- [20] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80.
- [21] Y.-Y. Han, X.-L. Lu, S.-F. Tang, X.-P. Yin, Z.-W. Wei, T.-B. Lu, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702992.
- [22] T. Zhang, Y. Hou, V. Dzhagan, Z. Liao, G. Chai, M. Löffler, D. Olanas, A. Milani, S. Xu, M. Tommasini, D. R. T. Zahn, Z. Zheng, E. Zschech, R. Jordan, X. Feng, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1140.
- [23] H. Sun, I. H. Öner, T. Wang, T. Zhang, O. Selyshchev, C. Neumann, Y. Fu, Z. Liao, S. Xu, Y. Hou, A. Turchanin, D. R. T. Zahn, E. Zschech, I. M. Weidinger, J. Zhang, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10368–10374; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 10476–10482.
- [24] H. Sun, C. Neumann, T. Zhang, M. Löffler, A. Wolf, Y. Hou, A. Turchanin, J. Zhang, X. Feng, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900961.
- [25] X. Wang, Y. Zheng, W. Sheng, Z. J. Xu, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Mater. Today* **2020**, *36*, 125–138.

- [26] N. Mahmood, Y. Yao, J.-W. Zhang, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou, *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700464.
- [27] C. G. Morales-Guio, L. Liardet, M. T. Mayer, S. D. Tilley, M. Grätzel, X. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 664–667; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 674–677.
- [28] S. Ida, K. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, Y. Matsumoto, T. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17343–17345.
- [29] K. A. Click, D. R. Beauchamp, Z. Huang, W. Chen, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1174–1179.
- [30] C. J. Querebillo, I. H. Öner, P. Hildebrandt, K. H. Ly, I. M. Weidinger, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 16048–16053.
- [31] H. K. Ly, I. Weidinger, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 2328–2342.
- [32] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3256–3258.
- [33] X. Lu, Z. Liu, J. Li, J. Zhang, Z. Guo, *Appl. Catal. B* **2017**, *209*, 657–662.
- [34] Y. Zhang, T. Mori, J. Ye, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6294–6295.
- [35] S. Xu, H. Sun, M. Addicoat, B. P. Biswal, F. He, S. Park, S. Paasch, T. Zhang, W. Sheng, E. Brunner, Y. Hou, M. Richter, X. Feng, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2006274.
- [36] T. Sick, A. G. Hufnagel, J. Kampmann, I. Kondofersky, M. Calik, J. M. Rotter, A. Evans, M. Döblinger, S. Herbert, K. Peters, D. Böhm, P. Knochel, D. D. Medina, D. Fattakhova-Rohlfing, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2085–2092.
- [37] D. L. Pastoetter, S. Xu, M. Borrelli, M. Addicoat, B. P. Biswal, S. Paasch, A. Dianat, H. Thomas, R. Berger, S. Reineke, E. Brunner, G. Cuniberti, M. Richter, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23620–23625; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 23827–23832.
- [38] P. Bornoz, M. S. Prévot, X. Yu, N. Guijarro, K. Sivula, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15338–15341.
- [39] 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.
- [40] W. Sheng, Z. Zhuang, M. Gao, J. Zheng, J. G. Chen, Y. Yan, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5848.
- [41] R. Götz, K. H. Ly, P. Wrzolek, A. Dianat, A. Croy, G. Cuniberti, P. Hildebrandt, M. Schwalbe, I. M. Weidinger, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10637–10647.
- [42] J. G. Wasserman, K. J. Murphy, J. J. Newby, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 10406–10417.

Manuskript erhalten: 31. März 2021  
Veränderte Fassung erhalten: 22. Juni 2021  
Akzeptierte Fassung online: 25. Juni 2021  
Endgültige Fassung online: 14. Juli 2021