

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Schlussbericht

Verbund: 05K2019 - LUCENT

Zuwendungsempfänger: Universität Hamburg
Projektleitung: Prof. Dr. Dorota Koziej
E-Mail: dkoziej@physnet.uni-hamburg.de
Förderkennzeichen: 05K19GU7
Förderzeitraum: 01.07.2019 - 30.06.2023
Zuwendung: 359.223,73 €
Projektträger: Projektträger DESY

Zusätzlicher Kontakt: tamim.bakfalouni@uni-hamburg.de
Zusätzlicher Name: Bakfalouni, Tamim

Genutzte Großgeräte:	Labor	Gerät	Experiment
	DESY	PETRA III	
	Materie	Photonen	
Diplomarbeiten:	0		
Dissertationen:	0		
Habilitationen:	0		
Referierte Publikationen:	7		
Andere Veröffentlichungen:	13		
Patente:	0		
Bachelorarbeiten:	4		
Masterarbeiten:	1		
Staatsexamen:	0		

Dieser Bericht wurde beim Projektträger über einen individuellen Online-Zugang vom Projektleiter eingereicht und am 16.02.2024 10:32 für eine Veröffentlichung freigegeben.

Eingehende Darstellung (wird veröffentlicht)

Zuwendungsempfänger: Prof. Dr. Dorota Koziej	Förderkennzeichen: 05K19GU7
Vorhabenbezeichnung: LUCENT Untersuchung photoaktiver Nanostrukturen mit hochenergetischer Röntgenstrahlung	
Laufzeit des Vorhabens: von 01.07.2019 bis 30.06.2023	
Berichtszeitraum: von 01.07.2019 bis 30.06.2023	

1. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse.

Ziel des LUCENT-Projekts war es, strukturelle Veränderungen von photoaktiven Nanopartikeln und Nanofilmen unter Synthese- und Einsatzbedingungen (*in situ* und *operando*) aufzudecken. Durch die *in situ*-Experimente soll ein besseres Verständnis darüber gewonnen werden, wie transiente Zwischenzustände während der Synthese die finalen Eigenschaften der Partikel und Filme beeinflussen. So können die Synthesebedingungen rational optimiert werden. Ziel der *operando*-Experimente ist es, herauszufinden, welche strukturellen Änderungen an der Grenzfläche zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyten stattfinden, wenn das System beleuchtet und unter Spannung betrieben wird.

Um diese Ziele zu erreichen, haben wir Probenumgebungen für Kleinwinkel- und Weitwinkelröntgenstreuung (SAXS und WAXS) sowie Totalstreuung gekoppelt mit *pair-distribution function* Analyse (TS-PDF) für simultane Photoelektrochemie (PEC) entwickelt. Mit diesen Probenumgebungen konnten wir in enger Zusammenarbeit zwischen LMU (PD Dr. Bert Nickel) und UHH (Prof. Dr. Dorota Koziej) sehr erfolgreiche Experimente mit hochenergetischer Röntgenstrahlung an der Beamline P07@DESY durchführen. Diese Experimente fanden im Rahmen eines Langzeitantrags (LTP) statt. Die enge wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mit DESY wurde so weiter gestärkt. Ausserdem, haben wir mit *Quick Extended X-ray Absorption Fine Structure* (QEXAFS) Experimente an P64@DESY durchgeführt. Diese ermöglichten es, die gesammelten Daten aus den Röntgenstreuungsexperimenten, welche während der Nanopartikelsynthese akquiriert wurden, mit strukturellen und chemischen Informationen zu komplementieren.

Zusammenfassend konnten folgende Ergebnisse gewonnen werden: Das Wachstum von Kobaltoxid-, Kupfer-, Palladium- und Kupfer-Palladium-Nanopartikeln konnte von der atomaren- bis zur Nanometerskala untersucht werden. Durch die Kombination von PDF und QEXAFS konnten wir die chemische Zustandsveränderung von dem metallischen Vorläufer hin zu der Bildung von Kupfer-, Palladium- und Kupfer-Palladium-Nanopartikeln beobachten.

Während die Kupfer-Palladium-Nanopartikel der klassischen Keimbildungstheorie folgt, bei dem die Partikel zunächst nukleieren und dann wachsen, läuft das Wachstum von Kobaltoxid und Kupfer - Partikeln über sehr kleine, partikuläre Zwischenzustände ab. Im Fall von Kobaltoxid fügen diese sich in

zufälliger Orientierung zu größeren, porösen Partikeln zusammen. Anders ist die im Falle der Kupfernanopartikel. Diese weisen die Kristallstruktur von Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) auf, welche dann wiederum in metallisches Kupfer (Cu) nach der Aggregation der Partikel übergeht. Die geordneten Kupfer-Palladium-Partikel formen eine regelmäßige Überstruktur nach der Synthese aus. Hinzufügend sei zu erwähnen, dass wir im Rahmen des Projektes dazu in der Lage waren die Einflüsse der strukturellen Veränderung von dünnen Kupferbismutoxid (CuBi_2O_4) Filmen in photoelektrochemischen (PEC) Experimenten zu untersuchen. Aufgrund der schnellen und hoch zeitauflösenden Aufnahmen, der Oberflächenempfindlichkeit und der Nutzung von hoch energetischen Röntgenstrahlen, war es uns möglich den Zusammenhang des Zerfalles der PEC-Eigenschaften von CuBi_2O_4 mit der Bildung einer reduzierten Bismut Phase (Bi) am Elektroden-Elektrolyten Übergang festzustellen.

2. Detaillierter Bericht

1. Technische Ergebnisse

Im Rahmen des Projekts wurden, zusammen mit den LMU-Projektpartner, mehrere Probenumgebungen für die Untersuchung von photoaktiven Nanopartikeln unter Synthesebedingungen (*in situ*) entwickelt (**work package WP1, milestone M1**). Je nach Synthese ergaben sich unterschiedliche Anforderungen (Inertgasatmosphäre, Heizen, Rühren, Injektion von Lösungen, definiertes Probenvolumen).

Die Probenumgebungen erfüllen diese Anforderungen durch ihren flexiblen Aufbau: (a) eine Heizkammer mit Quarzkapillaren als Reaktionsgefäß mit einem Magnetrührer (**Abb. 1d, UHH**), (b) gläsernes Reaktionsgefäß mit Zugängen für Gas und Reagenzien. Viskose Reagenzien können direkt in das gerührte Reaktionsgefäß injiziert werden, weniger viskose durch einen Teflonschlauch (**Abb. 1a-b, LMU**). Für die Untersuchung von Perovskit-Nanokristallen wurde eine optische Faser (reflection probe fiber) zur gleichzeitigen Anregung und Detektion der PL eingebaut (**Abb. 1b und c, LMU**).

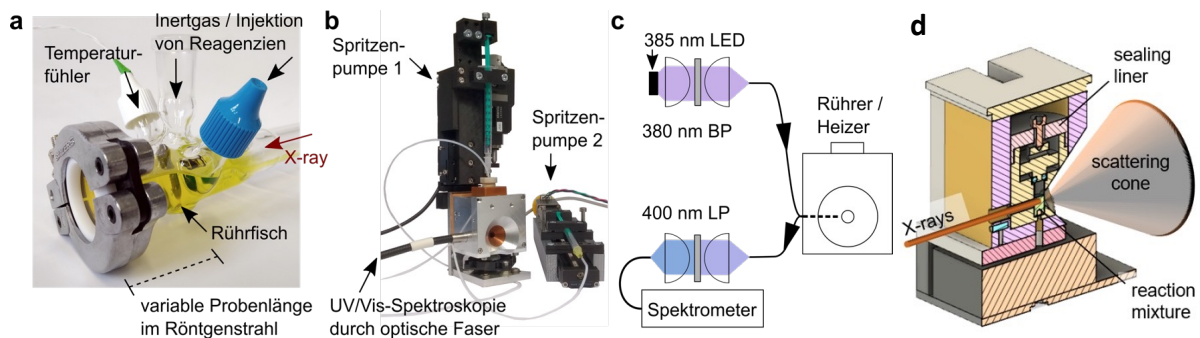


Abbildung 1: a-b,d) Reaktionszellen für Synthesen von Nanopartikeln (*in situ*). a) Glaszellen zur Synthese von Nanokristallen unter Inertgasatmosphäre. c) Reaktionszelle mit Heizer/Rührer sowie Spritzenpumpen zur Injektion von Reagenzien und Zugang für simultane UV/Vis-Spektroskopie.

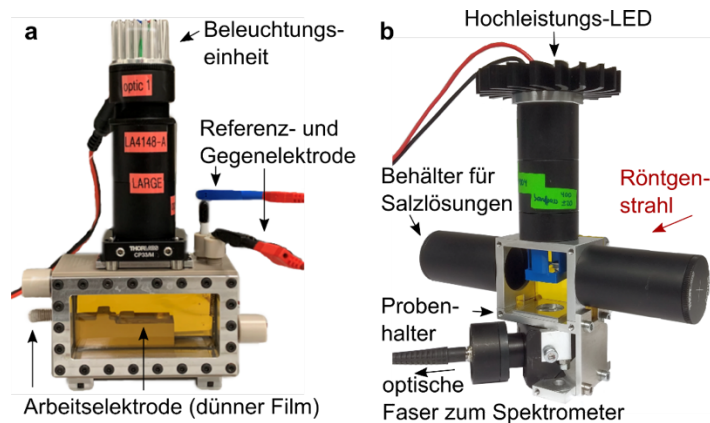


Abbildung 2: Probenumgebungen für Strukturuntersuchung von dünnen Filmen unter Einsatzbedingungen (*operando*). a) homogene LED-Beleuchtung für die Arbeitselektrode einer photoelektrochemischen Zelle. b) Gasdichte Probenumgebung zur kontrollierten Degradation von Filmen mittels intensiver UV-Beleuchtung und hoher Luftfeuchtigkeit.

Neben den Probenumgebungen für *in situ* Synthese wurden Probenumgebungen für die Untersuchung von dünnen Filmen unter Einsatzbedingungen (*operando*) entwickelt (**work package WP1, milestone M3**). Dafür wurde an der LMU eine vielseitige, homogene Hochleistungs-LED-Beleuchtung entwickelt. Mittels dieser Optik lässt sich ein $10 \times 10 \text{ mm}^2$ bis $15 \times 15 \text{ mm}^2$ großer Film mit bis zu 350 mW/cm^2 beleuchten. Außerdem lässt sich die Leistung auf ein Sonnenspektrum (1 sun) kalibrieren. Aktuell sind 385 nm, 410 nm und 520 nm LEDs im Einsatz. Die Beleuchtungseinheit lässt sich auf zwei Probenumgebungen montieren: Erstens der Aufbau für photoelektrochemische (PEC) Experimente an CuBi_2O_4 -Filmen (**Abb. 2a**), zweitens der Aufbau für Licht- und luftfeuchteinduzierte Degradation von Perovskitfilmen (**Abb. 2b**).

Schließlich wurden diese Probenumgebungen erfolgreich in die Beamline P07@DESY integriert. Für simultane Kleinwinkel- und Weitwinkelstreuexperimente (SAXS/WAXS/TS), teilweise unter streifendem Einfall, wurde im Rahmen eines long term proposals (LTP) zusammen mit den Wissenschaftlern am DESY ein zwei-Detektor-Aufbau entwickelt (**work package WP2, milestones M4, M5, M6**). Es wurde eine Röntgenenergie von 100 keV genutzt, da nur so der große maximale Streuvektor q_{max} von 26 \AA^{-1} für total scattering erreicht werden konnte. Die Probe befindet sich in Heliumatmosphäre, um Luftstreuung zu reduzieren. Durch Einfügen einer dünnen Kaptonfolie auf halber Strecke innerhalb des Rohres konnte der Pumpvorgang verkürzt werden, bei gleichbleibend hoher Datenqualität (**work package WP2, milestone M9**). Am Ende des 4.6 m langen Heliumrohres befindet sich der SAXS-Detektor und neben einer seitlichen Aussparung der WAXS-Detektor (**Abb. 3 a und b**). Die Streuvektorbereiche der beiden Detektoren sind überlappend, um eine einheitliche Auswertung zu ermöglichen. Schließlich wurde außerdem ein semitransparenter Strahlfänger aus Tantalfolie (**Abb. 3c**) entwickelt, der es ermöglicht, bei allen Messungen unter streifendem Einfall, wie den Photoelektrochemie- und Degradationsexperimenten, die Position des reflektierten Strahls aufzuzeichnen und damit eventuelle Veränderungen des Einfallswinkels zu detektieren (**work package WP2, milestones M5 and M8**). Der semitransparente Strahlfänger vereinfacht außerdem die Justage des Einfallswinkels, da der reflektierte Strahl unter dem doppelten Einfallswinkel gegenüber dem Direktstrahl detektiert wird (**Abb. 3d**). Die erfolgreiche Einrichtung der Aufbauten wurde durch Messung von Standard-Nanopartikeln und Dünnschichten validiert (**work package WP2, milestone M5 and M10**).

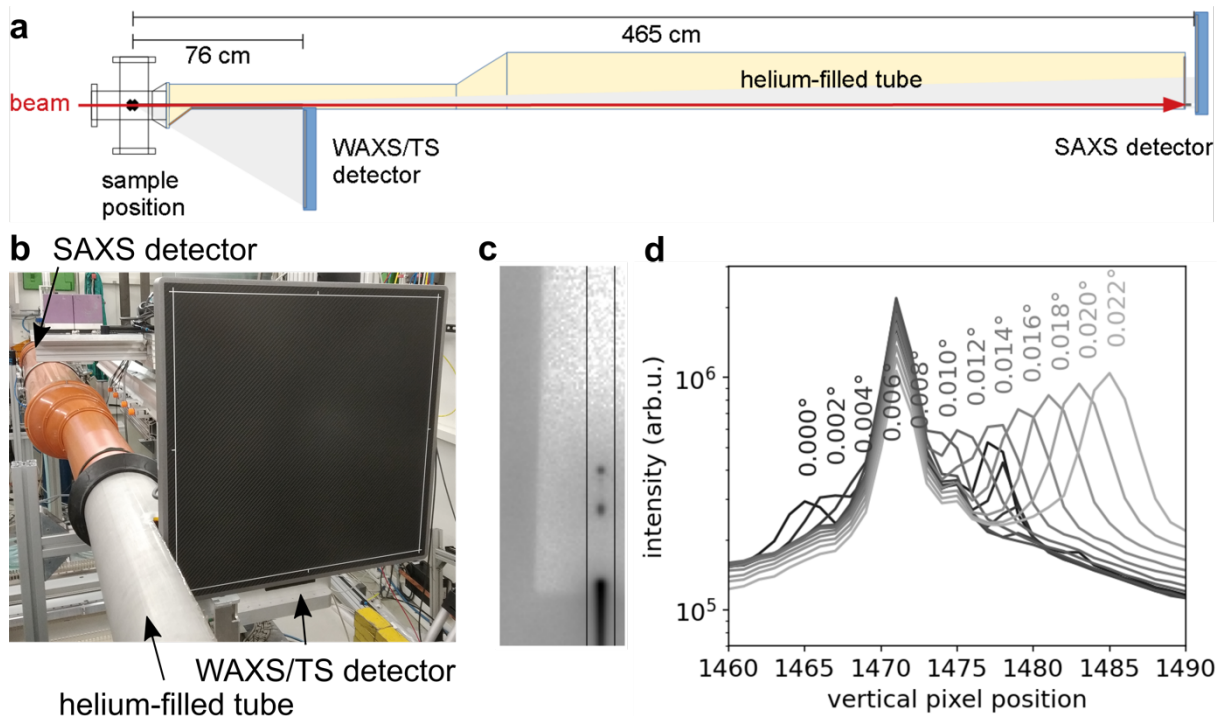


Abbildung 3: Integration der Probenumgebungen in den Messaufbau an der Beamline DESY P07. a,b) Aufbau für simultane SAXS/WAXS/PDF-Experimente mit heliumgefülltem Strahlrohr. c,d) Illustration der präzisen Messung des Einfallswinkels (Legende) durch den SAXS-Detektor mittels eines semitransparenten Strahlfängers aus Tantal. c) Detektorbild, d) vertikaler Schnitt.

2. Wissenschaftliche Ergebnisse

Im Bezug auf in situ-Charakterisierung von Nanopartikelsynthesen wurden folgende Ergebnisse erzielt (**work package M3.1, milestone M12**):

Katalytische Kobaltoxid-Nanopartikel (CoO), hergestellt von der Gruppe von Prof. Dr. Dorota Koziej, wurden mit der SAXS/WAXS-Anlage der LMU (PD Dr. Bert Nickel) sowie an den beamlines P21.1 und P03@DESY mit SAXS charakterisiert. Abb. 4a zeigt die Analyse des Partikelwachstums via SAXS. Der Fit mit einem sphärischen Modell zeigt, dass die Partikel zwar annähernd sphärisch sind, aber an der Oberfläche rau und im Inneren porös sind. Das ist bereits kurz nach Beginn der Reaktion der Fall. Diese Daten konnten in Kombination mit Ergebnissen aus total scattering, TEM und Röntgenspektroskopie, gemeinsam von den Verbundpartnern im Journal Nature Communications veröffentlicht werden (**work package M3.2, milestone M20**).

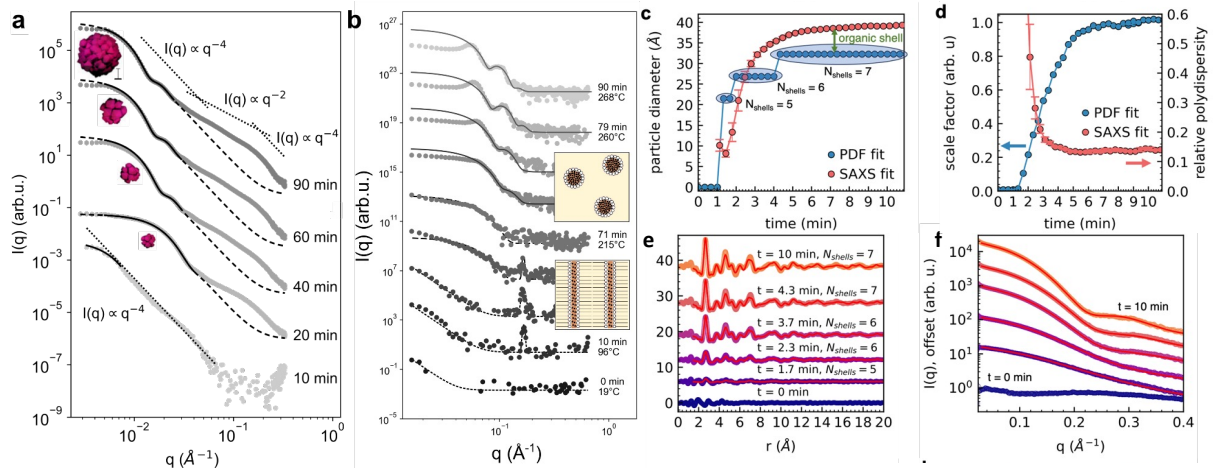


Abbildung 4: Ergebnisse der in situ-Synthese von Nanopartikeln. a) Kobaltoxid (CoO)-Nanopartikel wachsen von Anfang an als poröse, sphärische Agglomerate aus polyhedralen Kristalliten. b) CuPd Metallische Kupfer (Cu) Nanokristalle wachsen dicht gepackt aus einer lamellaren Zwischenphase (Inset).

Darüber hinaus wurde die Herstellung von legierten Kupfer-Palladium-Nanokristallen untersucht (CuPd alloy). Für diese Synthese muss unter ständigem Rühren eine definierte Temperaturrampe gefahren werden, was durch den dafür entwickelten Aufbau ermöglicht wurde. Die SAXS and PDF - Analyse zeigt, dass sich die Nanopartikel kurz nach Erreichen einer Temperatur von von 220°C ausbilden. PDF brachte dabei zum Vorschein, dass die Partikel in Ikosaederform nukleieren und wachsen. Nach dem Abkühlen auf 100°C bildet sich schließlich eine regelmäßige (fcc) Anordnung von Nanokristallen aus, vgl. Abb.5. Diese Superstruktur hat eine Gitterkonstante von 10 nm, die Nanokristalle bilden hier einen sogenannten Superkristall. Dieser lässt sich aufschmelzen und erneut assemblieren. Der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter wie der Kühlrate auf die Qualität dieses Superkristalls wurde untersucht. Eine gemeinsame Veröffentlichung von UHH und LMU wurde erstellt und zur Publizierung eingereicht.

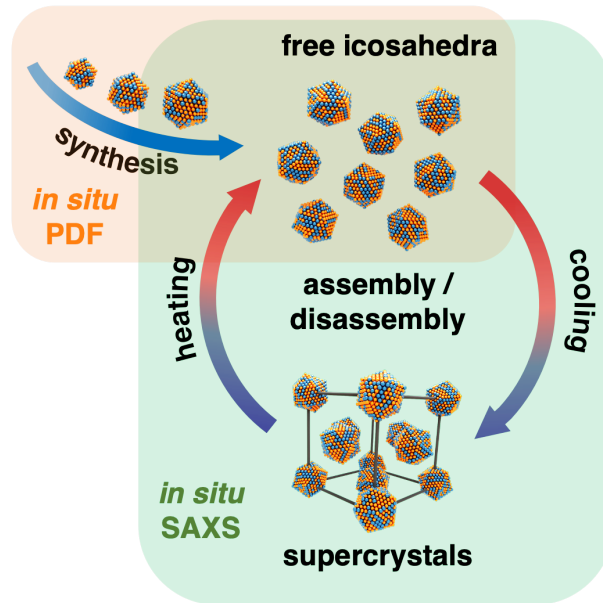


Abbildung 5: Die Legierte Kupfer-Palladium-Nanopartikel nukleieren in Icosaederform und bilden im Laufe der Synthese einen regelmäßigen Superkristall. Das Superkristallwachstum/Auflösung wird nur durch die Temperatur gesteuert. Eine gemeinsame Publikation von LMU und UHH wurde vor Kurzem angereicht. The Pre-print ist bereits veröffentlicht <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-shx8j>.

Außerdem hat LMU ein Modellsystem aus dem Bereich Bleihalid-Perovskit-Nanokristalle untersucht. Durch *in situ* SAXS-Experimente konnten gezeigt werden, dass sich Partikel bereits nach Injektion des ersten Präkursors (CsOI) bilden. Die laufende Auswertung deutet an, dass in weiterem Verlauf die Partikel miteinander fusionieren. Erste Ergebnisse wurden auf der Konferenz GRK Nanohybrid im Oktober 2022 sowie der Soltech-Konferenz im Oktober 2022 präsentiert (**work package M3.2, milestone M20**).

Durch Vergleich der Ergebnisse aus der Synthese von CoO, Pd, Cu, CuPd sowie Perovskit-Nanopartikeln lässt sich feststellen, dass alle untersuchten Synthesen über transiente Zwischenzustände ablaufen. Diese Zwischenzustände haben charakteristische Merkmale in der Klein- und/oder Weitwinkelstreuung. Die Möglichkeit, diese Zustände reproduzierbar zu beobachten und strukturell zu charakterisieren ist eine besondere Stärke unserer simultanen *in situ* SAXS/TS-Experimente. Der ausgebaute Hochenergie-Messplatz an P07 ist weltweit einzigartig und steht den Verbundnutzern über das übliche Proposalsystem zur Verfügung.

Anhand der aufgenommenen *in situ*-Daten wurden Analysestrategien entwickelt, die sich auch auf *operando*-Daten anwenden lassen. Insbesondere wurden *python*-Skripte und *jupyter notebooks* zur live-Integration und Visualisierung der Daten entwickelt. Durch Vergleich von Signal zu Untergrund bei unterschiedlichen Einfallswinkeln konnte eine Strategie zur Wahl des optimalen Einfallswinkels bei GISAXS/GIWAXS entwickelt werden. Die Software wurde erfolgreich an P07 und P62 eingesetzt (**work package M3.1 milestone M13**).

Die Eigenschaften von Nanomaterialien verschlechtern sich häufig bei intensiver Beleuchtung. Um die damit verbundenen strukturellen Änderungen aufzuklären, hat LMU an P07 Experimente an Nanoplatelets auf Substraten durchgeführt (**work package M3.1, milestone M14**). Mit dem

kombinierten Aufbau aus Hochleistungs-LED und PL-Spektroskopie konnten wir den vollständigen Degradationsprozess von Cäsiumbleibromid-Nanoplatelets beobachten. Über die lichtinduzierte Degradation hinaus konnten mit unserer neu entwickelten Probenumgebungen auch Experimente bei erhöhter Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden.

Ein zentrales Ziel des Projekts war es, strukturelle Veränderungen photoelektrochemisch aktiver Dünnschichten unter Einsatzbedingungen (*operando*) aufzuklären.

Wir haben unterschiedliche Materialien die photoelektrochemisch und/oder phototrope Eigenschaften haben, u.a. iron oxide, Sn:doped iron oxide, titania, Pt and copper bismuth oxide, hergestellt und untersucht (**WP3.2 M17-19**). Wir können die Arbeiten in 3D PDF an texturierten Dünnschichten, Operando PDF an schwach streuenden Übergangsmetalloxiden, und Operando-PDF/SAXS Emerging Materials unterteilen.

Im Rahmen des Teilprojekts der UHH in Zusammenarbeit mit Prof. Billinge (Columbia University) und Dr. Dippel (DESY) wurde eine Methode zur Untersuchung der kristallografischen Textur von Dünnschichten am Beispiel eine faser-texturierten Platin-Dünnschicht entwickelt. Diese wurde im Juli 2022 publiziert (IUCrJ 9, 5, 2022 und MSc Arbeit S. Harouna-Mayer). Um diese Analysemethode weiterzuentwickeln und eine umfassendere Anwendung zu ermöglichen, wurden weitere, schwerer auswertbare Proben mit schwächer ausgeprägter Textur, geringerem Röntgenstreuquerschnitt und geringerer kristallografischer Symmetrie im Vergleich zu der zuvor untersuchten Platin-Dünnschicht gemessen (HfO und TiN in verschiedenen Dicken und auf unterschiedlichen Substraten). Die Datenauswertung ist noch ausstehend.

Die PDF Methode wurde zur Untersuchung von photo-elektro-aktiven Dünnschichten mittels operando Totalstreuungsmessungen auf schwach streuende Übergangsmetalloxide angewendet. Zur Untersuchung wurden Dünnschichten aus Hämatit und Anatas mittels Lackschleuderbeschichtung von FTO (fluor-dotiertes Zinnoxid (fluorine-doped tin oxide)) aus ethanolischen Suspensionen von Magnetit- und Anatasnanopartikeln hergestellt. Die Messungen zeigten die Sensitivität der Streiflichtgeometrie gegenüber der Ebenheit der Oberfläche der Proben. Weiterhin haben wir eine automatisierte Datenverarbeitungsmethode vorgestellt, welche eine potentielle Unsicherheit im Proben-Detektor-Abstand durch Verwendung der Messgeometrie mit zwei Detektoren korrigiert. Gleichzeitig wird der Hintergrund in den Röntgenbeugungsbildern abzieht, welcher durch Streuung im Elektrolyten und am kristallinen FTO-Substrat entsteht. Dieser Schritt ist entscheidend für eine weitergehende Analyse der Proben mittels PDF. Analysen der PDFs offenbarten eine exzellente Stabilität der TiO₂ Dünnschichten während der photoelektrochemischen Wasserspaltung. (MSc Patrick Ewerhardt, 2022, UHH)

Neben TiO₂, Fe₂O₃ wurde zinndotiertes Eisenoxid und Praseodymiumoxid auf die Eigenschaften in Bezug auf photoelektrochemische Wasserspaltung und photochromische Eigenschaften untersucht. Die Zinndotierung verbessert nicht nur die Leitfähigkeit der Eisenoxiddünnschichten, durch die Zinndotierung konnte auch ein erstaunlich hoher Photostrom von 0.65 mA/cm² bei 1.23V vs. RHE erzeugt werden (Faktor 4 im Vergleich zu nicht dotierten Proben). Bei der Herstellung der Eisenoxid Photoelektroden werden Magnetit Nanopartikel synthetisiert, auf ein Substrat abgeschieden und anschließend kalziniert, wobei eine Phasenumwandlung von Magnetit zu Hämatit erfolgt. Durch den hinzugefügten Zinnvorläufer bei der Eisenoxid Nanopartikel Synthese wird je nach Zinnkonzentration vermehrt Hämatit, anstatt nur Magnetit wie bei der zinnfreien Synthese, gebildet. Dieser Sachverhalt kann für eine effizientere Photoelektrodenherstellung genutzt werden. Um den Einfluss des Zinnvorläufers auf die Synthese besser zu verstehen wurden in-situ PDF Messungen der

Eisenoxidsynthese mit unterschiedlichen Zinnkonzentrationen durchgeführt (03/2023). Ein Teil der Ergebnisse wurden in Rahmen des BSc Arbeit von Paul Kühn ausgewertet aber die PDF-Analyse ist noch ausstehend. Die photochromen Praseodymiumoxidfilme stellen sich als morphologisch nicht stabil heraus und deswegen wurden keine operando Experimente durchgeführt.

Die UHH hat die Herstellung der Kupferbismuthoxid (CuBi_2O_4)-Filme auf Fluor-dotierten Zinnoxid (FTO) entwickelt. An diesen Filmen konnten sehr erfolgreich: *operando* Photoelektrochemie + GISAXS/GIPDF-Experimente durchgeführt werden (**work package M3.1 milestone M15, work package 3.2 milestones M17 und M18**). Wir haben CuBi_2O_4 gewählt, da es einerseits ausreichend stabil und photoelektrochemisch aktiv ist, sich durch Messungen der Leerlaufspannung (OCP), *linearer Sweep-Voltammetrie* (LSV) und *Chronoamperometrie* (CA) charakterisieren lässt, sich andererseits aber schnell genug verändert, z.B. durch lichtinduzierte Degradation, sodass Röntgenmessungen in Echtzeit möglich sind. Während die LMU die GISAXS-Analyse vorgenommen hat, wurde an der UHH die Filme via Photo-Elektrochemie, XANES, ICP-MS, SEM charakterisiert und in situ PDF-Analyse durchgeführt.

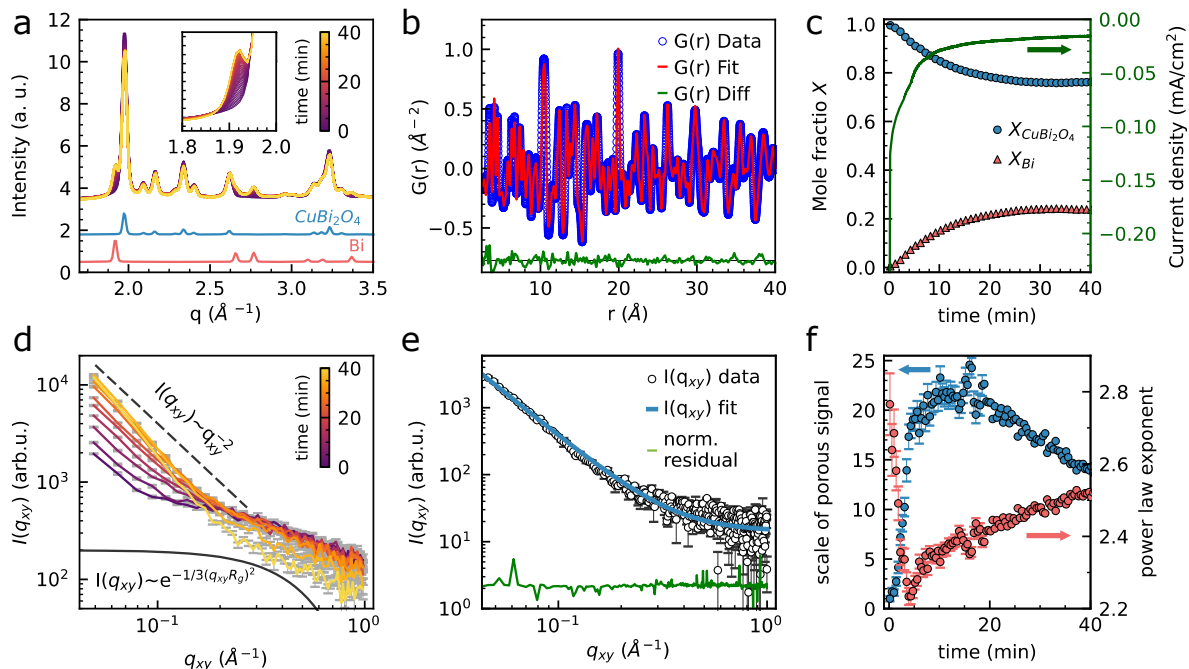


Abbildung 6: Zeitaufgelöste Photodegradations-Studien an CuBi_2O_4 . **a** Zeitaufgelöste Darstellung des operando Röntgenstreusignals der Oberfläche einer CuBi_2O_4 Elektrode unter Beleuchtung und konstanter angelegter Spannung (0.5V vs. RHE). Eine Vergrößerung des Bereiches zwischen 1.8 und 2.0 \AA^{-1} zeigt die schnelle Bildung von metallischem Bi über die Zeit. **b** Fit der operando atomaren Paarverteilungsfunktion (PDF) nach 40 Minuten CA. Bei dem Fit (rote Linie) der experimentellen Daten (blaue Kreise) wurde die Präsenz von koexistierenden Phasen von CuBi_2O_4 und Bi berücksichtigt. Die Abweichung zwischen experimentellen Daten und dem Fit ist mit einem Versatz dargestellt (grüne Linie). **c** Entwicklung des Verhältnisses zwischen der CuBi_2O_4 Phase (blaue Kreise) und der Bi Phase (rote Dreiecke) während der Messung der CA ermittelt durch den Fit der experimentellen PDF. Zudem ist die Änderung der gemessenen Stromdichte gezeigt (grüne Linie). **d** Operando GISAXS Signal bei 0-40 min der CA. Das Potenzgesetz q_{xy}^{-2} (schwarz, gestrichelte Linie) und das Guinier-Gesetz (durchgezogene, schwarze Linie) zeigt das Hintergrundsignal kleiner Strukturen (< 0,5nm) zu Beginn der CA. **e** Exemplarischer Fit des Signals aus d nach 40 min CA. **f** Skalierung des Potenzgesetzes

welches auf eine Porosität hinweist (normiert auf den Anfangswert), und des Exponenten des zugehörigen Potenzgesetzes als Funktion der Zeit.

Wir präsentieren einen neuartigen Ansatz, in dem Röntgenstreuung unter streifendem Einfall ermöglicht, strukturelle Veränderungen an der Oberfläche photoaktiver Filme in einer PEC Zelle operando zu beobachten (siehe **Abbildung 9**). Diese Methode wurde angewendet um die Photodegradation zu untersuchen, welche die Leistungsfähigkeit von CuBi_2O_4 als vielversprechende Photokathode für die PEC-Wasserspaltung beeinflusst. Unsere Messungen zeigen, dass der 90%ige Verlust des stationären Photostroms in den ersten Minuten der PEC-Wasserspaltung mit der Bildung von metallischem Bi an der Oberfläche des CuBi_2O_4 Films korrelieren. Die Bildung von metallischem Cu hingegen erfolgt mit einer deutlich langsameren Geschwindigkeit bei längerer Chronoamperometrie, wie zusätzliche ex-situ XANES Messungen zeigen. Zusätzlich fanden wir heraus, dass die Cu^{2+} Ionen mit einer konstanten Geschwindigkeit in den Elektrolyten übergehen, während die Bi^{3+} Ionen wahrscheinlich durch einen ebenfalls stattfindenden anodischen Photokorrosionsprozess, eine BiPO_4 Phase an der Oberfläche des Films bilden. Eine gemeinsame Publikation von LMU und UHH wurde vor Kurzem veröffentlicht (*Angewandte Chemie International Edition* 62, no. 43 (2023)).

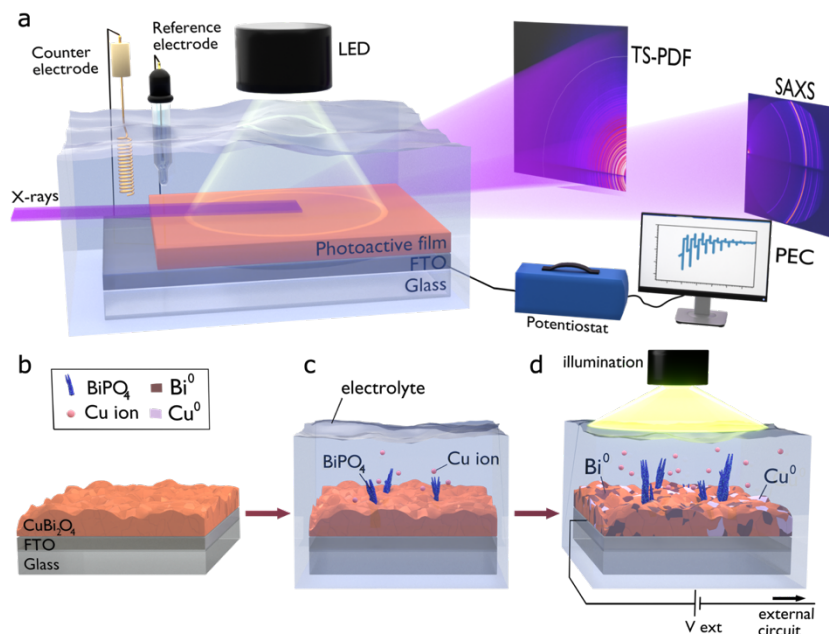


Abbildung 7. Schema des Photoelektrochemischen Versuchsaufbaus sowie ein Überblick über die wichtigsten Ergebnisse der bisherigen Arbeit. **a** Schematische Darstellung des multimodalen Versuchsaufbaus. Die photoelektrochemischen Eigenschaften einer photoaktiven CuBi_2O_4 Dünnschicht werden unter Beleuchtung in einer Elektrolytlösung mit Hilfe eines Potentiostaten in einer Standard-3-Elektroden-Konfiguration untersucht. Gleichzeitig ermöglichen zwei 2D Röntgendetektoren die simultane Messung von Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) sowie der Totalen Streuung und derer Paarverteilungsfunktion (TS-PDF) von der Filmoberfläche unter streifendem Einfall. **b, c, d** Darstellung der Degradationsmechanismen von CuBi_2O_4 Elektroden im Elektrolyten ohne bzw. mit angelegter Spannung und Beleuchtung.

3. Vergleich des Stands des Vorhabens mit der ursprünglichen (bzw. mit Zustimmung des Zuwendungsgebers geänderten) Arbeits-, Zeit- und Ausgabenplanung (inkl. Erläuterung des Kassenbestandes).

Die Arbeits- und Kostenplanung wurde weitgehend eingehalten. Wir haben regelmäßige, ca. wöchentlich, eine einstündige Zoom-Besprechungen abgehalten. Außerdem haben wir alle technischen Aspekte (Proben, Probenumgebungen, Auswerteprotokolle für die gemeinsamen Strahlzeiten, Folien der Besprechungen, relevante eigene Vorträge und Literatur) auf der Wissensplattform *Confluence* hochgeladen, die vom Leibniz-Rechenzentrum (LMU) bereitgestellt wird. Von Seiten der LMU ist das Projekt bis zum ursprünglich geplanten Förderende Juni 2022 gelaufen. UHH hat das Projekt kostenneutral bis Juni 2023 verlängert. LMU hat das Projekt unterstützt und nahm an der Messzeit in November 2022 an. Kleine Änderungen im Finanzplan (UHH) ergaben sich durch die etwas erhöhten Personalkosten (auf Grund der Verlängerung des Vertrags von Davide Derelli, Doktorand UHH). Dem fiskalischen Bericht kann entnommen werden, dass diese Ausgaben kostenneutral durch Einsparungen an anderer Stelle (vor allem Reisen, da wegen Corona-Pandemie haben viele Konferenzen online stattgefunden) ausgeglichen wurden.

4. Haben sich die Aussichten für die Erreichung der Ziele des Vorhabens innerhalb des angegebenen Berichtszeitraums gegenüber dem ursprünglichen Antrag geändert (Begründung)? Sind inzwischen von dritter Seite FE-Ergebnisse bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant sind?

Die Ziele des Lucent Projektes wurden vollständig und zufriedenstellen erreicht.

5. Sind oder werden Änderungen in der Zielsetzung notwendig?

Keine Neuausrichtung in der Zielsetzung war notwendig.

6. Jährliche Fortschreibung des Verwertungsplans.

Total scattering wird als Charakterisierungsmethoden von mehreren Gruppen weltweit weiterentwickelt. Die Methode profitiert enorm von den verbesserten Strahleigenschaften der neuen Synchrotronquellen im Hochenergie-Bereich ab ca. 50 keV. Petra III bietet hier ideale Voraussetzungen. Auch die Entwicklung großflächiger hocheffizienter hochauflösender Detektoren in diesen Energiebereich lässt erwarten, dass die experimentellen Möglichkeiten sich weiter verbessern werden. Die im Rahmen von LUCENT vorangetriebene Kombination von SAXS und *total scattering* bei 100 keV ist weltweit führend.

Davide Derelli und Kilian Frank sind für „DESY Photon Science User Award 2023“ nominiert. Die Entscheidung über Preisvergabe ist bis Datum noch nicht gefallen.

Publizierte Arbeiten mit LUCENT im Acknowledgement

LMU & UHH jointly (zwei weitere Veröffentlichungen in Vorbereitung):

[1] X-ray studies bridge the molecular and macro length scales during the emergence of CoO assemblies, L. Grote, C. A. Zito, **K. Frank, A.-C. Dippel**, P. Reisbeck, K. Pitala, K. O. Kvashnina, S. Bauters, B. Detlefs, O. Ivashko, P. Pandit, M. Rebber, **S. Y. Harouna-Mayer, B. Nickel, and D. Koziej**, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24557-z> Nature Communications 12 (1), 1-12 (2021)

[2] X-ray-based techniques to study the Nano-Bio interface, Carlos M. Sánchez-Sánchez et al (u. a. **B. Nickel, D. Koziej**), ACS Nano 2021 (<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.0c09563>)

[3] Photodegradation of CuBi2O4 Films Evidenced by Fast Formation of Metallic Bi using Operando Surface-sensitive X-ray Scattering, **D. Derelli, F. Caddeo, K. Frank**, K. Krötzsch, P. Ewerhardt, M. Krüger, S. Medicus, L. Klemeyer, M. Skiba, C. Ruhmlied, O. Gutowski, **A.-C. Dippel**, W. J. Parak, **B.**

Nickel, D. Koziej, *Angewandte Chemie International Edition*, 62(43), p.e202307948 2023
(<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/anie.202307948>)

[4] Direct Synthesis of CuPd Icosahedra Supercrystals studied by in situ X-ray Scattering, , **D. Derelli, K. Frank**, L. Grote, F. Mancini, O. Gutowski, **A.-C. Dippel, B. Nickel, D. Koziej**
<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-shx8j>

Outreach Artikeln dazu:

- 1) <https://www.min.uni-hamburg.de/en/ueber-die-fakultaet/aktuelles/2023/1004-erneuerbare-energie-durch-photoelektrochemie.html>
- 2) <https://www.cui-advanced.uni-hamburg.de/en/research/wissenschaftsnews/21-07-20-selbstorganisation.html>

UHH:

[5] Real space texture and pole figure analysis using the three-dimensional pair distribution function (PDF) on a Platinum thin film, S. Y. Harouna-Mayer, S. Tao, Z. Z. Gong, M. v Zimmermann, **D. Koziej, A.-C. Dippel**, S.JL Billinge, (<https://journals.iucr.org/m/issues/2022/05/00/fc5061/index.html>)

[6] Reoxidation of graphene oxide: Impact on the structure, chemical composition, morphology and dye adsorption properties, C.A Zito, T.M Perfecto, T.Mazon, **A.-C. Dippel, D. Koziej**, D. P Volanti, *Applied Surface Science*, 567 (2021) 150774, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150774>

[7] M. Rebber, H. Sannemueller, M. Jaruszewski, D. Pfannkuche, A. Urakawa, **D. Koziej**, "Light and mass transport computations guide the fabrication of 3D structured aerogels with enhanced photocatalytic efficiency" accepted 2023 <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c03503>

LMU:

[8] Seed Crystal Free Growth of High-quality Double Cation – Double Halide Perovskite Single Crystals for Optoelectronic Applications, J. Höcker, M. Özcan, S Hammer, M. Fischer, B. Bichler, M. Armer, P. Rieder, V. Drach, J. Pflaum, **B. Nickel**, V. Dyakonov, *Journal of Materials Chemistry C* 8.24 (2020), <https://doi.org/10.1039/D0TC01617A>

[9] Growth of Perovskite CsPbBr₃ Nanocrystals and Their Formed Superstructures Revealed by In Situ Spectroscopy, He Huang, Maximilian W. Feil, Simon Fuchs, Tushar Debnath, Alexander F. Richter, Yu Tong, Linzhong Wu, Yiou Wang, Markus Döblinger, and **B. Nickel**, *Chemistry of Materials* 32.20 (2020), <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02467>

[10] Polymer Lamellae as Reaction Intermediates in the Formation of Copper Nanospheres as Evidenced by In Situ X-ray Studies, V. Mantella, M. Strach, **K. Frank**, J. R. Pankhurst, D. Stoian, C. Gadiyar, **B. Nickel**, R. Buonsanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59, 11627 (2020), <https://doi.org/10.1002/anie.202004081>

[11] SAXS measurements of azobenzene lipid vesicles reveal buffer-dependent photoswitching and quantitative Z->E isomerisation by X-rays, M. F. Ober, A. Müller-Deku, A. Baptist, H. Amenitsch, O. Thorn-Seshold, **B. Nickel**, *Nanophotonics* (2022), <https://doi.org/10.1515/nanoph-2022-0053>, Preprint auf arXiv: <https://arxiv.org/abs/2111.12570>)

[12] Doubly Stabilized Perovskite Nanocrystal Luminescence Downconverters, Q. Xue, C. Lampe, T. Naujoks, **K. Frank**, M. Gramlich, M. Schoger, W. Vanderlinden, P. Reisbeck, **B. Nickel**, W. Brütting, A. S. Urban, *Advanced Optical Materials* 2102791 (2022), <https://doi.org/10.1002/adom.202102791>, Preprint auf arXiv: <https://arxiv.org/abs/2201.05472>)

[13] Elucidating the Origins of High Preferential Crystal Orientation in Quasi-2D Perovskite Solar Cells. L.E. Lehner, S. Demchyshyn, **K. Frank**, A. Minenkov, D.J. Kubicki, H. Sun, B. Hailegnaw, C. Putz, F. Mayr, M. Cobet, G. Hesser, W. Schöfberger, N.S. Sariciftci, M.C. Scharber, **B. Nickel**, M. Kaltenbrunner *Advanced Materials*, 2208061 (2022), <https://doi.org/10.1002/adma.202208061>

[14] Lead-free, luminescent perovskite nanocrystals obtained through ambient condition synthesis, F. Treber, **K. Frank**, **B. Nickel**, C. Lampe, A.S. Urban, *Small* 2300525 (2023) <https://doi.org/10.1002/sml.202300525>

Zusätzlich wurden an der UHH 5 Abschlussarbeiten durchgeführt und veröffentlicht:

- 1) Sophie Medicus BSc-Arbeit,
- 2) Kilian Kröttsch BSc-Arbeit,
- 3) Marco Krüger BSc-Arbeit,
- 4) Patrick Ewerhard MSc-Arbeit,
- 5) Paul Kühn, BSc-Arbeit

Weiterhin wurden nationale und internationale Konferenzen genutzt, um Verbundnutzer auf die neuen experimentellen Möglichkeiten an P07 / DESY aufmerksam zu machen.

Teilnahme an Konferenzen (UHH/LMU)

- Center for nanoscience CeNS/CRC235 workshop “Evolving nanosciences“, Venedig (09/2019) Kilian Frank (poster)
- GISAXS 2019, Hamburg (11/2019) Kilian Frank (poster)
- Soltech keylab workshop, Nürnberg (10/2020) Kilian Frank (Vortrag)
- Condensed Matter Physics and Chemistry (CMPC) meeting, PETRA III, DESY (15.06.2021) Davide Derelli (Vortrag), Kilian Frank (Vortrag)
- GdCH Vortrag, Universität Kiel, (20.05.21) Prof. Dr. Dorota Koziej (eingeladene Vortrag)
- SOLTECH, LMU, (07.07.2021) Prof. Dr. Dorota Koziej (eingeladene Vortrag)
- TUHH, Materials Science Department (18.10.21) Prof. Dr. Dorota Koziej (eingeladene Vortrag)
- ACMIN, Cracow Prof. Dr. Dorota Koziej (02.12.21) (eingeladene Vortrag)
- CONEXS Conference, (17.03.22) Prof. Dr. Dorota Koziej (eingeladene Vortrag)
- DESY users meeting, PETRA III, DESY (25.01.22) Priv. Doz. Dr. Bert Nickel (Vortrag)
- DESY users meeting, PETRA III, DESY (25.01.22) Prof. Dr. Dorota Koziej (eingeladene Vortrag)
- DESY users meeting, PETRA III, DESY (28.01.22) Prof. Dr. Dorota Koziej (**plenary talk**)
- NanoGe Conference, Advanced Materials Synthesis Symposium (07.03.22) Prof. Dr. Dorota Koziej (eingeladene Vortrag)
- Röntgen-Angstrom-Cluster (RAC) summer school “X-rays and Neutrons for a Sustainable Future - Advanced Materials, Climate Crisis, Human Health” Varberg, Schweden (08/2022) Kilian Frank (poster)
- Tagung der Sektion Kondensierte Materie der DPG, Regensburg (09/2022) Kilian Frank (Vortrag)

- Soltech-Konferenz, München (10/2022) Kilian Frank (Vortrag und Poster)
- Nanohybrid Conference, Hamburg (10/2022) Davide Derelli (Vortrag)
- Southern Africa Powder Diffraction Conference (SAPDC), Windhoek (Namibia), (04/2023) Davide Derelli (Poster)
- CONEXS Conference, (26.04.23) Prof. Dr. Dorota Koziej (eingeladene Vortrag)
- Gordon Conference X-ray Science, Boston (23-28.07.23) Prof. Dr. Dorota Koziej (**plenary talk**)
- SFB Tracking the active site in heterogeneous catalysis, (3.11.23) KIT Karlsruhe, Prof. Dr. Dorota Koziej (eingeladene Vortrag)

Datum: 22.12.2023

Hamburg,

Kurzbericht (wird veröffentlicht)

Zuwendungsempfänger: Prof. Dr. Dorota Koziej	Förderkennzeichen: 05K19GU7
Vorhabenbezeichnung: LUCENT Untersuchung photoaktiver Nanostrukturen mit hochenergetischer Röntgenstrahlung	
Laufzeit des Vorhabens: von 01.07.2019 bis 30.06.2023	
Berichtszeitraum: von 01.07.2019 bis 30.06.2023	

Ziel des LUCENT-Projekts war es, strukturelle Veränderungen von photoaktiven Nanopartikeln und Nanofilmen unter Synthese- und Einsatzbedingungen (*in situ* und *operando*) experimentell aufzudecken. Durch *in situ*-Experimente sollte ein besseres Verständnis darüber gewonnen werden, wie transiente Zwischenzustände während der Synthese die finalen Eigenschaften der Partikel und Filme beeinflussen. So können die Synthesebedingungen für Nanopartikel rational optimiert werden. Ziel der *operando*-Experimente war es, herauszufinden, welche strukturellen Änderungen an der Grenzfläche zwischen einer Photoelektrode und einem Elektrolyt stattfinden, wenn das System beleuchtet und unter Spannung betrieben wird.

Um diese experimentelle Ziele zu erreichen, haben wir zunächst am Meßplatz P07 an Petra III zusammen mit den DESY Wissenschaftlern ein geeignetes Strahlrohr konstruiert, das es erlaubt gleichzeitig zwei Detektoren zu betreiben. Der erste Detektor ist nah an der Probe positioniert und erfasst einen weiten Winkelbereich. Da die Experimente mit einer Röntgenenergie von 100 keV durchgeführt werden, liefert dieser Detektor die benötigten Intensitäten um eine sogenannte *total scattering* Analyse durchzuführen. Diese wiederum erlaubt es, bereits die sehr frühe Phase der Nukleation von Nanopartikeln aufzudecken. Der zweite Detektor befindet sich in einem größeren Abstand zur Probe und deckt den sogenannten Kleinwinkelbereich ab (SAXS). Das Strahlrohr wird mit He gespült, um Luftstreuung zu vermeiden, die sonst die Qualität der SAXS Daten mindern würde.

Weiterhin wurden innovative Probenumgebungen für Kleinwinkel- und Weitwinkelröntgenstreuung (SAXS und WAXS) sowie total scattering (TS) entwickelt. Der wissenschaftliche Schwerpunkt war zum einen die Untersuchung der Nukleation von Nanopartikeln. Hierfür wurde zunächst eine Reaktionskammer entwickelt, die Reaktionsbedingungen in Lösung bis ca. 250°C ermöglicht. Diese Kammer wurde nach und erweitert, die aktuelle Version erlaubt auch Beleuchtung durch Hochleistungs-LEDs, komplementäre UV-vis Analytik und die gezielte Zugabe von Lösungen durch Spritzenpumpen während der Röntgenmessung. Für die Untersuchung von photoaktiven Elektroden in wässriger Lösung wurde eine zweite Kammer konzipiert, die simultane Photostrommessungen (PEC) mit Hilfe eines Potentiostat ermöglicht.

Mit diesen Probenumgebungen konnten wir in enger Zusammenarbeit mit LMU (Dr. Bert Nickel) sehr erfolgreiche Experimente mit hochenergetischer Röntgenstrahlung an der Beamline P07@DESY durchführen. Diese Experimente fanden im Rahmen eines Langzeitproposals (LTP) an Petra III statt.

Durch diese Experimente haben wir einen umfangreichen Einblick in die Nukleation von Nanopartikeln erhalten. Das Wachstum von Kobaltoxid-, Kupfer- und Kupfer-Palladium-Nanopartikeln konnte von der atomaren- bis zur Nanometerskala untersucht werden. Die Kupfer-Palladium-Partikel bilden während der Synthese eine regelmäßige Überstruktur aus. Weiterhin konnten im Rahmen des Projekts

strukturelle Veränderungen von Kupferbismuthoxid-Filmen (CuBi_2O_4) während Photostrommessungen beobachtet werden. Mit diesen Experimenten konnte festgestellt werden, dass sich die elektrochemische Doppelschicht (Helmholtz-Layer) an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt unter Beleuchtung verändert. Einige dieser Ergebnisse sind noch unveröffentlicht, so dass mit weiteren Publikationen in 2024 zu rechnen ist.

[1] X-ray studies bridge the molecular and macro length scales during the emergence of CoO assemblies, L. Grote, C. A. Zito, **K. Frank, A.-C. Dippel**, P. Reisbeck, K. Pitala, K. O. Kvashnina, S. Bauters, B. Detlefs, O. Ivashko, P. Pandit, M. Rebber, **S. Y. Harouna-Mayer, B. Nickel, and D. Koziej**, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24557-z> Nature Communications 12 (1), 1-12 (2021)

[2] X-ray-based techniques to study the Nano-Bio interface, Carlos M. Sánchez-Sánchez et al (u. a. **B. Nickel, D. Koziej**), ACS Nano 2021 (<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.0c09563>)

[3] Photodegradation of CuBi_2O_4 Films Evidenced by Fast Formation of Metallic Bi using Operando Surface-sensitive X-ray Scattering, **D. Derelli, F. Caddeo, K. Frank**, K. Krötzsch, P. Ewerhardt, M. Krüger, S. Medicus, L. Klemeyer, M. Skiba, C. Ruhmlieb, O. Gutowski, **A.-C. Dippel, W. J. Parak, B. Nickel, D. Koziej**, *Angewandte Chemie International Edition*, 62(43), p.e202307948 2023 (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/anie.202307948>)

[4] Direct Synthesis of CuPd Icosahedra Supercrystals studied by in situ X-ray Scattering, , **D. Derelli, K. Frank**, L. Grote, F. Mancini, O. Gutowski, **A.-C. Dippel, B. Nickel, D. Koziej** <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-shx8j>