

Zusammenfassung

Die schwerwiegenden Folgen der globalen Erderwärmung betreffen jeden Teil der Welt. Um den Klimawandel einzudämmen, muss die Menschheit ihre Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen verringern und Technologien entwickeln, die eine kohlenstoffneutrale Zukunft auf der Grundlage erneuerbarer Energien ermöglicht. Ein vielversprechender Ansatz ist die Speicherung überschüssiger Energie in chemischen Bindungen, wobei E-Fuels, die mit Hilfe von erneuerbarem Strom aus Wasserstoff und CO_2 synthetisiert werden, eine Schlüsselrolle spielen. E-Fuels haben den Vorteil, dass sie im Vergleich zu grünem Wasserstoff einfacher zu handhaben sind und in die bestehende Infrastruktur integriert werden können. Kupfer ist derzeit der einzige reine Metallkatalysator, der CO_2 durch elektrochemische Reduktion in wertvolle C_{2+} -Kohlenwasserstoffe und Alkohole umwandeln kann. Der genaue Mechanismus und die Beschaffenheit des aktiven Zentrums, die die einzigartigen Fähigkeit von Cu erklärt, sind jedoch noch nicht vollständig verstanden, was die rationale Entwicklung effizienterer Katalysatoren behindert. Jedoch ist Cu in seiner breiteren Anwendung beschränkt durch seine geringe Selektivität gegenüber C_{2+} -Produkten. Diese Forschungsarbeit befasst sich mit diesen Herausforderungen, indem sie ultrasaubere, gut definierte Cu-Einkristalloberflächen als Modellkatalysatoren für die CO_2 Reduktion untersucht. Mit einer Kombination aus elektrochemischen Methoden, UHV-Oberflächenpräparation und hochauflösender Mikroskopie zeigt diese Studie, dass Oberflächendefekte eine entscheidende Rolle spielen. Perfekte, defektfreie Cu-Oberflächen produzieren hauptsächlich Wasserstoff, während Oberflächen mit Stufenkanten Kohlenwasserstoffe erzeugen. Cu-Oberflächen erfahren während der Reaktion eine Umstrukturierung, die mit der Entstehung von Stufenkanten einhergeht. Sobald eine Mindestanzahl an Stufenkanten auf der Cu-Einkristallobерfläche erreicht ist, bestimmt die Einkristallfacette die genaue Umstrukturierung sowie die genaue Produktselektivität. Insbesondere geknickte Stufenkanten sind für die Kohlenwasserstoffproduktion effektiver als gerade. Zusammenfassend liefert diese Arbeit wertvolle Einblicke in das aktive Zentrum auf Cu, was zu einem tieferen Verständnis der elektrochemischen CO_2 -Reduktion beiträgt und die Entwicklung effizienter Katalysatoren für die Herstellung von E-Fuels vorantreibt.

Abstract

The severe consequences of global warming, including extreme weather events like heavy rainfall, droughts, and hurricanes, are affecting every part of the world. To mitigate climate change, humanity must reduce its reliance on fossil fuels and develop technologies that enable a carbon-neutral future based on renewable energy. One promising approach is storing excess energy in chemical bonds, where e-fuels, synthesized from hydrogen and CO_2 using renewable electricity, play a key role. E-fuels have the advantage of easier handling compared to green hydrogen and can be integrated into existing infrastructure. Copper is currently the only pure metal catalyst capable of converting CO_2 into valuable C_{2+} hydrocarbons and alcohols through electrochemical reduction. However, the precise mechanism and the nature of the active site behind Cu's unique ability is not fully understood, hindering the rational design of more efficient catalysts. Although Cu can produce C_{2+} products, it suffers from low selectivity, limiting its broader application. This research addresses these challenges by studying ultra-clean, well-defined Cu single crystal surfaces as model catalysts for CO_2 reduction. Using a combination of UHV surface preparation, electrochemical methods and high-resolution microscopy, this study shows that surface defects play a crucial role. Perfect, defect-free Cu surfaces mainly produce hydrogen, while surfaces with step edges generate hydrocarbons. The study also reveals that Cu surfaces undergo restructuring during the reaction, with the introduction of step edges. As soon as a threshold amount of step density is achieved on the Cu single crystal surface, the single crystal facet determines the exact restructuring as well as the exact product selectivity. Kinked step edges, in particular, are more effective at driving hydrocarbon production than straight ones. In conclusion, this thesis provides valuable insights into the active sites on Cu for CO_2 reduction, contributing to a deeper understanding of electrochemical CO_2 reduction and advancing the development of efficient catalysts for e-fuel production.