

Abstract

Electrocatalysis presents a promising pathway for sustainably converting intermittent renewable energy into value-added chemicals and fuels, while simultaneously mitigating environmental pollutants such as carbon dioxide (CO_2) and nitrate (NO_3^-). Despite its potential, the practical deployment of key electrocatalytic processes, including the CO_2 electroreduction reaction (CO_2RR), NO_3^- reduction reaction (NO_3RR), and oxygen evolution reaction (OER), remains limited by challenges in achieving high selectivity, activity, and long-term stability. These performance metrics are intrinsically linked to the catalyst's surface structure, which evolves under reaction conditions. While catalyst surface reconstruction driven by dynamic processes can facilitate the *in situ* formation of active sites, excessive or uncontrolled restructuring may compromise catalyst stability. Moreover, such structural transformations can be reversible, complicating post-reaction characterization due to a possible relaxation back to the resting state.

To overcome these challenges, *in situ* and *operando* surface-sensitive techniques with high spatial resolution are essential for directly visualizing local structural and morphological changes at the solid-liquid interface and decoupling their impact on catalytic performance from bulk properties. However, the intense gas evolution associated with many electrocatalytic reactions imposes significant obstacles to *in situ* surface characterization. Beyond merely capturing these structural transformations, it is critical to elucidate the fundamental factors governing surface evolution and to establish their correlation with catalytic activity, selectivity, and stability. Such insights are vital for the rational design of efficient and robust electrocatalysts, as well as for developing strategies to actively control catalytic properties under *operando* conditions.

This thesis investigates Co- and Cu-based model electrocatalysts in the form of thin films and single-crystals, which enable precise control over surface properties while minimizing the intrinsic complexity of the catalytic system. By combining these well-defined model systems with advanced *in situ* and *operando* characterization techniques, particularly electrochemical atomic force microscopy (EC-AFM), this work elucidates how initial electrode faceting, local chemical environment, and applied potential govern the *in situ* morphological and structural evolution of electrocatalysts under reaction conditions, spanning mesoscopic to atomic length scales. This includes having a key role on determining how long is needed till the active state

is created or a “steady-state” is achieved. Building on these insights into catalyst surface structural evolution, the thesis further explores surface pre-functionalization with organic modifiers as a strategy to regulate *in situ* restructuring and other critical properties, ultimately enhancing catalytic performance. The findings presented in this thesis challenge conventional interpretations and theoretical models based on static surfaces assumptions and contribute to establishing reliable correlations between catalyst properties, *in situ* surface structures, and catalytic behavior. EC-AFM is demonstrated as a powerful and versatile technique for advancing mechanistic understanding of transition metal (oxide)-based heterogeneous electrocatalysts. Its broader applicability to the study of functional materials under operational electrocatalytic conditions is also highlighted.

Keywords

Electrochemical atomic force microscopy; *in situ* / *operando* characterization; surface structural evolution; electrocatalyst; organic functionalization

Kurzzusammenfassung

Die Elektrokatalyse bietet einen vielversprechenden Weg, um erneuerbare Energien nachhaltig in wertvolle Chemikalien und Kraftstoffe umzuwandeln und gleichzeitig Umweltbelastungen durch beispielsweise Kohlendioxid (CO_2) und Nitrate (NO_3^-) zu minimieren. Trotz dieses Potenzials wird die praktische Umsetzung zentraler elektrokatalytischer Prozesse, darunter die CO_2 -Elektroreduktion (CO_2RR), die NO_3^- -Reduktion (NO_3RR), und die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER), durch bestehende Herausforderungen in Bezug auf Selektivität, Aktivität und Langzeitstabilität eingeschränkt. Diese Leistungsparameter sind eng mit der Struktur der Katalysatoroberfläche verknüpft, die sich unter Reaktionsbedingungen verändert. Während die Rekonstruktion der Katalysatoroberfläche zur *in situ*-Bildung aktiver Zentren führen kann, kann eine übermäßige oder unkontrollierte Umstrukturierung die strukturelle Integrität und Stabilität des Katalysators beeinträchtigen. Zudem sind solche strukturellen Veränderungen häufig reversibel, was die nachträgliche Charakterisierung erschwert, da die Oberfläche in ihren energetisch bevorzugten Ruhezustand zurückkehrt.

Zur Bewältigung dieser Herausforderungen sind *in situ*- bzw. *operando*-oberflächensensitive Techniken mit hoher Ortsauflösung unerlässlich, um lokale strukturelle und morphologische Veränderungen an der Feststoff-Flüssigkeits-Grenzfläche direkt zu erfassen und deren Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften unabhängig von den Bulk-Eigenschaften zu analysieren. Die bei vielen elektrokatalytischen Reaktionen auftretende starke Gasentwicklung stellt jedoch eine erhebliche Hürde für solche *in situ*-Untersuchungen dar. Über die reine Beobachtung struktureller Veränderungen hinaus ist es entscheidend, die grundlegenden Mechanismen zu verstehen, die die Oberflächenentwicklung steuern, sowie deren Korrelation mit der katalytischen Aktivität, Selektivität, und Stabilität. Solche Erkenntnisse sind von zentraler Bedeutung für das rationale Design effizienter und langlebiger Elektrokatalysatoren sowie für die Entwicklung gezielter Strategien zur aktiven Steuerung katalytischer Eigenschaften unter realistischen (*operando*) Reaktionsbedingungen.

Diese Arbeit untersucht Co- und Cu-basierte Modellelektrokatalysatoren in Form von Dünnschichten und Einkristallen, die eine präzise Kontrolle der Oberflächeneigenschaften ermöglichen und gleichzeitig die intrinsische Komplexität des katalytischen Systems reduzieren. Durch die Kombination dieser wohldefinierten Modellsysteme mit fortschrittlichen *in situ*- und *operando*-Charakterisierungsmethoden, insbesondere der elektrochemischen

Rasterkraftmikroskopie (EC-AFM), wird aufgezeigt, wie die anfängliche Elektrodenfacettierung, die lokale chemische Umgebung und das angelegte Potential die *in situ*-morphologische und strukturelle Entwicklung von Elektrokatalysatoren unter Reaktionsbedingungen von der meso- bis atomarer Längenskala beeinflussen. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen zur dynamischen Oberflächenstruktur von Katalysatoren untersucht die Arbeit weiterhin die Oberflächenpräfunktionalisierung mittels organischen Molekülen als Strategie, um *in situ*-Rekonstruktionsprozesse sowie weitere katalytisch relevante Eigenschaften gezielt zu steuern und dadurch die katalytische Leistung zu verbessern. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse hinterfragen konventionelle Interpretationen und theoretische Modelle, die von statischen Oberflächen ausgehen, und tragen zur Etablierung verlässlicher Korrelationen zwischen Katalysatoreigenschaften, *in situ*-Oberflächenstrukturen und katalytischem Verhalten bei. EC-AFM erweist sich dabei als leistungsstarkes und vielseitiges Werkzeug zur vertieften mechanistischen Aufklärung von Übergangsmetall- und Metalloxid-basierten heterogenen Elektrokatalysatoren. Darüber hinaus wird das Potenzial dieser Methode für die Untersuchung funktionaler Materialien unter realistischen elektrokatalytischen Bedingungen hervorgehoben.

Schlagwörter

Elektrochemische Rasterkraftmikroskopie; *in situ*-/*operando*-Charakterisierung; strukturelle Oberflächenentwicklung; Elektrokatalysator; organische Funktionalisierung