

Abstract

In the quest of reducing CO₂ emissions and limiting climate change, the field of electrocatalysis has gained significant interest due to its potential for the sustainable production of energy and chemicals. Inspired by the natural CO₂ metabolism, one promising way for converting intermittent renewable electricity directly into valuable fuels and chemicals is the electrochemical reduction of CO₂ (CO₂RR). Copper catalysts are uniquely capable of converting CO₂ into hydrocarbons and alcohols in significant amounts but suffer from low selectivity and stability. Therefore, nanostructured Cu-based materials with controlled size and shape have been investigated to improve the CO₂RR, *e.g.*, via bimetallic or potential pulse approaches. However, the catalytic properties of these materials are usually only explored with *ex situ* characterization methods resulting in misleading conclusions. This work aims to enhance the current understanding of the catalyst-adsorbate system toward the production of energy-dense C₂₊ products by applying (sub-second) time-resolved *in situ* and *operando* spectroscopic and diffraction techniques during CO₂RR. Here, the implementation of a bimetallic Cu-Ag nanocatalyst enhanced the selectivity of the CO₂RR toward C₂₊ liquid products such as ethanol and acetaldehyde. *Operando* Ag K-edge X-ray absorption spectroscopy (XAS) and surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) revealed the formation of important Ag-Cu binding sites under reaction conditions which altered the CO binding to Cu correlating with the observed selectivity effect. Furthermore, the evolution of characteristic adsorbates, including OH_{ad} and CO_{ad}, was monitored during alternating pulsed potential CO₂RR using time-resolved *operando* SERS. It was found that the oxidative formation of cationic Cu species and an optimized catalyst surface coverage of OH_{ad} and CO_{ad} play a crucial role in enhancing ethanol selectivity. These results were also confirmed by studies of a bimetallic Cu-ZnO nanocatalyst during pulsed CO₂RR, with the selectivities being modulated by changing the anodic potential. Time-resolved *operando* XAS, SERS, and X-ray diffraction uncovered the dynamic interplay between Cu, Zn, and CuZn composition, as well as the adsorption behavior of CO_{ad} and OH_{ad}. These results emphasize the importance of oxides and hydroxide coverage for enhancing the ethanol selectivity, which can be tuned through the oxidation of Cu- or Cu-Zn-based materials using potential pulses. This thesis contributes to the fundamental mechanistic understanding of CO₂RR, which makes a significant contribution to the advancement of the CO₂RR field.

Kurzzusammenfassung

In dem Bestreben die CO₂-Emissionen zu verringern und den Klimawandel zu begrenzen, hat das Gebiet der Elektrokatalyse aufgrund seines Potenzials für die nachhaltige Erzeugung von Energie und Chemikalien stark an Interesse gewonnen. Inspiriert vom natürlichen CO₂-Stoffwechsel ist die elektrochemische Reduktion von CO₂ (CO₂RR) ein vielversprechender Weg, um fluktuierenden erneuerbaren Strom direkt in wertvolle Kraftstoffe und Chemikalien umzuwandeln. Kupferkatalysatoren sind dabei in einzigartiger Weise in der Lage, CO₂ in beträchtlichen Mengen in Kohlenwasserstoffe und Alkohole umzuwandeln, leiden jedoch unter geringer Selektivität und Stabilität. Deswegen wurden nanostrukturierte Cu-basierte Materialien mit kontrollierter Größe und Form untersucht, um die CO₂RR zu verbessern, z. B. durch bimetallische Variationen oder potenzialabhängige Pulse. Das Verständnis der katalytischen Eigenschaften dieser Materialien ist jedoch häufig begrenzt, da ihre Charakterisierung oft nur mit *Ex-situ*-Methoden erfolgt, was zu irreführenden Schlussfolgerungen führt. Diese Arbeit zielt darauf ab, das derzeitige Verständnis des Katalysator-Adsorbat-Systems im Hinblick auf die Bildung von energiedichten C₂₊-Produkten zu verbessern. Dafür wurden zeitaufgelöste (im Subsekundenbereich) *In-situ*- und *Operando*-Spektroskopie- und Beugungstechniken, während der CO₂RR eingeführt und angewendet. Hierbei verbesserte die Implementierung eines bimetallischen Cu-Ag-Nanokatalysators die Selektivität der CO₂RR für flüssige C₂₊-Produkte wie Ethanol und Acetaldehyd. *Operando*-Ag-Kanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) zeigten die Bildung wichtiger Ag-Cu-Bindungsstellen unter Reaktionsbedingungen, die die CO-Bindung an Cu veränderten. Dies korrelierte mit dem beobachteten Selektivitätseffekt. Darüber hinaus wurde die Entwicklung charakteristischer Adsorbate, einschließlich OH_{ad} und CO_{ad}, während Potenzial-gepulster CO₂RR mit zeitaufgelöster *Operando*-SERS beobachtet. Es wurde festgestellt, dass die oxidative Bildung von kationischen Cu-Spezien und eine optimierte Katalysatoroberflächenbedeckung von OH_{ad} und CO_{ad} eine entscheidende Rolle bei der Erhöhung der Ethanol-Selektivität spielen. Diese Ergebnisse wurden auch durch Untersuchungen an einem bimetallischen Cu-ZnO-Nanokatalysator während gepulster CO₂RR bestätigt, wobei die Selektivitäten durch Änderung des anodischen Potenzials moduliert wurden. Zeitaufgelöste *Operando*-XAS, -SERS und -Röntgenbeugung deckten das dynamische Zusammenspiel zwischen Cu-, Zn- und CuZn-Zusammensetzung sowie das Adsorptionsverhalten von CO_{ad} und OH_{ad} auf. Die Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung der Oxide und der Hydroxidbedeckung für die Verbesserung der Ethanol-Selektivität, die durch die Oxidation von Cu- oder Cu-Zn basierten Materialien mit Hilfe von Potenzialpulsen eingestellt werden kann. Diese Arbeit trägt zum grundlegenden mechanistischen Verständnis der CO₂RR bei und leistet damit einen wichtigen Beitrag zur Weiterentwicklung des CO₂RR-Gebiets.