

Abstract

Environmental friendly technologies for storage and reutilization energy are important for the future of humanity on earth. Scientific efforts cover not only the investigation of new technologies to close the carbon cycle, but also by advancing already existing applications such as batteries and fuel cells. Major challenges for these electrocatalytic reactions are the detailed understanding of their reaction mechanisms and increasing the performance and stability of the catalysts.

In the electrocatalytic CO₂RR, the role of surface Cu atoms is still not well understood. Thus, one research focus has been set to study surface-selectivity relationships by investigating the surface structure of a stepped Cu(310) single crystal and its influence on the CO₂RR. In particular, it was found that these catalysts provide mostly hydrogen and only small amounts of hydrocarbons or ethanol.

Furthermore, the presence and the role of oxide species during CO₂RR remain an elusive scientific discussion. In order to understand how oxides tune the catalytic selectivity, the use of potential pulses with different time lengths to periodically regenerate the oxide species was established. In particular, under certain pulse-length conditions, a doubled ethanol production was obtained as compared to non-pulsed conditions has been observed. The nature of the Cu species and structures responsible for this selectivity was investigated using *operando* techniques.

The role of nanocubes (NCs) decorated with a co-catalyst was investigated both, for the CO₂RR and the FAOR. Au-Cu₂O NC catalysts displayed higher C₂₊ yields than bare Cu₂O NCs. Furthermore, the type, amount and role of CuAu alloys on the CO₂RR was elucidated. Moreover, for the FAOR, Pd NCs were decorated with a SnO₂ shell, which exceeded the performance of pure Pd by reducing poisoning intermediates. By *in situ* and *operando* techniques, the structural and chemical alterations under these reaction conditions were investigated.

This thesis unveils the role of surface termination, oxides and bimetallic catalyst structures on the activity and selectivity of CO₂RR and FAOR electrocatalysts. The here presented insights contribute to a knowledge-driven design of electrocatalysts, that can be used in the future to steer the reactions towards highly-valuable products and high performances, emphasizing the importance of characterizing these catalysts under operating conditions and establishing useful structure-selectivity relationships.

Zusammenfassung

Umweltfreundliche Technologien zur Speicherung und Wiederverwendung von Energie sind wichtig für die Zukunft der Menschheit auf der Erde. Die wissenschaftlichen Bemühungen erstrecken sich nicht nur auf die Erforschung neuer Technologien um beispielsweise den Kohlenstoffkreislauf zu schließen, sondern auch auf die Weiterentwicklung bereits bestehender Anwendungen wie Batterien und Brennstoffzellen. Die größten Herausforderungen für diese elektrokatalytischen Reaktionen sind das detaillierte Verständnis von Reaktionsmechanismen und die Verbesserung von Leistung und Stabilität der Katalysatoren.

In der elektrokatalytischen CO₂RR ist die Rolle von Cu Atomen and der Oberfläche noch nicht gut verstanden. Daher wurde ein Forschungsschwerpunkt auf die Untersuchung der Beziehungen zwischen Oberflächen und Selektivität gelegt, indem die Oberflächenstruktur eines gestuften Cu(310)-Einkristalls und deren Einfluss auf die CO₂RR analysiert wurde. Tatsächlich liefern diese Katalysatoren hauptsächlich Wasserstoff und nur geringe Mengen an Kohlenwasserstoff oder Ethanol.

Darüber hinaus bildet die Rolle von Oxiden während der CO₂RR eine ungelöste wissenschaftliche Diskussion. Um zu verstehen, wie Oxide die katalytische Selektivität beeinflussen, wurde die Verwendung von Potenzialpulsen mit unterschiedlichen Zeitlängen zur periodischen Regeneration von Oxiden etabliert. Insbesondere wurde ein Pulslängenbereich mit verdoppelter Ethanolproduktion im Vergleich zu nicht gepulsten Bedingungen beobachtet und mit *operando* Techniken untersucht.

Die Rolle von Nanowürfeln (NCs), die mit einem co-Katalysator dekoriert sind, wurde sowohl für die CO₂RR als auch für die FAOR untersucht. Es wurde festgestellt, dass Au- Cu₂O NCs Katalysatoren mehr C₂₊ Produkte liefern als bloße Cu₂O NCs. Außerdem wurde die Art, Menge und Rolle der CuAu-Legierung bei der CO₂RR aufgeklärt. Darüber hinaus wurden für die FAOR Pd NCs mit einer SnO₂-Hülle versehen, die die Leistung von reinen Pd NCs übertraf, indem es die vergiftenden Intermediate reduzierte. Mit *in situ* und *operando* Techniken wurden die strukturellen und chemischen Veränderungen unter diesen Reaktionsbedingungen untersucht.

In dieser Arbeit wird der Einfluss der Oberflächenterminierung, der Oxide und der bimetallic Katalysatorstrukturen für die Aktivität und Selektivität an Beispielen der CO₂RR und der FAOR bestimmt. Die hier vorgestellten Erkenntnisse tragen zu einem zukünftigen wissenschaftlichen Design von Elektrokatalysatoren bei, um die Reaktionen zu wertvollen Produkten und zu hohe Leistungen zu lenken, und unterstreichen die Bedeutung der Charakterisierung dieser Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen um nützliche Struktur-Selektivitäts-Beziehungen herzustellen.