



Photoinduzierte Erzeugung von Ladungsträgern in epitaktischen MOF-Dünnschichten: hohe Leistung aufgrund einer indirekten elektronischen Bandlücke?**

Jinxuan Liu,* Wencai Zhou, Jianxi Liu, Ian Howard, Goran Kilibarda, Sabine Schlabach, Damien Coupry, Matthew Addicoat, Satoru Yoneda, Yusuke Tsutsui, Tsuneaki Sakurai, Shu Seki, Zhengbang Wang, Peter Lindemann, Engelbert Redel, Thomas Heine und Christof Wöll*

Abstract: Bei anorganischen Halbleitern führt kristalline Ordnung zur Bildung einer elektronischen Bandstruktur, die deutliche Unterschiede zu ungeordnetem Material aufweist; z. B. können indirekte Bandlücken auftreten. Bei organischen Halbleitern werden solche Effekte üblicherweise nicht in Betracht gezogen, da die Bänder in der Regel flach sind und die Bandlücke daher direkt ist. Wir präsentieren hier genaue Berechnungen der elektronischen Struktur, die zeigen, dass geordnete Porphyrinstrukturen eine geringe Dispersion besetzter und nichtbesetzter Bänder aufweisen, was die Bildung einer kleinen indirekten Bandlücke zur Folge hat. Wir haben solche geordneten Strukturen experimentell mithilfe der Flüssigphasenepitaxie hergestellt und weisen nach, dass die entsprechenden kristallinen organischen Halbleiter über verbesserte photophysikalische Eigenschaften, z. B. eine hohe Ladungsträgermobilität und hohe Effizienz der Erzeugung von Ladungsträgern, verfügen. Das große Potenzial dieses neuartigen Materials demonstrieren wir anhand eines effizienten organischen Photovoltaiksystems.

In den letzten Jahren ist die Nachfrage nach Systemen, die Sonnenenergie in elektrische Energie umwandeln, immer schneller gestiegen. Zwar werden die gegenwärtig höchsten Umwandlungseffizienzen von photovoltaischen Zellen auf Basis anorganischer Halbleiter wie Silicium erreicht, aller-

dings bieten organische Materialien eine interessante, kostengünstigere Alternative.

Auch wenn erste Berichte über organische Photovoltaikzellen bereits vor 50 Jahren erschienen sind,^[1] haben sich ihr Wirkungsgrad und ihre Stabilität seitdem nur sehr langsam verbessert. Noch immer erfolgt die Suche nach organischen Molekülen, die sich als aktives Material für organische Photovoltaiksysteme eignen, überwiegend mithilfe von empirischen Ansätzen. Hier stellen wir ein hoch geordnetes Material mit einer genau bekannten Struktur vor, dessen Eigenschaften präzise ausgehend von der Berechnung seiner elektronischen Struktur eingestellt werden können. Wir weisen nach, dass in diesen hoch geordneten Systemen ein zusätzlicher Mechanismus – die Bildung indirekter Bandlücken^[2] (Abbildung 1) – eine für die Photovoltaik potenziell wichtige Rolle spielt. Indirekte Bandlücken sind günstig im Hinblick auf eine schnelle und hoch effiziente Ladungstrennung und können die Rekombination der Ladungsträger wesentlich unterdrücken.

Die Bedeutung regelmäßiger Anordnungen photoaktiver Moleküle für organische photovoltaische Systeme wird deutlich, wenn man eine bestimmte Klasse biologischer Moleküle betrachtet: die Porphyrine. In natürlichen Systemen bilden diese Licht sammelnden Moleküle typischerweise säulenförmige Strukturen, durch die das absorbierte Sonnenlicht in Form von Exzitonen transportiert wird. La-

[*] Dr. J. Liu, W. Zhou, J. Liu, Dr. Z. Wang, P. Lindemann, Dr. E. Redel, Prof. Dr. C. Wöll

Institut für Funktionale Grenzflächen
Karlsruher Institut für Technologie
76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)
E-Mail: jinxuan.liu@dlut.edu.cn
christof.woell@kit.edu

Dr. J. Liu
Institute of Artificial Photosynthesis
State Key Laboratory of Fine Chemicals
Dalian University of Technology (China)

Dr. I. Howard
Institut für Mikrostrukturtechnik
Karlsruher Institut für Technologie (Deutschland)
Dr. G. Kilibarda, Dr. S. Schlabach
Institut für Angewandte Materialien
Karlsruher Institut für Technologie (Deutschland)

D. Coupry, Dr. M. Addicoat, Prof. T. Heine
Technik und Wissenschaft

Jacobs University Bremen (Deutschland)

S. Yoneda, Y. Tsutsui, Dr. T. Sakurai, Prof. Dr. S. Seki
Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,
Osaka University (Japan)

[**] Wir danken den W. Guo, S. Heissler, Dr. M. Silvestre, Dr. H. Sezen, Dr. Rüdiger Berger, Dr. P. G. Weidler und Dr. H. Gliemann für ihre Unterstützung bei den Experimenten und für wertvolle Diskussionen. Dank gilt außerdem Dr. A. Kuc für ihre Unterstützung bei Bandstrukturberechnungen. Die Arbeit wurde von der DFG im Rahmen des SPP 1362 finanziell unterstützt. W. Zhou, J. Liu und Z. Wang danken dem chinesischen Stipendienrat (Chinese Scholarship Council, CSC) für die finanzielle Unterstützung. M. Addicoat wurde vom Marie-S.-Curie-IIF-Programm finanziell unterstützt. Die Arbeiten wurden am Labor für Mikroskopie und Spektroskopie der KNMF, KIT, durchgeführt. MOF = Metall-organisches Gerüst.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201501862> zu finden.

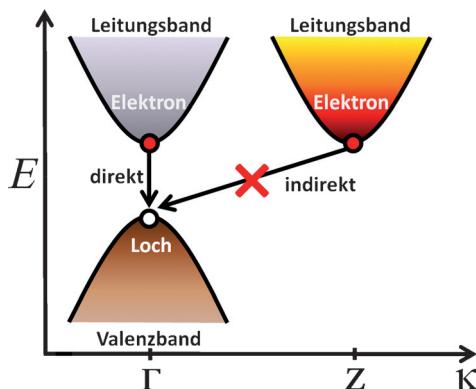


Abbildung 1. Rekombination freier Elektronen und Löcher in einem Festkörper mit einer indirekten und einer direkten Bandlücke. Die Elektronen-Loch-Rekombination ist in einem Festkörper mit indirekter Bandlücke deutlich erschwert.^[2]

dungstrennung, d.h. die Aufspaltung des Exzitons in ein Elektron e und ein Loch h , erfolgt in einem Chlorophyll-Pigmentzentrum.^[3]

In der Vergangenheit wurden umfangreiche Arbeiten zur Herstellung definierter, dünner Porphyrinschichten über Gasphasenabscheidung von Porphyrinmolekülen auf Festkörpersubstraten durchgeführt. Diese Herstellungsmethode ist allerdings sehr kostspielig. Deutlich günstiger ist die Selbstorganisation.^[4] Besonders im zweitgenannten Fall sind in den letzten Jahren deutliche Fortschritte erzielt wurden,^[5] jedoch sind die resultierenden Systeme nicht hoch geordnet und nicht kristallin.

Wir präsentieren hier einen unkonventionellen Ansatz zur Herstellung kristalliner Porphyrinbeschichtungen mithilfe eingeschränkter Selbstorganisation unter Verwendung eines kostengünstigen und leicht skalierbaren Verfahrens. Grundlage ist die Flüssigphasenepitaxie (LPE), mit der hoch orientierte, hoch poröse, kristalline und monolithische Dünnsschichten lagenweise auf transparenten und leitfähigen Substraten aufgewachsen werden können. Das dazu verwendete Sprühverfahren^[6] ermöglicht vergleichsweise große Substratgrößen (bis zu $10 \times 10 \text{ cm}^2$) und kann prinzipiell auch als kontinuierlicher Prozess ausgestaltet werden. Es bietet damit einen großen Vorteil gegenüber z.B. der Schleuderbeschichtung, bei der die maximale Größe begrenzt und keine kontinuierliche Beschichtung möglich ist.

Bei den durch das LPE-Verfahren hergestellten, kristallinen Porphyrinfestkörpern handelt es sich um eine spezielle Variante Metall-organischer Gerüste (MOFs). Diese hoch geordneten Hybridverbindungen haben in den letzten Jahrzehnten enormes Interesse gefunden.^[7] Grundsätzlich werden MOFs durch Kupplung organischer Streben (Linker) an metallische oder metalloxidische Knotenpunkte gebildet. Unsere Arbeiten konzentrierten sich auf einen besonderen MOF-Typ mit der Bezeichnung „SURMOF-2“. Das wesentliche Element der zugrunde liegenden Struktur sind Schichten aus so ge-

nannten Schaufelradeinheiten, die Stapel mit einer P4-Gesamtsymmetrie bilden.^[8] Porphyrinbasierte MOFs wurden bereits früher untersucht,^[9] die Herstellung monolithischer, homogener Schichten auf Substraten, die als Elektroden in einem organischen Photovoltaiksystem eingesetzt werden können, ist jedoch bislang nicht gelungen. Im Unterschied zu MOF-Pulvern, die mithilfe von solvothermalen Verfahren hergestellt werden,^[10] erfolgt das Aufwachsen von SURMOFs in einem Layer-by-Layer-Verfahren auf entsprechend funktionalisierten Substraten (Abbildung 2a). Wegen der definierten Verankerung des MOF-Gerüsts auf den Elektroden verfügen SURMOFs über ein großes Potenzial für elektrische Anwendungen z.B. in der Elektrochemie^[11] und für die Herstellung von elektrisch leitenden Dünnsschichten.^[12]

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir leitfähige FTO-Substrate (FTO = Fluor-dotiertes Zinnoxid) als Bogenelektrode. Als Topelektrode wurde ein Iod-Triiod-Elektrolyt (I^-/I_3^- in Acetonitril) eingesetzt (Abbildung 2b). Bei diesem robusten Kontaktierverfahren sind mechanische oder chemische (durch Reaktion mit aufgedampften Metall-

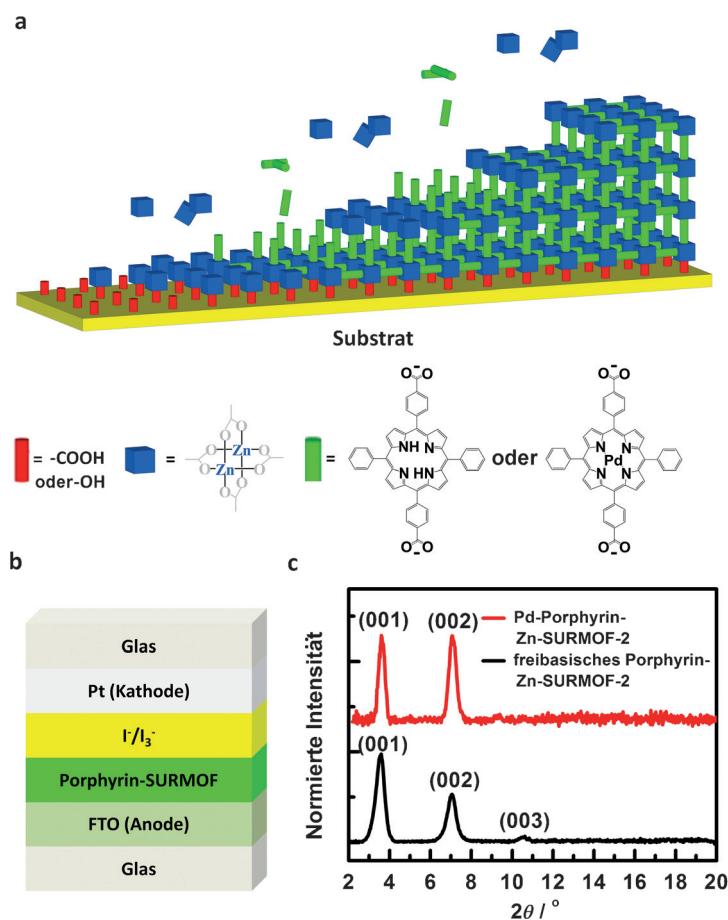


Abbildung 2. SURMOF-Herstellung und -Charakterisierung. a) Idealisierte schematische Darstellung des Layer-by-Layer-Wachstums mittels Flüssigphasenepitaxie auf funktionalisierten Substraten mit Zinkacetat und Porphyrinliganden. b) Architektur einer photovoltaischen Zelle auf der Basis eines Porphyrin-SURMOF. c) Röntgendiffraktometrische Daten (out-of-plane) von auf FTO-Glas-substraten aufgewachsenen, nicht-metallierten Porphyrin-Zn-SURMOF-2- oder Pd-Porphyrin-Zn-SURMOF-2-Strukturen.

atomen verursachte) Beschädigungen der MOF-Dünnsschicht praktisch ausgeschlossen.

Die röntgendiffraktometrischen (XRD-)Daten in Abbildung 2c für eine Prophyrin-Zn-SURMOF-2-Struktur (Herstellung aus nicht-metalliertem Porphyrin, etwa 300 nm Schichtdicke) zeigen deutliche Beugungsreflexe, die belegen, dass ein hoch orientierter und hoch geordneter kristalliner organischer Festkörper vorliegt (Abbildungen S1–S4 der Hintergrundinformationen). Weitere Charakterisierungen durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) sowie UV/Vis- und IR-Spektroskopie (Abbildungen S5–S11) bestätigen diesen Befund.

Der intrinsische Transport und die Effizienz der Erzeugung von Ladungsträgern innerhalb der definierten SURMOF-Dünnsschichten wurden mithilfe eines mit der Transientenabsorptionsspektroskopie (TAS) gekoppelten Blitzlichtphotolysesystems mit zeitaufgelöster Mikrowellenleitfähigkeitsmessung (FP-TRMC) untersucht. Sowohl für die nicht-metallierten Strukturen als auch für die Pd-Prophyrin-Zn-SURMOF-2-Strukturen belegen die Daten nach Photoanregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm eine hohe transiente Leitfähigkeit ($\varphi \Sigma \mu$; Abbildung S26). Darüber hinaus wurden eine transiente Absorption und Photobleichung im Bereich der Soret-Banden beobachtet (Abbildung S27), was auf die Photoerzeugung von Prophyrinradikal-Kationen (Löchern) schließen lässt. Die Effizienz der Ladungsträgererzeugung (φ) betrug $\varphi = 5.0 \times 10^{-2}$ bzw. 9.5×10^{-2} für die nicht-metallierten Schichten bzw. die auf Pd-Prophyrinen basierenden MOF-Schichten. Derart hohe Effizienzwerte wurden bisher für organische Materialien noch nicht gemessen. Die höchsten für andere MOF-Materialien^[13] oder porphyrinbasierte kovalente organische Gerüststrukturen (COFs)^[14] veröffentlichten Werte betragen ca. 10^{-4} , sind also fast drei Größenordnungen kleiner als der hier gemessene Wert. Da die mittels FP-TRMC und TAS bestimmten kinetischen Profile gut miteinander korrelierten (Abbildung S28), konnte auch die lokale Ladungsträgermobilität für Löcher in den SURMOFs bestimmt werden. Die Werte in Höhe von $0.002 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für eine Pd-Prophyrin-Zn-SURMOF-2-Struktur und von $0.003\text{--}0.004 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für eine nicht-metallierte Prophyrin-Zn-SURMOF-2-Struktur sind gegenüber den für eine andere MOF-Struktur, MIL-125(Ti),^[15] erreichten Werten von $\mu_h \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sehr hoch, liegen jedoch deutlich unter dem für eine Tetrathiafulvalen-basierte MOF-Struktur^[13a] gemessenen Wert von $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Im nächsten Schritt verwendeten wir dieses Prophyrin-basierte MOF-Material für die Herstellung einer photovoltaischen Zelle. Abbildung 3 zeigt die Strom-Spannungs(*J-V*)-Kurve eines auf einer (nicht-metallierten) Prophyrin-Zn-SURMOF-2-Struktur basierenden Photovoltaiksystems bei Bestrahlung mit künstlichem Sonnenlicht.

Die Analyse der in Abbildung 3 gezeigten Daten ergibt eine Leerlaufspannung von 0.57 V, eine Kurzschlussstromdichte von 0.45 mA cm^{-2} , einen Füllfaktor von 0.55 sowie eine Effizienz von 0.2%. Durch die einfachste Modifizierungsmethode, die Metallierung mithilfe eines Pd-Atoms im Zentrum dieser polycyclischen Verbindung (Abbildung 2), erhöht sich die Effizienz bereits auf mehr als das Doppelte, nämlich

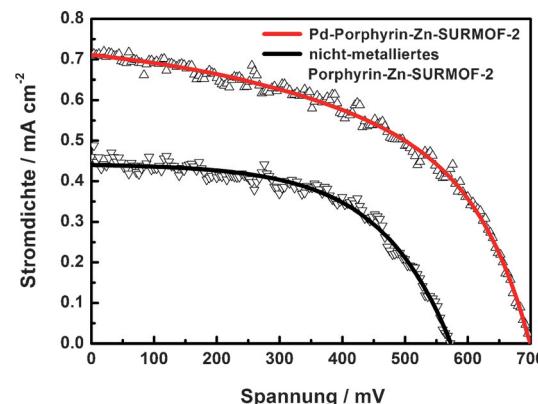


Abbildung 3. Photostrom als Funktion der Spannung (*J-V*), gemessen für ein Photovoltaiksystem auf der Grundlage von freibasischen Prophyrin-Zn-SURMOF-2- oder Pd-Prophyrin-Zn-SURMOF-2-Strukturen unter Bestrahlung mit künstlichem Sonnenlicht AM 1.5 G (100 mW cm^{-2}) mit einem flüssigen Elektrolyt (I^-/I_3^-) und einer aktiven Oberfläche von 0.25 cm^2 .

auf 0.45% (Abbildung 3; Leerlaufspannung 0.7 V, Kurzschlussstromdichte 0.71 mA cm^{-2} , Füllfaktor 0.65). Wir führen diese guten Werte für das Pd-System auf die hohe Effizienz der Erzeugung von Phototrägern in diesem MOF-Material zurück (siehe oben).

Für ein aus lediglich einer Komponente bestehendes, organisches System sind die Kennwerte dieser Solarzelle recht eindrucksvoll. Die entsprechenden Photowiderstandswerte (Abbildung S13–S14) lassen darauf schließen, dass die Exzitonendiffusionslänge in porphyrinbasierten SURMOFs recht groß ist und mehrere 100 nm betragen muss. Über große Exzitonendiffusionslängen von über 20 nm wurde bereits früher im Zusammenhang mit quasi-periodischen nematischen Packungen von Porphyrineinheiten^[4] berichtet (Abbildung 4a).

Die Funktionsweise unseres Prophyrin-SURMOF-basierten Photovoltaiksystems lässt sich mithilfe des Energieniveau-Diagramms durch die günstigen Positionen des F:SnO_2 -Substratbandes^[16] und der Molekülorbitale der Prophyrin-SURMOFs erklären. Auf Grundlage dieser bekannten Eigenschaften und unserer Rechnungen (siehe Hintergrundinformationen) schlagen wir vor, dass die Elektronen von den MOF-Porphyrinliganden in das FTO-Substrat injiziert werden (Abbildung 4b).

Photolumineszenz- und Transiente-Absorptions-Daten (Abbildungen S15, S16) zeigen eine deutliche Abnahme der Singulett-Exzitonen-Lebensdauer gegenüber derjenigen der jeweiligen Porphyrine in Lösung und lassen auf eine rasche Bildung und hohe Ausbeute langlebiger Zustände durch Umwandlung des Singulett-Exzitons in Triplettzustände schließen.

Das Vorhandensein eines organischen Feststoffes mit einer bekannten, streng periodischen Struktur ermöglicht genaue Berechnungen der elektronischen Struktur. Zunächst wurde dazu die atomistische MOF-Struktur mithilfe von Kraftfeldrechnungen bestimmt. Anschließend wurden die elektronische Struktur und das optische Absorptionsspektrum berechnet. Tatsächlich ist die HOMO-LUMO-Ener-

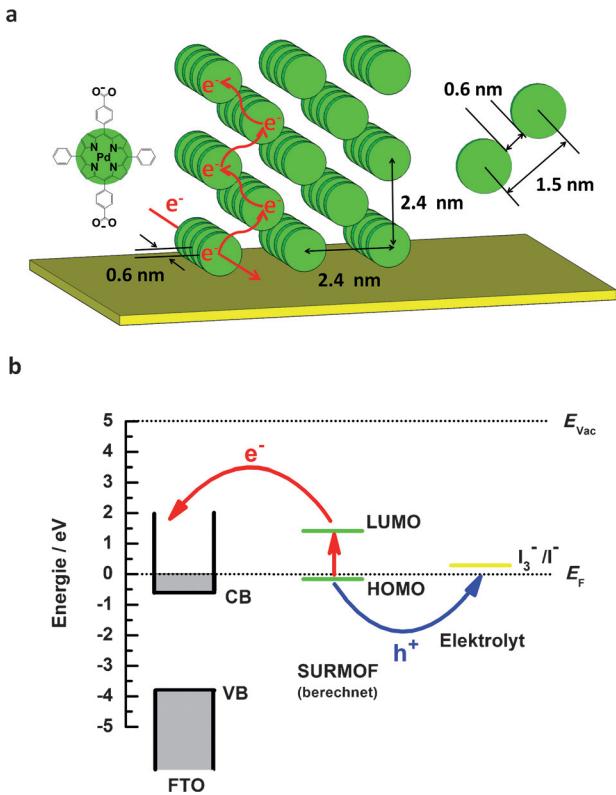


Abbildung 4. a) Nematische Stapelung von Porphyrineinheiten zu Porphyrin-SURMOFs. Schaufelräder sind weggelassen. b) Photonenabsorptions- und Exzitonentrennungsprozess in einem Porphyrin-SURMOF-basierten Photovoltaiksystem. Die Positionen der energetischen Niveaus des Iod/Triiodid-Elektrolyts in Acetonitril wurden Lit. [17] entnommen. CB = Leitungsband, VB = Valenzband, E_F = Fermi-Niveau.

giedifferenz eines gesättigten, einzelnen Porphyrinmoleküls im Wesentlichen identisch mit der Bandlücke am Γ -Punkt der Bandstruktur. Für die nicht-metallierte Porphyrin-Zn-SURMOF-2-Struktur stimmt die Bandlücke bei 1.58 eV (DFTB-Wert; DFTB = Density-Functional based Tight-Binding) nahezu exakt mit der HOMO-LUMO-Lücke des gesättigten einzelnen Porphyrinmoleküls bei 1.60 eV überein. Der letztgenannte Wert ist vergleichbar mit dem Wert zeitabhängiger TD-DFT Rechnungen von 1.51 eV für das gesamte System. Durch Einbringen der metallischen Pd-Zentren erhöht sich die Bandlücke auf 1.94 eV (Pd-Porphyrin-Zn-SURMOF-2) bzw. 1.88 eV (Zn-Porphyrin-Zn-SURMOF-2).

Danach untersuchten wir die GGA-DFT-Bandstruktur von Pd-Porphyrin-Zn-SURMOF-2, dem System mit der höchsten Effizienz in dieser Studie (Abbildung 5). Auf den ersten Blick scheinen die Bänder erwartungsgemäß überwiegend flach zu sein. Bei näherer Betrachtung weisen sowohl Valenz- als auch Leitungsänder eine kleine, aber deutliche Dispersion von etwa 3 meV auf.

Am größten ist die Dispersion in Γ -Z-Richtung senkrecht zu den Schaufelradebenen entlang den Säulen der gestapelten Porphyrinscheiben. Damit ist der intermolekulare Überlapp entlang den Säulen am stärksten. Mithilfe der Dispersion lassen sich die effektiven Massen der Ladungsträger abschätzen. Diese betragen $4.5 m_e$ (Löcher) bzw. $9.6 m_e$ (Elektronen) und liegen damit eine Größenordnung über den entsprechenden Werten traditioneller Halbleiter, wie Silicium, und sind gegenüber den Werten anderer organischer Materialien recht hoch. Das Minimum des Leitungsbands findet sich am Z-Punkt, das Maximum des Valenzbandes (VB) am Γ -Punkt. Die hier untersuchte SURMOF-2-Struktur ist daher als Halbleiter mit indirekter Bandlücke^[18] zu klassifizieren. Die Größe dieser durch die Banddispersion verursachten, indirekten Lücke beträgt lediglich 5 meV und reicht damit für eine effiziente Elektronen-Loch-Trennung sicher nicht aus. Befinden sich Elektronen und Löcher jedoch im relaxierten Zustand, wird die direkte Elektronen-Loch-Rekombination, anders als bei Systemen mit direkten Bandlücken, unterdrückt. Die gute Ladungsträgermobilität und die unterdrückte Rekombination sind in Einklang mit den eindrucksvollen Eigenschaften des MOF-basierten organischen Photovoltaiksystems.

Soweit wir wissen, wurden indirekte Bandlücken noch nicht in Verbindung mit organischen Halbleitern realisiert und bisher auch kaum diskutiert.^[2] Die Tatsache, dass die indirekte Bandlücke der Pd-Porphyrin-Zn-SURMOF-2-Struktur deutlich größer ist als die der nicht-metallierten Porphyrin-Zn-SURMOF-2-Struktur, ist in Einklang mit der deutlich besseren photovoltaischen Leistung des aus den metallierten Porphyrinen aufgebauten SURMOF.

Eine Berechnung der Exzitonlebensdauer zur Abschätzung der Exzitonendiffusionslänge war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Trotzdem glauben wir an einen Zusammenhang zwischen der experimentell beobachteten, unerwartet hohen Leistung von MOF-basierten organischen

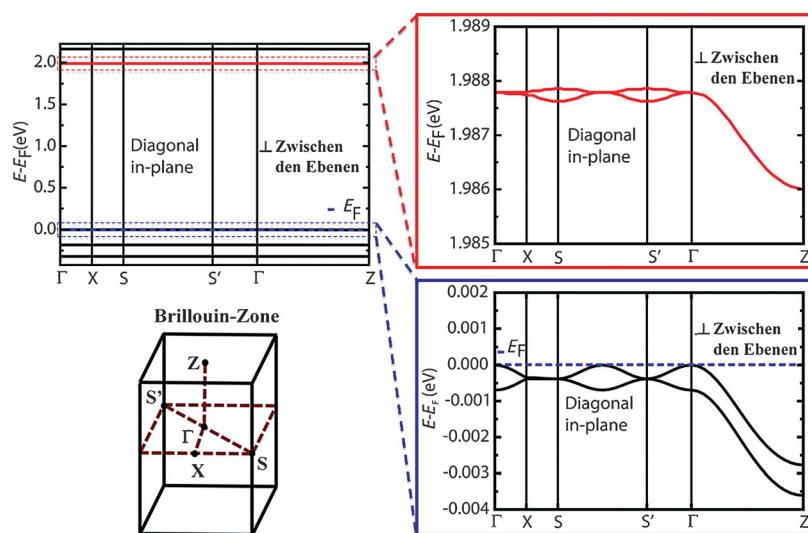


Abbildung 5. Bandstruktur von Pd-Porphyrin-Zn-SURMOF-2. Berechnete Bandstruktur auf PBE-Niveau; die Bezeichnung der k-Punkte hoher Symmetrie ergibt sich aus der Skizze der Brillouin-Zone (links). Vergrößerte Darstellungen der beiden Grenzbänder des Leitungsbandes und Valenzbandes sind rechts abgebildet. Das Fermi-Niveau ist hier als Valenzbandmaximum definiert.

photovoltaischen Systemen und der Tatsache, dass es sich bei den hier untersuchten Porphyrin-MOFs um Halbleiter mit indirekter Bandlücke handelt.

Da die hergestellten kristallinen Gitter hoch porös sind, denken wir, dass es möglich ist, durch weitere Modifikationen noch höhere photovoltaische Leistungen zu erzielen. Ein Füllen der Poren innerhalb der Gerüststrukturen mit molekularen Ladungsdonoren oder -akzeptoren sollte die Ladungstrennung deutlich verbessern. Photoaktive Moleküle, wie Fullerene oder lumineszierende, Eu-basierte Moleküle,^[19] wurden bereits in MOF-Gerüststrukturen eingebracht. Außerdem ist die zur Herstellung der SURMOFs genutzte Flüssigphasenepitaxie gut für die Heteroepitaxie geeignet.^[20] Auf diese Weise können SURMOF-Hetero-Schichten mit jeweils unterschiedlichen, porphyrinbasierten Linkern gestapelt werden. Eine Modifikation der Linker in der Art, dass diese in verschiedenen Spektralbereichen absorbieren, wird in einer deutlichen Erhöhung des Gesamtwirkungsgrads resultieren. Dank ihrer günstigen mechanischen Eigenschaften^[21] eignen sich MOF-Dünnsschichten auch für die Herstellung flexibler Systeme. Von einer zukünftigen, noch detaillierteren Analyse dieser hoch geordneten, kristallinen Systeme mithilfe leistungsfähiger theoretischer Methoden erwarten wir uns weitere Impulse zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit von auf SURMOFs basierenden photovoltaischen Zellen.

Experimentelles

Die Porphyrin-SURMOFs wurden mithilfe eines automatischen Sprühsystems mit hohem Durchsatz direkt auf verschiedene Substrate aufgebracht. Die Proben wurden umfassend durch XRD, IR, XPS, SEM, Fluoreszenzspektroskopie, CV, UV/Vis, TAS und FP-TRMC charakterisiert. Für die photovoltaischen Systeme wurden Porphyrin-SURMOFs durch Aufwachsen auf FTO-Anoden hergestellt. Als Anode fungierte Pt-beschichtetes Glas mit einem I⁻/I₃⁻-Elektrolyt. Einzelheiten bezüglich der Behandlung der Substrate, Präparation der Porphyrin-SURMOFs, Herstellung der Photovoltaiksysteme, Charakterisierungsverfahren und Kraftfeld- sowie DFT-Rechnungen sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

Stichwörter: Halbleiter · Metall-organische Gerüste · Phototrägermobilität · Photovoltaische Zelle · Porphyrin

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7441–7445
Angew. Chem. **2015**, *127*, 7549–7553

- [1] L. T. Dou, J. B. You, Z. R. Hong, Z. Xu, G. Li, R. A. Street, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6642–6671.
- [2] D.-K. Seo, R. Hoffmann, *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *102*, 23–32.
- [3] H. Zhou, X. F. Li, T. X. Fan, F. E. Osterloh, J. Ding, E. M. Sabio, D. Zhang, Q. X. Guo, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 951–956.
- [4] A. Huijser, B. M. J. M. Suijkerbuijk, R. J. M. K. Gebbink, T. J. Savenije, L. D. A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2485–2492.
- [5] a) K. E. Martin, Z. C. Wang, T. Busani, R. M. Garcia, Z. Chen, Y. B. Jiang, Y. J. Song, J. L. Jacobsen, T. T. Vu, N. E. Schore, B. S.

Swartzentruber, C. J. Medforth, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8194–8201; b) K. K. Ng, J. F. Lovell, A. Vedadi, T. Hajian, G. Zheng, *ACS Nano* **2013**, *7*, 3484–3490; c) T. Higashino, H. Imahori, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 448–463.

- [6] H. K. Arslan, O. Shekhah, J. Wohlgemuth, M. Franzreb, R. A. Fischer, C. Wöll, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4228–4231.
- [7] a) J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450–1459; b) O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081–1106; c) L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1124; d) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 974–986; e) P. Ramaswamy, N. E. Wong, G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5913–5932.
- [8] J. X. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Bräse, S. Grosjean, A. Godt, X. L. Feng, K. Müllen, I. B. Magdau, T. Heine, C. Wöll, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 1–5.
- [9] a) R. Makura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 565–571; b) S. Motoyama, R. Makura, O. Sakata, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5640–5643; c) D. W. Feng, W. C. Chung, Z. W. Wei, Z. Y. Gu, H. L. Jiang, Y. P. Chen, D. J. Daresbourg, H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17105–17110; d) M. C. So, S. Jin, H.-J. Son, G. P. Wiederrecht, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15698–15701; e) H. J. Son, S. Y. Jin, S. Patwardhan, S. J. Wezenberg, N. C. Jeong, M. So, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, G. C. Schatz, R. Q. Snurr, O. K. Farha, G. P. Wiederrecht, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 862–869.
- [10] X. M. Chen, M. L. Tong, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 162–170.
- [11] A. Dragässer, O. Shekhah, O. Zybaylo, C. Shen, M. Buck, C. Wöll, D. Schlettwein, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 663–665.
- [12] A. A. Talin, A. Centrone, A. C. Ford, M. E. Foster, V. Stavila, P. Haney, R. A. Kinney, V. Szalai, F. El Gabaly, H. P. Yoon, F. Leonard, M. D. Allendorf, *Science* **2014**, *343*, 66–69.
- [13] a) T. C. Narayan, T. Miyakai, S. Seki, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12932–12935; b) L. Sun, T. Miyakai, S. Seki, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8185–8188.
- [14] a) A. Kira, T. Umeyama, Y. Matano, K. Yoshida, S. Isoda, J. K. Park, D. Kim, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3198–3200; b) X. Feng, L. L. Liu, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, S. Irle, Y. P. Dong, A. Nagai, D. L. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2618–2622; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2672–2676.
- [15] M. A. Nasalevich, M. G. Goesten, T. J. Savenije, F. Kapteijn, J. Gascon, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10575–10577.
- [16] a) M. Turrión, J. Bisquert, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9397–9403; b) A. Klein, C. Korber, A. Wachau, F. Sauferlich, Y. Gassenbauer, S. P. Harvey, D. E. Proffit, T. O. Mason, *Materials* **2010**, *3*, 4892–4914.
- [17] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819–1826.
- [18] P. Hofmann, *Solid State Physics: An introduction*, Wiley-VCH, Berlin, **2008**.
- [19] H. C. Streit, M. Adlung, O. Shekhah, X. Stammer, H. K. Arslan, O. Zybaylo, T. Ladnorg, H. Gliemann, M. Franzreb, C. Wöll, C. Wickleder, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2699–2702.
- [20] Z. B. Wang, J. X. Liu, B. Lukose, Z. G. Gu, P. G. Weidler, H. Gliemann, T. Heine, C. Wöll, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1526–1529.
- [21] S. Bundschuh, O. Kraft, H. K. Arslan, H. Gliemann, P. G. Weidler, C. Wöll, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 101910–101913.

Eingegangen am 26. Februar 2015
Online veröffentlicht am 8. Mai 2015