

**CO<sub>2</sub>-Umwandlung**

# Potentialabhängige Morphologie von Kupferkatalysatoren während der Elektroreduktion von CO<sub>2</sub>, ermittelt durch In-situ-Rasterkraftmikroskopie

Georg H. Simon, Christopher S. Kley\* und Beatriz Roldan Cuenya

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 2561–2568

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202010449

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202010449

**Abstract:** Eine effiziente Charakterisierung der Katalysatoren im Realraum und unter realistischen Bedingungen der elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Reduktion (CO<sub>2</sub>RR) gelang durch elektrochemische AFM. Die Entwicklung von Strukturmerkmalen konnte von der Mikrometer- bis hin zur atomaren Skala aufgelöst werden. Auf einer Cu(100)-Modelloberfläche treten während der CO<sub>2</sub>RR in 0,1 M KHCO<sub>3</sub> ausgeprägte nanoskalige Oberflächenmorphologien auf, wobei sich granulare Strukturen potentialabhängig in glatt geschwungene Berg- und Tal-Oberflächen oder rechteckige Terrassenstrukturen umwandeln. Mit stärker negativem Potential steigt die Dichte der unterkoordinierten Cu-Zentren während der CO<sub>2</sub>RR. Durch atomar aufgelöste In-situ-Bildgebung wird bei bestimmten kathodischen Potentialen spezifische Adsorption nachgewiesen, die die Katalysatorstruktur beeinflusst. Die Ergebnisse verdeutlichen die komplexen Abhängigkeiten zwischen Morphologie, Struktur, Defektdichte, angelegtem Potential und Elektrolyt bei Kupfer-CO<sub>2</sub>RR-Katalysatoren.

## Einleitung

Die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>RR) gilt als ein vielversprechendes Produktionsverfahren für kohlenstoffneutrale Brennstoffe und chemische Verbindungen.<sup>[1]</sup> Materialien auf Kupfer-Basis eignen sich einzigartig, um CO<sub>2</sub>RR zu länger-kettigen Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Spezies zu katalysieren.<sup>[2]</sup> Allerdings bleiben die Verbesserung ihrer C<sub>2+</sub>-Selektivität und Kinetik der protonengekoppelten Elektronenübertragung zentrale Herausforderungen.<sup>[3]</sup> Selektivität und Aktivität der Katalysatoren bei

der CO<sub>2</sub>RR hängen maßgeblich vom strukturellen Aufbau,<sup>[4]</sup> der Oberflächenzusammensetzung<sup>[5]</sup> und der Anzahl von niedrigkoordinierten Zentren einschließlich Stufen mit Knick- und Eckpositionen<sup>[6]</sup> oder Korngrenzen<sup>[7]</sup> auf der Oberfläche ab. Um die C<sub>2+</sub>-Selektivität zu verbessern, wurden Kupfer-Katalysatoren mit niedrigkoordinierten Zentren und Oberflächendefekten, abgestimmten Oxidationszuständen und Metallzusammensetzungen oder modifizierten Größen und Formen hergestellt.<sup>[5,8]</sup> Für eine systematische Entwicklung von robusten, aktiven und selektiven CO<sub>2</sub>RR-Katalysatoren sind genaue Kenntnisse der nanoskaligen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen unter Reaktionsbedingungen dringend notwendig.<sup>[9]</sup>

Die Aufschlüsselung der strukturellen und katalytischen Eigenschaften von Kupferelektrokatalysatoren erweist sich wegen der Dynamik der Veränderung von Struktur, Morphologie, Zusammensetzung und Oxidationszustand während der CO<sub>2</sub>RR als kompliziert.<sup>[10]</sup> In früheren Arbeiten wurden die dynamische Entwicklung von Cu-Nanopartikeln<sup>[11]</sup> und die Veränderung der Elektrodenstruktur durch das elektrochemische Potential<sup>[12]</sup> oder oberflächenadsorbierte Spezies beschrieben.<sup>[13]</sup> Studien an Cu-Modelloberflächen haben das Potential, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzuklären ebenso wie die Mechanismen hinter der beobachteten facettenabhängigen Produktselektivität aufzudecken.<sup>[14]</sup> So wurde für die Cu(100)-Oberfläche mit quadratischem Atomgitter eine optimale Adsorptionsgeometrie für CO-Dimere und geladene Zwischenprodukte ermittelt, die zu einer erhöhten CO<sub>2</sub>RR-Produktselektivität für Ethylen führt.<sup>[15]</sup> Auf Cu(111) und Cu(110) bilden sich dagegen vorzugsweise Methan beziehungsweise Ethanol.<sup>[2b,16]</sup> Darüber hinaus wurde ein positiver Effekt von (111)- und (110)-Stufen in einer Cu(100)-Kristallfläche auf die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen beschrieben.<sup>[17]</sup> Gleichwohl wurde gezeigt, dass Vorbehandlung, Exposition zu Umgebungsbedingungen oder Elektrolyt die elektrokatalytische Selektivität und Aktivität der Elektrode stark beeinflussen.<sup>[18]</sup> Diese Erkenntnisse unterstreichen den Bedarf an In-situ/operando-Struktur- und Morphologie-Informationen zu Cu-Elektroden im Realraum.<sup>[19]</sup>

Während Studien basierend auf Cyclovoltammetrie wichtige Informationen über die Struktur des Katalysators liefern können, erlauben sie nur indirekte Rückschlüsse auf die morphologische Dynamik oder eine Adsorbat-induzierte Rekonstruktion. Röntgentechniken ermöglichen hingegen den Zugang zu Strukturinformationen auch unter Betriebsbedingungen, bis hin zu kleinsten Änderungen der Gitterparameter.<sup>[20]</sup> Da die Strukturen aber immer räumliche Mit-


[\*] Dr. G. H. Simon, Dr. C. S. Kley, Prof. B. Roldan Cuenya


Abteilung Grenzflächenwissenschaft  
 Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
 14195 Berlin (Deutschland)

Dr. C. S. Kley  
 Young Investigator Group Nanoscale Operando CO<sub>2</sub> Photo-Electrocatalysis

Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH  
 14109 Berlin (Deutschland)

E-Mail: christopher.kley@helmholtz-berlin.de

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.202010449> zu finden.

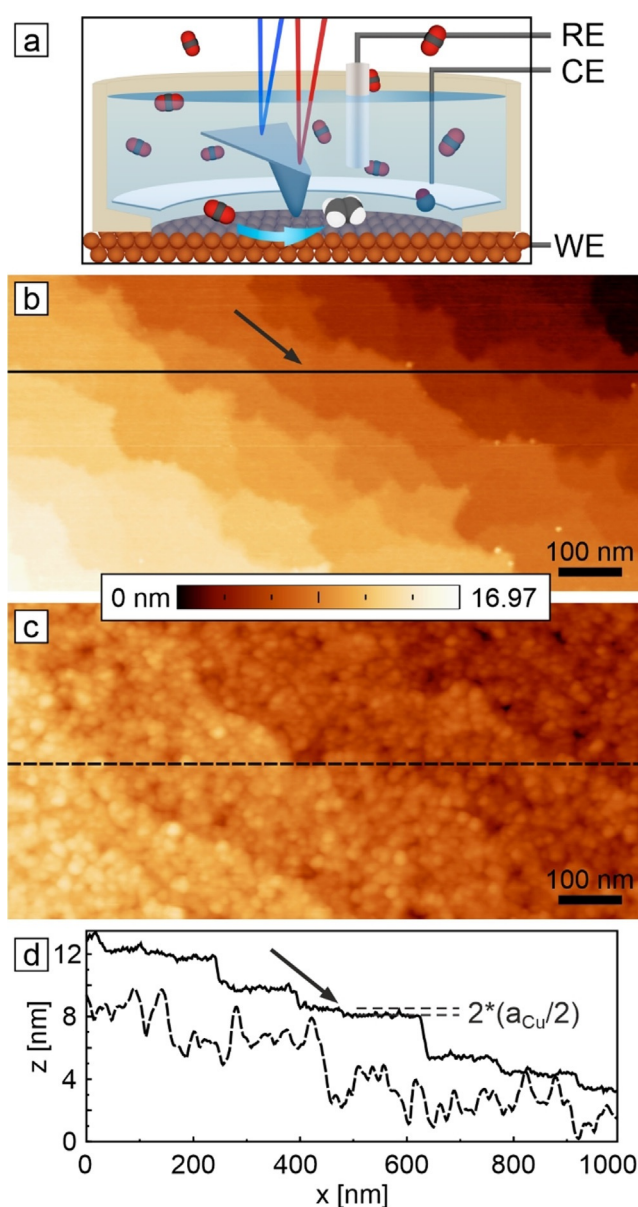
 © 2020 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

lungen darstellen, ist keine lokale Charakterisierung möglich. Fortschritte im Verständnis der  $\text{CO}_2\text{RR}$  wurden durch eine Kombination von beispielsweise Röntgenabsorptionsspektroskopie mit elektrochemischer In-situ-Rasterelektronenmikroskopie (REM) erzielt.<sup>[21]</sup> Um aber Katalysatoroberflächen in situ und mit lokaler Auflösung bis in den atomaren Bereich zu untersuchen, müssen jedoch alternative lokale Bildgebungsverfahren wie die Rastersondenmikroskopie herangezogen werden. Entscheidende Erkenntnisse zur Oberflächenchemie und Korrosion von Kupfer brachte hier die Rastertunnelmikroskopie (STM).<sup>[22]</sup> Mit ihr wurden strukturelle Veränderungen an den Cu-Elektroden verfolgt,<sup>[22c]</sup> aber experimentelle Einschränkungen gestatteten einen Einsatz hauptsächlich in basischen und sauren Elektrolyten und in einem Potentialbereich, der unterhalb von dem liegt, an dem die  $\text{CO}_2\text{RR}$  einsetzt.<sup>[22b,d]</sup> Deutlich seltener kam die Rasterkraftmikroskopie (EC-AFM) zum Einsatz, um Wachstums- und Auflösungsprozesse auf (Elektro-)Katalysatoroberflächen,<sup>[23]</sup> insbesondere an der Kupfer-Elektrolyt-Grenzfläche, zu untersuchen.<sup>[24]</sup> Bislang gibt es weder für EC-AFM noch für EC-STM Berichte zu Anwendung auf Kupfer während der  $\text{CO}_2\text{RR}$  in relevanten Elektrolyten und in stark Gas entwickelnden Potentialregimen.

Hier geben wir durch EC-AFM-Bildgebung zum ersten Mal In-situ-Einblicke in die komplexen nanoskaligen Strukturumwandlungen, die eine Cu(100)-Oberfläche während der  $\text{CO}_2\text{RR}$  erfährt. Ausgehend von der frisch präparierten Elektrode beschreiben wir, welche morphologischen Veränderungen ein Kupfer-Elektrokatalysator beim Kontakt mit dem Elektrolyten unter verschiedenen Kathodenpotentialen erfährt. Die Oberflächen-Liniendefektpopulation sowie Adsorbat-induzierte Oberflächenstrukturen werden in einem Auflösungsbereich von der Nanometer- bis zur atomaren Skala charakterisiert.

## Ergebnisse und Diskussion

In-situ-AFM-Messungen wurden in einer elektrochemischen Zelle wie in Abbildung 1a veranschaulicht durchgeführt. Um Standardverfahren zur Elektrodenpräparation abzubilden, wurden Cu(100)-Einkristalle elektrochemisch poliert.<sup>[25]</sup> Abbildung 1b zeigt die elektropolierte Cu(100)-Oberfläche an Luft. Solche Oberflächen weisen Terrassen auf, die durch Stufen oder Stufenkaskaden von Höhen im atomaren Bereich bis zu mehreren 10 nm voneinander getrennt sind. Wir wählten einen Bildausschnitt mit kleineren Stufenkaskaden aus, um auch eine atomare Doppelstufe sichtbar zu machen. Die gemessene minimale Stufenhöhe von  $(184 \pm 13)$  pm stimmt mit dem Cu(100)-Atomlagenabstand ( $180,5$  pm) überein. Die Stufenkanten stellen unterkoordinierte Zentren dar, die mit Mikrofacetten assoziiert sind. Nach längerer Einwirkung von Luft werden auf den glatten Elektrodenflächen feine granulare Strukturen beobachtet, die auf eine gleichmäßige Bedeckung durch eine weniger als 1 nm dünne native Oxidschicht schließen lassen (Abbildung S1a). Äquivalente heterogene granulare Strukturen werden für Kupferelektroden beobachtet, die im Ultrahochvakuum (UHV) präpariert worden sind. Die Strukturen



**Abbildung 1.** EC-AFM der hydrothermalen Oxidation von frisch präparierten Cu(100)-Elektrodenoberflächen. a) Schematische Darstellung der In-situ-AFM-Zelle und des elektrochemischen Aufbaus. In-situ-AFM-Bilder von elektropoliertem Cu(100), aufgenommen in b) Luft und c) nach Eintauchen in  $\text{CO}_2$ -gesättigtes  $0,1$  M  $\text{KHCO}_3$  unter Ruhepotential (OCV). Linienschnitte, die an den durch die horizontale Linie in (b) und (c) markierten Positionen aufgenommen wurden, sind in (d) dargestellt. Die Pfeile in (b,d) weisen auf eine atomare Doppelstufe. Maße:  $500$  nm  $\times$   $1000$  nm.

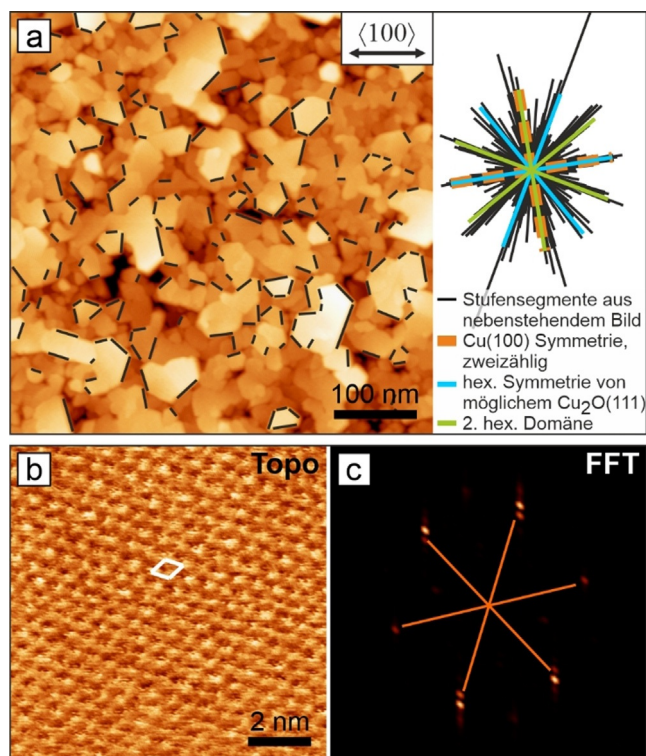
können durch eine heterogene Keimbildung von Oxidphasen während der anfänglichen Cu(100)-Oxidation erklärt werden (Abbildung S1b).<sup>[26]</sup>

Im nächsten Schritt wurden die morphologischen Veränderungen der Kupferelektrode unter Einwirkung eines prototypischen  $\text{CO}_2$ -gesättigten wässrigen  $0,1$  M  $\text{KHCO}_3$ -Elektrolyten untersucht. Abbildung 1c zeigt die frisch benetzte Cu(100)-Oberfläche unter Ruhepotential (OCV).<sup>[27]</sup> Die Terrassen sind nun gleichmäßig von viel größeren kugelförmigen Partikeln oder noch größeren plättchenförmigen



Kristalliten bedeckt (Abbildung 2a). Von der Morphologie der frisch präparierten Oberfläche sind nur noch die Makrostufen sichtbar. Linienprofile (Abbildung 1d) zeigen einen Zuwachs an Höhenvariation auf den Terrassen vom frisch präparierten (< 1 nm) zum frisch benetzten Zustand (wenige Nanometer). Wir identifizieren diese native Oxidmorphologie als den Duplexfilm, der für nassoxidierte Kupferoberflächen beschrieben wurde.<sup>[22f]</sup> Durch die Löslichkeit der Kupferoxid- und -hydroxidphasen wird die Deckschicht durch Wiederausfällung gelöster Kupferspezies von dreidimensionalen Partikeln bedeckt. Nach dem Eintauchen in den Elektrolyten bleiben Makro-Stufenkaskaden bis zu einer Höhe von 4 nm sichtbar. Diese Höhe ist gut mit der Dicke der Passivschicht vergleichbar, die normalerweise als kleiner 10 nm (Abbildung S2) beschrieben wird. Ähnliche morphologische Veränderungen werden bei Cu(100)-Elektroden in reinem Wasser beobachtet (Abbildung S3).

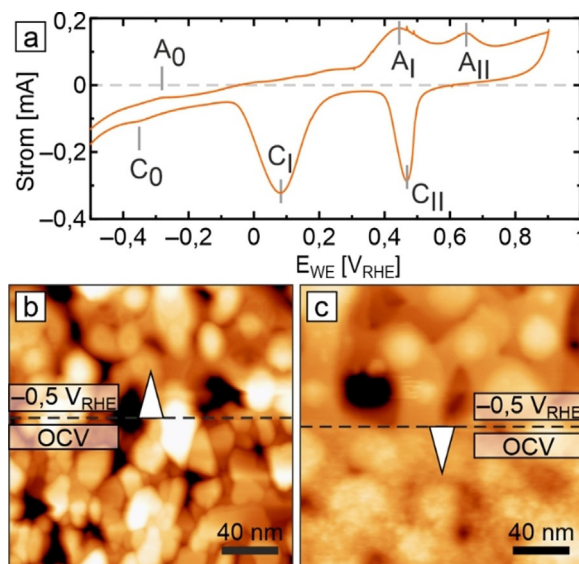
Während die Struktur der granularen Körnchen noch experimentell aufgeklärt werden muss, konnten wir auf plättchenförmigen Kristalliten Einblicke bis hinab zur atomaren Skala gewinnen, bei OCV in 0,1 M KHCO<sub>3</sub>, Abbildung 2. Demnach sind die Plättchenkanten entlang zwölf verschiedener azimuthaler Orientierungen ausgerichtet, was auf eine in zwei symmetrieäquivalenten Domänen organisierte epitaktische Beziehung zum Cu(100)-Substrat hinweist (Abbildung 2a). Jede Domäne wächst mit einer hexagonalen Achse parallel zu einer dichtgepackten Cu <110>-Achse.



**Abbildung 2.** In-situ-AFM-Aufnahme von Cu<sub>2</sub>O-Plättchen auf einer Cu(100)-Elektrode in 0,1 M KHCO<sub>3</sub> bei OCV. a) Übersichtsbild der Morphologie mit epitaktischer Ausrichtung der Plättchen. b) Atomar aufgelöster Bereich einer Plättchenoberfläche. Die weiße Raute zeigt die Oberflächen-Elementarzelle an. c) FFT von (b) mit einer hexagonalen Periodizität von 0,6 nm.

Atomar aufgelöste Bilder (Abbildung 2b,c) der Plättchenoberfläche zeigen ein defektfreies hexagonales Muster mit der Gitterkonstante  $a = 0,6$  nm, die nahe dem Wert für die Cu<sub>2</sub>O(111)-Kristalloberfläche im UHV liegt. Die Stufenhöhen sind Vielfache des Literaturwertes von 0,25 nm.<sup>[28]</sup> Daher ordnen wir die Plättchenmorphologie Cu<sub>2</sub>O-Kristalliten zu. Die Beobachtung von Cu<sub>2</sub>O(111)-Strukturen, die sich auf dem nativen Oxid auf Cu(100) befinden, ist im Lichte früherer EC-STM-Arbeiten in NaOH bemerkenswert. Hier wurde epitaktisches CuO(001) als oberstes natives Oxid unter einem nanopartikulären Überzug beschrieben.<sup>[22f]</sup> Ebenfalls wurde festgestellt, dass Kupfer(I)-oxid an der Grenzfläche mit Cu<sub>2</sub>O(001) || Cu(001) wächst, während keine Cu<sub>2</sub>O(111)-Oberflächenstrukturen beobachtet wurden. Diese andere epitaktische Beziehung könnte durch Elektrolyteffekte beziehungsweise eine sich verändernde Oberflächenenergie bei unterschiedlichen pH-Werten erklärt werden.

Ausgehend von der frisch präparierten und frisch benetzten (bei OCV) Oberfläche konzentrieren wir uns als nächstes auf die In-situ-Charakterisierung der Morphologie des Cu(100)-Katalysators bei kathodischer Polarisation. Die elektrochemischen Potentiale in dieser Arbeit beziehen sich stets auf die reversible Wasserstoff-Elektrode (RHE). Sie reichen von -0,5 bis -1,1 V<sub>RHE</sub> und decken somit die wichtigsten Betriebsregime für Kupferkatalysatoren bei der CO<sub>2</sub>RR ab.<sup>[25b]</sup> Abbildung 3a zeigt ein in der EC-AFM-Zelle aufgenommenes Cyclovoltammogramm (CV) von Cu(100) (ein CV des vollen Potentialbereichs ist in Abbildung S5 dargestellt). Die Oxidationspeaks A<sub>I</sub> und A<sub>II</sub> lassen sich der jeweiligen Oxidbildungsstufe Cu<sup>0</sup> → Cu<sup>I</sup> und Cu<sup>I</sup> → Cu<sup>II</sup> zu-



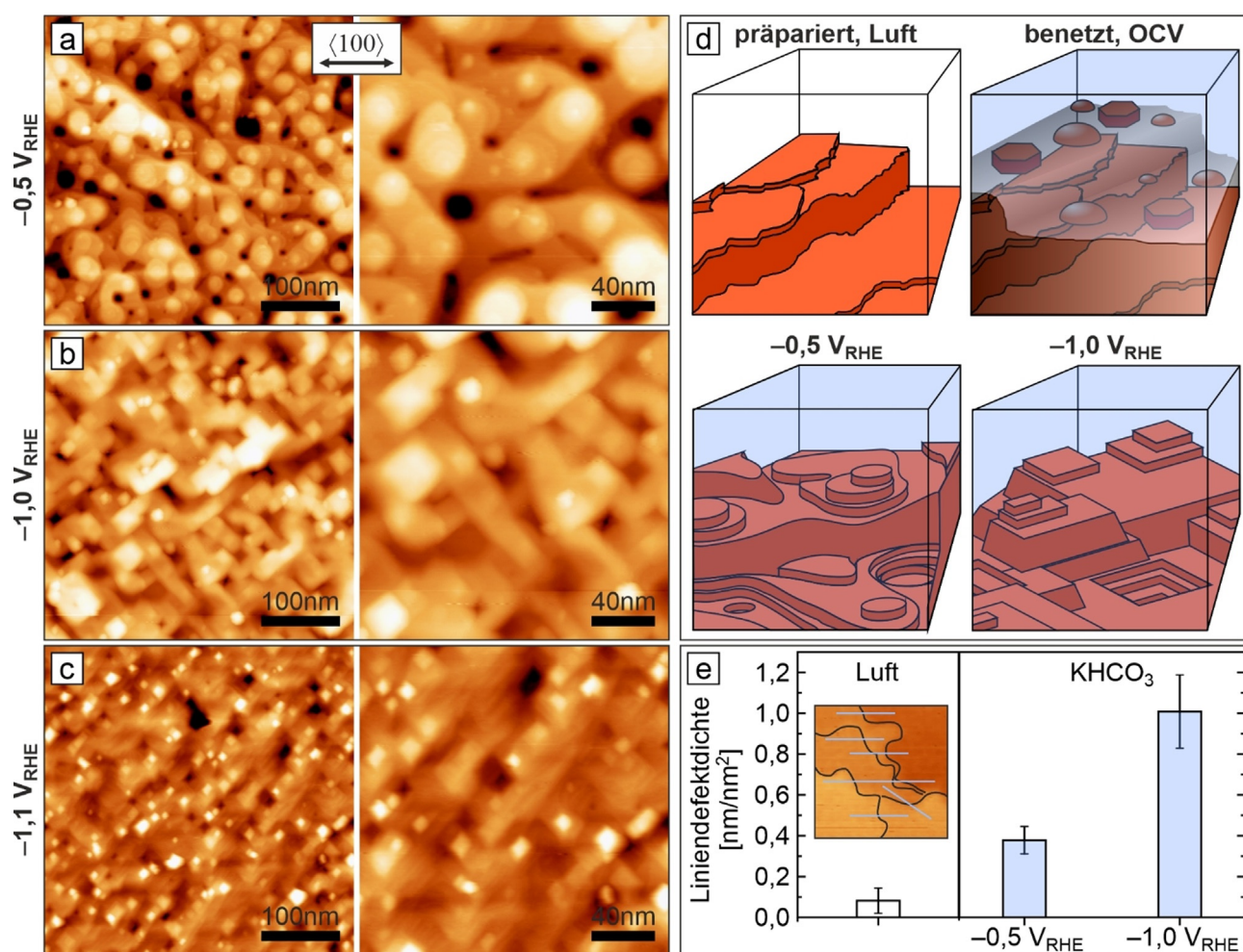
**Abbildung 3.** Cyclovoltammogramm und In-situ-AFM-Bilder von elektroplattiertem Cu(100) in 0,1 M KHCO<sub>3</sub>. a) In der EC-AFM-Zelle aufgenommenes zyklische Polarisationskurve mit den jeweiligen Oxidations- und Reduktionsmerkmalen. Der vollständige Datensatz ist in Abbildung S5 angegeben. Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV s<sup>-1</sup>. In-situ-EC-AFM-Bild b) des Übergangs vom frisch benetzten Zustand (nach 20 Minuten bei OCV) nach -0,5 V<sub>RHE</sub> sowie c) des umgekehrten Übergangs von -0,5 V<sub>RHE</sub> nach OCV sowie während der ersten Minute der Oxidation.

ordnen, während sich die Reduktionspeaks  $C_1$  und  $C_{II}$  aus den Übergängen  $Cu^{II} \rightarrow Cu^I$  beziehungsweise  $Cu^I \rightarrow Cu^0$  ergeben. Das Peakpaar  $A_0$  und  $C_0$  für Adsorption/Desorption nahe  $-0,35 V_{RHE}$  stammt von spezifisch adsorbierten Anionenspezies und wird später näher ausgeführt. Obwohl die CVs strukturempfindlich sind, können sie nur schlüssig interpretiert werden, wenn parallel weitere Strukturinformationen vorliegen.

Im Folgenden untersuchen wir mittels EC-AFM die strukturellen und morphologischen Aspekte, indem wir die Katalysatoroberfläche an definierten festen Potentialen abbilden. Die Abbildungen 3b,c zeigen den jeweiligen Übergang einer frisch benetzten Oberfläche unter einer Potentialstufe zwischen OCV und  $-0,5 V_{RHE}$ . Wie in Abbildung 3b zu sehen, erfolgt die Reduktion der nativen Oxidschicht auf Cu(100) schnell und leicht. Innerhalb von Minuten erreicht die Elektrodenoberfläche einen neuen stationären Zustand, wobei schon innerhalb weniger Bildzeilen, d.h. innerhalb weniger Sekunden, große morphologische Veränderungen

auftreten. Abbildung 3c verdeutlicht, dass beim Ausschalten des Potentials die Morphologie ebenso rasch durch überwachsendes Oxid rauer wird. Solche unmittelbaren Morphologieumwandlungen müssen bei der Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aus Ex-situ- und Quasi-in-situ-Experimenten berücksichtigt werden.

Um die beobachteten Aktivitäten und  $C_{2+}$ -Produktselektivitäten von Cu-Katalysatoren in der  $CO_2RR$  zu verstehen, müssen die Struktur und Morphologie in situ auf Längenskalen unter 10 nm charakterisiert werden. Dadurch können die derzeit diskutierten Rollen von Kristallfacettierung, aktiven Zentren auf den Terrassen und an Stufenkanten, spezifischer Adsorption (CO, H) und dem Elektrolyten aufgeklärt werden. In Abbildung 4 sind repräsentative In-situ-AFM-Morphologiebilder zu sehen, die während der  $CO_2RR$  bei  $-0,5$ ,  $-1,0$  und  $-1,1 V_{RHE}$  aufgenommen wurden. Bei einem Betriebspotential von  $-0,5 V_{RHE}$  weist die Cu(100)-Elektrode eine Berg-und-Tal-Morphologie mit atomar glatten Terrassen und Stufen oder Stufenkaskaden von ato-



**Abbildung 4.** Oberflächenmorphologie von Cu(100) bei verschiedenen Potentialen während der  $CO_2RR$ . a–c) In-situ-EC-AFM-Aufnahmen von elektroplattiertem Cu(100) in  $CO_2$ -gesättigtem 0,1 M  $KHCO_3$ , aufgenommen bei  $-0,5$ ,  $-1,0$  beziehungsweise  $-1,1 V_{RHE}$ . Die Bildpaare am jeweiligen Potential zeigen eine Übersicht und eine vergrößerte Ansicht. Die Oberflächenmorphologien werden durch schrittweise kathodische Elektroreduktion der frischen, bei OCV eingetauchten Oberflächen ausgebildet. d) Schematische Querschnittansicht der in dieser Studie beobachteten Morphologien. e) Säulendiagramm der aus den In-situ-AFM-Bildern extrahierten Liniendefektdichten unter den jeweiligen Oberflächenbedingungen. Das kleine Bild veranschaulicht die Ermittlung der ungefähren Liniendefektdichte aus den Linienprofilen und der Stufenlänge.



marer Größe auf (Abbildung 4a). Letztere erinnern an die nicht reduzierte Morphologie. Wir stellen fest, dass die Strukturen unabhängig von der Ausgangsmorphologie bei OCV (Körner, Plättchen) unter den Reaktionsbedingungen jeweils zur gleichen Morphologie reduziert werden. Runde, glatt geschwungene Inseln und Terrassen dominieren die Oberfläche, ähnlich denen, die bei Experimenten zum Kupferwachstum im UHV beobachtet wurden.<sup>[29]</sup> In Abbildung 4d sind die wesentlichen Merkmale dieser Berg- und Tal-Oberfläche bei  $-0,5 V_{\text{RHE}}$  schematisch dargestellt. Die runden Inseln entstehen vermutlich durch elektrochemisches Tempern, d. h. durch die kleinere Oberflächenbarriere bei erhöhten Elektrodenpotentialen.<sup>[30]</sup>

Rastersondenmessungen gelten unter den elektrochemischen Reaktionsbedingungen wegen der faradayschen Ströme und der Gasentwicklung, die die Tunnelströme stören, als nur sehr eingeschränkt durchführbar.<sup>[22b,d]</sup> Infolgedessen wurden bestimmte katalytische Reaktionen wie  $\text{CO}_2\text{RR}$  bislang nur innerhalb eines kleinen Potentialbereichs und in ausgewählten chemischen Umgebungen untersucht. Während die Gasentwicklung unsere In-situ-AFM-Messungen bei Potentialen bis zu  $-0,5 V_{\text{RHE}}$  nicht beeinträchtigt, untersuchten wir die Elektrokatalysatoren auch unter harscheren Bedingungen bei stärker negativen Kathodenpotentialen, die für die Bildung von  $\text{C}_{2+}$ -Produkten wie Ethylen am relevantesten sind.

Im Gegensatz zu  $-0,5 V_{\text{RHE}}$  erzeugt die  $\text{CO}_2$ -Elektroreduktion bei  $-1,0 V_{\text{RHE}}$  eine Morphologie mit geraden Terrassenkanten und rechten Winkeln, Abbildung 4b. Trotz der Gasentwicklung erweist sich eine stabile In-situ-Bildgebung bis zum atomaren Maßstab als möglich. Die Stufenkanten sind kristallographisch an der  $\text{Cu} < 110 >$ -Achse ausgerichtet und nehmen nun anstelle der runden Berge und Täler die Konfiguration von gleich ausgerichteten quadratischen Inseln und Pyramiden an. Im Vergleich zur glatt geschwungenen Form bei  $-0,5 V_{\text{RHE}}$  scheint es mehr Stufenkaskaden zu geben, was auf eine erhöhte Ehrlich-Schwoebel-Barriere hinweist. Veränderte Stufenkantendynamik basierend auf anderen Knickbildungsenergien erklärt die geraden Terrassenkanten.<sup>[29]</sup> Die runden und rechteckigen Inseln und Hügel wiederum weisen auf qualitative Veränderungen in der Natur der Stufenzentren hin. Kurvige Strukturen enthalten mehr Knickpositionen als gerade Kanten. Stufenkanten stellen, abhängig von der Geometrie der atomaren Struktur (Mikrofacette, Knick- oder Eckposition), unterkoordinierte Zentren mit veränderten chemischen Eigenschaften dar. Den Stufenkanten wird eine zentrale Rolle in den Beziehungen zwischen Struktur-Aktivität/Selektivität zugeschrieben.<sup>[5,7,13e,31]</sup> Theoretische Studien identifizierten günstige Stufenstrukturen für die  $\text{CO}_2\text{RR}$  an Kupfer.<sup>[17,32]</sup> Daher wird erwartet, dass sich die beobachteten Morphologieveränderungen direkt auf die  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Selektivität auswirken.

Die Reduktion bei  $-1,1 V_{\text{RHE}}$  produziert eine ähnliche Morphologie wie bei  $-1,0 V_{\text{RHE}}$ , mit exponierten  $\text{Cu}(100)$ -Terrassen auf der Oberfläche. Allerdings scheinen die beobachteten rechteckigen Strukturen kleiner zu sein, was bereits ein Ausdruck von kathodischer Korrosion sein könnte.<sup>[33]</sup> Bei diesem negativen Potential wirkt sich die Gasentwicklung bereits spürbar auf die AFM-Bildgebung aus, und die Ras-

tergeschwindigkeit muss erhöht werden (Abbildung S8). An allen drei Potentialen sind die erkennbaren monoatomaren Stufenhöhen von  $(188 \pm 21)$  pm im Elektrolyten vergleichbar mit dem Atomlagenabstand für Cu entlang der  $< 001 >$ -Achse von 180,5 pm. Dies steht im Einklang mit der Annahme, dass die Oberfläche unter solchen reduzierenden Bedingungen hauptsächlich aus metallischem Kupfer besteht.<sup>[21]</sup> Einen direkten Einblick, welche Auswirkungen  $\text{CO}_2$  und die  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Produkte auf die Oberflächenmorphologie haben, geben Daten, die in  $\text{CO}_2$ -freiem, Ar-gesättigtem Elektrolyten aufgenommen wurden (Abbildung S7). Die Aufnahmen belegen, dass bei  $-0,5 V_{\text{RHE}}$  der elektrochemische Temperatureffekt weniger stark ausgeprägt ist. Bei identischem Potential bedeutet das einen unterschiedlichen Grad von spezifischer Adsorption, der mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Zwischenprodukten zusammenhängen würde. Um dies zu klären, sind weitere spektroskopische In-operando-Studien erforderlich.

Darüber hinaus führten wir  $\text{CO}_2\text{RR}$  bei den drei ausgewählten Potentialen über einen längeren Zeitraum durch und nahmen gleichzeitig die jeweiligen Morphologien auf. Abbildung S4 zeigt In-situ-AFM Bilder von frisch benetztem  $\text{Cu}(100)$  über Kathodenpotentialschritte nach  $-0,5$ ,  $-1,0$  und  $-1,1 V_{\text{RHE}}$  sowie Momentaufnahmen nach 30 und 90 Minuten  $\text{CO}_2\text{RR}$ . Solche Bilder zeigen über die untersuchten Reaktionszeiten hinweg keine offensichtlichen morphologischen Veränderungen auf der Oberfläche.

Die Diskussion von Defekten ist bisher oft einfach und spekulativ geblieben, unter Heranziehen unspezifizierter Defekte und um die Veränderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit und Produktselektivität zu erklären. Dennoch wurden erste Versuche unternommen, die Art der Defekte und ihre Wirkung in der  $\text{CO}_2\text{RR}$  durch elektronenmikroskopische Untersuchung von Korngrenzen in Nanopartikeln und durch Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR) von CO an unterkoordinierten Stellen zu identifizieren.<sup>[7b,13e,34]</sup> Die einfachsten und auffälligsten Oberflächendefekte, die in jeder realen Oberfläche vorkommen, sind gerade, durch Knicke und Eckzentren modifizierte Terrassenkanten. Wegen ihrer Häufigkeit können sie relevanter sein als z. B. Korngrenzen oder Versetzungen, die durch die Diffusion zu den Defektzentren durch punkt- und linienförmige Oberflächenöffnungen limitiert sind. Um die verschiedenen Defekttypen experimentell zu entflechten und zu beurteilen, wie häufig sie tatsächlich auftreten und welche Wirkung sie entfalten, müssen die Katalysatoroberflächen im Realraum unter Reaktionsbedingungen charakterisiert werden. In-situ-AFM kann hochaufgelöste Daten liefern, welcher Art die Defekte sind und welche Verbreitung sie bei einem gegebenen elektrochemischen Potential haben. In ihrer Oberflächenempfindlichkeit ist diese Technik daher gegenüber ATR-FTIR und Elektronenmikroskopie im Vorteil.<sup>[21]</sup>

In diesem Sinne verglichen wir die Dichte von Stufenkanten auf der Kupferoberfläche während der  $\text{CO}_2\text{RR}$  bei verschiedenen Reduktionspotentialen mit der von frischen Proben. Wir beobachteten, dass die Liniendefektdichte je nach Probenzustand variierte (Abbildung 4e). Frische elektropolierte  $\text{Cu}(100)$ -Elektroden wiesen die geringste Defektdichte auf. Oxidation, Auflösung und Wiederausfällung

im frisch benetzten Zustand führen zu einer sichtbaren Aufrauung der Katalysatoroberfläche (vergleiche Abbildung 1 und Abbildung 4 a–c), was sich in erhöhten Werten der Liniendefektdichte für die reduzierten Oberflächen widerspiegelt, Abbildung 4 e. Von besonderem Interesse ist die qualitative Änderung der Oberflächenmorphologie (runde Strukturen bei  $-0,5 V_{\text{RHE}}$  gegenüber rechteckigen bei  $-1,0$  und  $-1,1 V_{\text{RHE}}$ ), die von einer weiteren Zunahme der Liniendefektdichte begleitet wird. Wir erklären diese Veränderung vorläufig mit dem Glättungseffekt der elektrochemischen „Oberflächen-Ausheilung“ bei weniger negativen Potentialen. Unsere Daten zeigen, dass ein Teil der dreidimensionalen Morphologie aus dem frisch benetzten Zustand bewahrt wird. Des Weiteren verweisen sie auf potentielle  $\text{CO}_2\text{RR}$ -aktive Zentren für Adsorption, Dissoziation und C-C-Kupplung an der Terrassenkante oder benachbarten Mikrofacette.

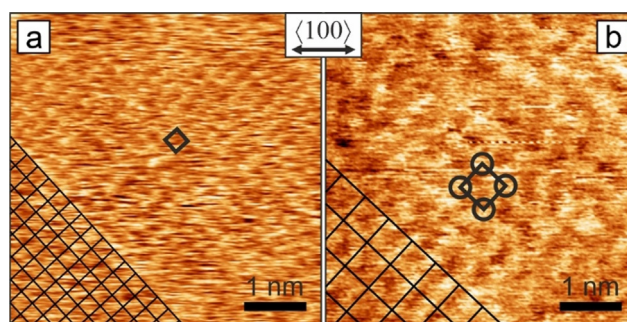
Die Ausrichtung und Facettierung der Stufenkanten sind eng mit der Oberflächenadsorption verknüpft und stellen daher eine wichtige Informationsquelle zur Struktur von niedrigkoordinierten Zentren dar.<sup>[35]</sup> Anders als der entlüftete Elektrolyt produziert der nicht entlüftete Elektrolyt bei  $-0,5 V_{\text{RHE}}$  quadratische Inseln statt glatt geschwungener Stufenkanten (Abbildung S6). Die Terrassenkanten richten sich entlang der energetisch weniger stabilen  $\text{Cu} < 100 >$ -Achse aus, ändern beim Potential von  $-1,1 V_{\text{RHE}}$  jedoch ihre Orientierung und richten sich dann an der  $\text{Cu} < 110 >$ -Achse aus. Dies ist ein Hinweis auf das Vorkommen von Adsorbaten, die bei stärker negativem Potential nicht mehr vorhanden sind. Adsorbate mit Elementarzellengröße und Symmetrie, die von denen der Metalloberfläche abweichen, können Stufenkanten entlang abweichender Kristallachsen stabilisieren.<sup>[35]</sup> Auf reinem Kupfer folgen die Stufenkanten der  $\text{Cu} < 110 >$ -Achse, richten sich aber für das  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ - $\text{O}$ -Oberflächenoxid und für die  $c(2 \times 2)$ -Halogenid- oder Stickstoff-Adstrukturen entlang der  $\text{Cu} < 100 >$ -Achse aus, was in diesen Fällen die dichtgepackten Achsen sind. Die um  $45^\circ$  gedrehten geraden Stufenkanten im absichtlich belüfteten Elektrolyten können also durch den adsorbierten Sauerstoff erklärt werden.

Studien an von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -abgeleiteten Cu-Elektroden und an einkristallinen Cu-Elektroden mit niedrigen Miller-Indizes ergaben einen systematischen Versatz zwischen der CO-Entwicklung und der  $\text{C}_{2+}$ -Produktion von 300–400 mV in Richtung stärker negativer Potentiale. Zudem war an den vermutlich rauerer,  $\text{Cu}_2\text{O}$ -abgeleiteten Cu-Elektroden die Methanbildung deutlich unterdrückt.<sup>[16f]</sup> Dies deutet darauf hin, dass kinetische Effekte des CO-Adsorbats der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sind. Daraus ergeben sich Fragen zur optimalen Bedeckung mit dem Adsorbat, zur Beeinflussung durch Koadsorbat, zur CO-CO-Verknüpfung und zu den stabilen morphologischen Strukturen bei verschiedenen Potentialen unter Betriebsbedingungen.<sup>[16c,17]</sup> Dass spektroskopisch eine CO-induzierte Umstrukturierung oder eine Rekonstruktion der Oberfläche bei erhöhten CO-Konzentrationen beobachtet wurde, unterstreicht den Bedarf an Informationen im Realraum.<sup>[13e]</sup>

Zum besseren Verständnis der Morphologie und der Oberflächenterminierung nahmen wir In-situ-AFM-Bilder von  $\text{Cu}(100)$ -Oberflächen auf. In Abbildung 5 sind die auf-

gelösten Oberflächenstrukturen zu sehen. Sie zeigen ganz klar, dass bei unterschiedlichen Kathodenpotentialen unterschiedliche Strukturen auftreten können. Das quadratisch-primitive Gitter in Abbildung 5 a bei  $-1,0 V_{\text{RHE}}$  hat eine Periodizität von 260 pm. Das entspricht der Periodizität von reinem Kupfer (255,6 pm) und stellt eine  $(1 \times 1)$ -Oberflächenstruktur dar. Die überall beobachtete Stufenhöhe von  $(188 \pm 21)$  pm weist zusätzlich darauf hin, dass hier eine blanke Oberfläche oder höchstens ein dünnes homogenes Oberflächenadsorbat vorliegt. Kandidaten für adsorbierte Anionen auf  $\text{Cu}(100)$  in wässrigem  $\text{KHCO}_3$  sind Sauerstoff, Hydroxyl, Carbonat,<sup>[13e,36]</sup> Formiat,<sup>[37]</sup> Wasserstoff,<sup>[38]</sup> Kohlenmonoxid,<sup>[39]</sup> ein Koadsorbat aus  $\text{H} + \text{CO}^{[11c]}$  sowie Metallverunreinigungen des Elektrolyten und aus dem Kupfer stammender Schwefel. Das wichtigste Adsorbat und hauptsächlichliche Zwischenprodukt auf Kupfer unter  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Bedingungen in  $\text{KHCO}_3$  ist CO. Je nach Konzentration wurden unterschiedliche Bedeckungen und morphologische Effekte beobachtet.<sup>[13d,39e]</sup> Allerdings passen die beschriebenen CO-Bedeckungen für  $\text{CO}_2\text{RR}$  bei  $-1,0 V_{\text{RHE}}$  nicht zu einer dichten  $(1 \times 1)$ -Adschicht. Das schließt nicht aus, dass dennoch CO mit geringer Bedeckung vorhanden ist, da spitzeninduzierte laterale Bewegungen möglicherweise die Abbildung bis zur Ausbildung einer vollständigen Monolage verhindern. Sehr hohe CO-Konzentrationen könnten eine Aufrauung induzieren, was wohl hier nicht der Fall ist.<sup>[13e]</sup>

Die bei  $-0,5 V_{\text{RHE}}$  aufgenommene Struktur in Abbildung 5 b hat die doppelte Periodizität des Kupfergitters und stimmt in Größe und Ausrichtung mit einer  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur überein. Dies ist ein Indikator für spezifische Anionenadsorption, da weder für dieses Potentialregime noch im UHV eine Rekonstruktion von blankem  $\text{Cu}(100)$  bekannt ist. Obwohl durch das breite Übergitter keine der oben genannten Adspezies über die Ionengröße ausgeschlossen werden kann, sind primitive  $p(2 \times 2)$ -Strukturen bislang nur für CO im UHV,<sup>[40]</sup> Schwefel im UHV und Elektrolyt<sup>[41]</sup> sowie für zweilagige Metall-Oberflächenlegierungen bekannt.<sup>[42]</sup> Das  $p(2 \times 2)$ -Muster bei  $-0,5 V_{\text{RHE}}$  kann dadurch erklärt werden,



**Abbildung 5.** In-situ-AFM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung von elektropolierten  $\text{Cu}(100)$ -Oberflächen unter verschiedenen Reduktionspotentialen in  $\text{CO}_2$ -gesättigtem  $0,1 \text{ M KHCO}_3$ . a) Bei  $-1,0 V_{\text{RHE}}$  ist eine  $(1 \times 1)$ -Oberfläche vorhanden. b) Bei  $-0,5 V_{\text{RHE}}$  wurde eine  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur beobachtet. Elementarzellen sind durch schwarze Quadrate gekennzeichnet. Der Doppelpfeil markiert die nominale  $< 100 >$ -Richtung des Kupferkristalls in beiden Aufnahmen, die eigentliche Ausrichtung wird durch die quadratischen Gitter in der unteren linken Ecke angezeigt. Beide Bilder:  $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ , ungefilterte Daten.

dass eine CO-Phase mit geringer Bedeckung gegenüber der dichteren  $c(2 \times 2)$ -Struktur bevorzugt wird, was mit den CO-Konzentrationen aus ATR-FTIR-Studien übereinstimmt. Die Tatsache, dass die  $p(2 \times 2)$ -Oberfläche von Abbildung 5b bei  $-0,5 V_{\text{RHE}}$  nicht immer beobachtet wird, könnte wiederum auf eine Submonolagen-Bedeckung zurückzuführen sein. Eine  $p(2 \times 2)$ -Oberfläche wäre auch mit einer – bisher nicht beobachteten – Koadsorption von Wasserstoff bei stärker negativem Potential kompatibel. Obwohl CO im Fokus des Interesses steht, sollten Verunreinigungen oder Zwischenprodukte, die zu einer schwachen Bedeckung führen, nicht ignoriert werden. Der schwache Adsorptions-/Desorptionsspeak bei  $-0,3$  und  $-0,4 V_{\text{RHE}}$  im CV könnte, wie bereits für einen sauren Elektrolyt beschrieben worden ist, auf Schwefel als Auslöser einer  $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion zurückgehen.<sup>[43]</sup> Dieser Befund ist von Relevanz, wenn die Proben nicht im UHV vorbereitet wurden und daher keine Verarmung der oberflächennahen Region von üblichen Verunreinigungen zeigen, was bei elektropolierten Proben der Fall ist. Wir kommen zum vorläufigen Schluss, dass CO-Zwischenprodukte im relevanten  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Regime abgebildet werden könnten, wenn sich geschlossene Monolagen bilden. Das kann aber nur mit weiteren chemischen Informationen sicher bestätigt werden. Die hier vorgestellten atomaren Oberflächenstrukturen stehen in enger Beziehung mit der laufenden Reaktion, mit Verunreinigungen, dem angelegten Potential, der Ausrichtung von Stufenkanten und der Morphologie. Ein Aufschlüsseln dieser gegenseitigen Abhängigkeiten in der  $\text{CO}_2\text{RR}$  auf Kupfer erfordert morphologische und strukturelle Informationen zusammen mit spektroskopischen Daten für eine korrekte Interpretation von Aktivität und Selektivität.

### Schlussfolgerung

In dieser Arbeit haben wir in situ und im Realraum aufgedeckt, wie sich bei einem Cu(100)-Modell-Elektrokatalysator die Morphologie und Oberflächenrekonstruktion während der elektrochemischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion verändern. Durch elektrochemische AFM in einer stark gasentwickelnden Reaktionsumgebung konnten wir während der  $\text{CO}_2\text{RR}$  beobachten, wie oxidierte Kupferoberflächen bei Einstellung von bestimmten kathodischen  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Potentialbereichen in unterschiedliche morphologische Regime übergangen. Im Einzelnen beobachteten wir auf atomarer Skala: 1) die Ausbildung einer epitaktischen  $\text{Cu}_2\text{O}(111)/\text{Cu}(100)$ -Phase unter Ruhespannung (OCV); 2) die morphologische Umwandlung auf Sekunden-Zeitskala zu glatt geschwungenen ( $-0,5 V_{\text{RHE}}$ ) beziehungsweise rechteckig terrassierten Katalysatoroberflächen ( $-1 V_{\text{RHE}}$ ); gepaart mit 3) strukturellen Übergängen zu einer  $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion, ausgelöst durch spezifische Adsorption, beziehungsweise ( $1 \times 1$ )-Cu-Oberflächen; und 4) eine mit stärker kathodischen Startpotentialen zunehmende Dichte von unterkoordinierten Cu-Zentren (Stufenkanten).

Diese Ergebnisse zeigen direkt, wie komplex die Faktoren zusammenwirken, die bei der kupferbasierten  $\text{CO}_2\text{RR}$  die Selektivität bestimmen: Katalysatorvorbereitung und -be-

handlung, Morphologie/Struktur, Art und Dichte der Defekte, angelegtes Potential und Elektrolyt. Während bisher häufig angenommen wurde, dass unter Betriebsbedingungen eine metallische ( $1 \times 1$ )-Cu-Oberfläche vorliegt, unterstreicht diese Arbeit, dass für fundierte Rückschlüsse auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen die Rekonstruktion der Oberfläche über relevante kathodische Potentiale mit einbezogen werden muss. Die Ergebnisse der Studie weisen auf potentialabhängige qualitative Veränderungen in der Beschaffenheit und Dichte von Cu-Stufenpositionen hin, und diese beeinflussen die Selektivität von einkristallinen, polykristallinen und nanopartikulären Elektrokatalysatoren aus Cu und Cu-Oxid in der  $\text{CO}_2\text{RR}$ . Der Einsatz modernster In-situ-EC-AFM bringt der In-situ-Charakterisierung einer breiteren Klasse von Katalysatormaterialien unter relevanten Reaktionsbedingungen neue Impulse. Daraus lassen sich umfassende theoretische Untersuchungen zur adsorbat- und potentialinduzierten Umstrukturierung sowie zur Entwicklung von neuen Synthesestrategien ableiten, um verbesserte katalytische Leistung und Stabilität zu erreichen.

### Danksagung

Diese Arbeit wurde teilweise vom Europäischen Forschungsrat finanziert (ERC-725915, OPERANDOCAT). Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) – Projekt Nr. 406944504 – SPP 2080 und Deutschlands Exzellenzstrategie – EXC 2008–390540038 – UniSysCat für die finanzielle Unterstützung. Dem Impuls- und Vernetzungsfonds der Helmholtz-Gemeinschaft und dem Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH wird für die Förderung gedankt. Wir danken Philipp Grosse und Rosa M. Arán-Ais für die fruchtbaren Diskussionen und Catherine Bruce für die Realisierung von Abbildung 1a. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:**  $\text{CO}_2$ -Elektroreduktion · In-situ-Rastersondenmikroskopie · Kupferelektrokatalyse · Nanoelektrochemie · Oberflächenchemie

- 
- [1] a) L. Fan, C. Xia, F. Yang, J. Wang, H. Wang, Y. Lu, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaay3111; b) M. G. Kibria, J. P. Edwards, C. M. Gabardo, C.-T. Dinh, A. Seifitokaldani, D. Sinton, E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807166.
- [2] a) S. Nitopi, E. Bertheussen, S. B. Scott, X. Liu, A. K. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I. E. L. Stephens, K. Chan, C. Hahn, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, I. Chorkendorff, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7610–7672; b) Y. Hori, C. Vayenas, R. White, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Bd. 42, Springer, Berlin, **2008**; c) M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *594*, 1–19.



- [3] Y. Y. Birdja, E. Pérez-Gallent, M. C. Figueiredo, A. J. Göttle, F. Calle-Vallejo, M. T. M. Koper, *Nat. Energy* **2019**, *4*, 732–745.
- [4] a) R. M. Arán-Ais, D. Gao, B. Roldan Cuenya, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2906–2917; b) D. Gao, F. Cai, G. Wang, X. Bao, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* **2017**, *3*, 39–44.
- [5] D. Gao, R. M. Arán-Ais, H. S. Jeon, B. Roldan Cuenya, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 198–210.
- [6] a) R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6978–6986; b) W. Zhu, R. Michalsky, Ö. Metin, H. Lv, S. Guo, C. J. Wright, X. Sun, A. A. Peterson, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16833–16836.
- [7] a) X. Feng, K. Jiang, S. Fan, M. W. Kanan, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 169–174; b) A. Verdager-Casadevall, C. W. Li, T. P. Johansson, S. B. Scott, J. T. McKeown, M. Kumar, I. E. L. Stephens, M. W. Kanan, I. Chorkendorff, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9808–9811.
- [8] a) D. D. Zhu, J. L. Liu, S. Z. Qiao, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3423–3452; b) J. E. Pander, D. Ren, Y. Huang, N. W. X. Loo, S. H. L. Hong, B. S. Yeo, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 219–237; c) A. Vasileff, C. Xu, Y. Jiao, Y. Zheng, S.-Z. Qiao, *Chem* **2018**, *4*, 1809–1831.
- [9] G. M. Tomboc, S. Choi, T. Kwon, Y. J. Hwang, K. Lee, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1908398.
- [10] S. Popović, M. Smiljanić, P. Jovanović, J. Vavra, R. Buonsanti, N. Hodnik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14736–14746; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 14844–14854.
- [11] a) K. Manthiram, B. J. Beberwyck, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13319–13325; b) D. Kim, C. S. Kley, Y. Li, P. Yang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 10560–10565; c) J. Huang, N. Hörmann, E. Oveisi, A. Loiudice, G. L. De Gregorio, O. Andreussi, N. Marzari, R. Buonsanti, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3117; d) P. Grosse, D. Gao, F. Scholten, I. Sinev, H. Mistry, B. Roldan Cuenya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6192–6197; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6300–6305.
- [12] a) R. M. Arán-Ais, F. Scholten, S. Kunze, R. Rizo, B. Roldan Cuenya, *Nat. Energy* **2020**, *5*, 317–325; b) A. N. Karaiskakis, E. J. Biddinger, *Energy Technol.* **2017**, *5*, 901–910.
- [13] a) B. Rahn, R. Wen, L. Deuchler, J. Stremme, A. Franke, E. Pehlke, O. M. Magnussen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6065–6068; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6173–6176; b) Y. Deng, Y. Huang, D. Ren, A. D. Handoko, Z. W. Seh, P. Hirunsit, B. S. Yeo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 28572–28581; c) M. Akira, H. Yoshio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 123–127; d) A. Wuttig, Y. Surendranath, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4479–4484; e) C. M. Gunathunge, X. Li, J. Li, R. P. Hicks, V. J. Ovalle, M. M. Waegel, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 12337–12344.
- [14] a) A. A. Peterson, F. Abild-Pedersen, F. Studt, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1311–1315; b) R. Kortlever, J. Shen, K. J. P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M. T. M. Koper, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4073–4082.
- [15] a) H. Li, Y. Li, M. T. M. Koper, F. Calle-Vallejo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15694–15701; b) E. Pérez-Gallent, M. C. Figueiredo, F. Calle-Vallejo, M. T. M. Koper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3621–3624; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3675–3678.
- [16] a) K. W. Frese, in *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide* (Hrsg.: B. P. Sullivan), Elsevier, Amsterdam, **1993**, S. 145–216; b) Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, *J. Mol. Cat. A* **2003**, *199*, 39–47; c) J. H. Montoya, C. Shi, K. Chan, J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2032–2037; d) K. J. P. Schouten, Z. Qin, E. P. Gallent, M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9864–9867; e) Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 15–17; f) Y. Huang, A. D. Handoko, P. Hirunsit, B. S. Yeo, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1749–1756.
- [17] R. B. Sandberg, J. H. Montoya, K. Chan, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **2016**, *654*, 56–62.
- [18] G. Kyriacou, A. Anagnostopoulos, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *322*, 233–246.
- [19] a) A. D. Handoko, F. Wei, Jenndy, B. S. Yeo, Z. W. Seh, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 922–934; b) A. Bergmann, B. Roldan Cuenya, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10020–10043.
- [20] F. Reikowski, T. Wiegmann, J. Stettner, J. Drnec, V. Honkimäki, F. Maroun, P. Allongue, O. M. Magnussen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1067–1071.
- [21] J.-J. Velasco-Velez, R. V. Mom, L.-E. Sandoval-Diaz, L. J. Faling, C.-H. Chuang, D. Gao, T. E. Jones, Q. Zhu, R. Arrigo, B. Roldan Cuenya, A. Knop-Gericke, T. Lunkenbein, R. Schlögl, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 2106–2111.
- [22] a) Y.-G. Kim, A. Javier, J. Baricuatro, M. Soriaga, *Electrocatalysis* **2016**, *7*, 391–399; b) Y.-G. Kim, J. H. Baricuatro, A. Javier, J. M. Gregoire, M. P. Soriaga, *Langmuir* **2014**, *30*, 15053–15056; c) Y.-G. Kim, M. P. Soriaga, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *734*, 7–9; d) Y.-G. Kim, A. Javier, J. H. Baricuatro, D. Torelli, K. D. Cummins, C. F. Tsang, J. C. Hemminger, M. P. Soriaga, *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *780*, 290–295; e) Y.-G. Kim, J. H. Baricuatro, M. P. Soriaga, *Electrocatalysis* **2018**, *9*, 526–530; f) J. Kunze, V. Maurice, L. H. Klein, H.-H. Strehblow, P. Marcus, *Corros. Sci.* **2004**, *46*, 245–264; g) K. Itaya, *Prog. Surf. Sci.* **1998**, *58*, 121–247; h) O. M. Magnussen, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12865–12883; i) M. Wilms, P. Broekmann, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **1998**, *416*, 121–140; j) S.-E. Bae, K. L. Stewart, A. A. Gewirth, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10171–10180.
- [23] a) R. Wen, M. Hong, H. R. Byon, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10870–10876; b) I. Khalakhan, M. Vorokhta, M. Václavů, B. Šmíd, J. Lavková, I. Matolinová, R. Fiala, N. Tsud, T. Skála, V. Matolin, *Electrochim. Acta* **2016**, *211*, 52–58; c) S. Wang, W. Zhang, Y. Chen, Z. Dai, C. Zhao, D. Wang, C. Shen, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *426*, 217–223; d) X. Deng, F. Galli, M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13285–13291; e) X. Deng, F. Galli, M. T. M. Koper, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 597–602.
- [24] a) B. J. Cruickshank, D. D. Sneddon, A. A. Gewirth, *Surf. Sci.* **1993**, *281*, L308–L314; b) N. Ikemiya, T. Kubo, S. Hara, *Surf. Sci.* **1995**, *323*, 81–90; c) J. R. LaGraff, A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11246–11250.
- [25] a) C. W. Li, M. W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7231; b) K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, T. F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7050–7059; c) A. K. Engstfeld, T. Maagaard, S. Horch, I. Chorkendorff, I. E. L. Stephens, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17743–17755.
- [26] M. Lampimäki, K. Lahtonen, M. Hirsimäki, M. Valden, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 034703.
- [27] M. G. Kibria, C.-T. Dinh, A. Seifitokaldani, P. De Luna, T. Burdyny, R. Quintero-Bermudez, M. B. Ross, O. S. Bushuyev, F. P. García de Arquer, P. Yang, D. Sinton, E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1804867.
- [28] a) R. Zhang, L. Li, L. Frazer, K. B. Chang, K. R. Poepfelmeier, M. K. Y. Chan, J. R. Guest, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 27456–27463; b) A. Önsten, M. Göthelid, U. O. Karlsson, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 257–264.
- [29] H. Ibach, in *Physics of Surfaces and Interfaces*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2006**, S. 537.
- [30] a) M. S. Zei, G. Ertl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3855–3859; b) S. Huemann, N. T. Minh Hai, P. Broekmann, K. Wandelt, H. Zajonz, H. Dosch, F. Renner, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24955–24963; c) W. Polewska, M. R. Vogt, O. M. Magnussen, R. J. Behm, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10440–10451; d) T. Tansel, A. Taranovskyy, O. M. Magnussen, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1438–1445.
- [31] a) S. Xie, Q. Xu, X. Huang, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 480–485; b) L. Dubau, J. Nelayah, S. Moldovan, O. Ersen, P. Bordet, J. Drnec, T. Asset, R. Chattot, F. Maillard, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4673–4684; c) K. Xiang, F. Zhu, Y. Liu, Y. Pan, X. Wang, X. Yan, H. Liu, *Electrochem. Commun.* **2019**, *102*, 72–77; d) R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* **1941**, *60*, 661–674; e) A. E. Baber, A. J. Gellman, D. S. Sholl, E. C. H. Sykes, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*,



- 11086–11089; f) S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer, K. H. Rieder, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 145–149; g) M. Gajdoš, A. Eichler, J. Hafner, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 035402; h) M. Parschau, D. Passerone, K.-H. Rieder, H. J. Hug, K.-H. Ernst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4065–4068; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4125–4129.
- [32] A. Bagger, W. Ju, A. S. Varela, P. Strasser, J. Rossmeisl, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7894–7899.
- [33] T. J. P. Hersbach, A. I. Yanson, M. T. M. Koper, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12653.
- [34] a) H. J. Freund, M. W. Roberts, *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *25*, 225–273; b) W. Tang, A. A. Peterson, A. S. Varela, Z. P. Jovanov, L. Bech, W. J. Durand, S. Dahl, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 76–81.
- [35] M. R. Vogt, F. A. Möller, C. M. Schilz, O. M. Magnussen, R. J. Behm, *Surf. Sci.* **1996**, *367*, L33–L41.
- [36] a) M. Pohl, A. Otto, *Surf. Sci.* **1998**, *406*, 125–137; b) I. Waluyo, K. Mudiyansele, F. Xu, W. An, P. Liu, J. A. Boscoboinik, J. A. Rodriguez, D. J. Stacchiola, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 8057–8066.
- [37] G. Li, W. Guo, X. Zhou, X. Yu, J. Zhu, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 114703.
- [38] H. Matsushima, A. Taranovskyy, C. Haak, Y. Gründer, O. M. Magnussen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10362–10363.
- [39] a) J. H. Baricuatro, Y.-G. Kim, C. L. Korzeniewski, M. P. Soriana, *Electrochem. Commun.* **2018**, *91*, 1–4; b) B. Eren, H. Kersell, R. S. Weatherup, C. Heine, E. J. Crumlin, C. M. Friend, M. B. Salmeron, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 548–554; c) B. Eren, D. Zherebetsky, Y. Hao, L. L. Patera, L.-W. Wang, G. A. Somorjai, M. Salmeron, *Surf. Sci.* **2016**, *651*, 210–214.
- [40] R. W. Joyner, C. S. McKee, M. W. Roberts, *Surf. Sci.* **1971**, *26*, 303–309.
- [41] B. Rahn, O. M. Magnussen, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 3073–3082.
- [42] Y. G. Shen, A. Bilic', D. J. O'Connor, B. V. King, *Surf. Sci.* **1997**, *394*, L131–L137.
- [43] A. Spaenig, P. Broekmann, K. Wandelt, *Z. Phys. Chem. (München Ger.)* **2003**, *217*, 459–478.

Manuskript erhalten: 30. Juli 2020

Veränderte Fassung erhalten: 17. September 2020

Akzeptierte Fassung online: 9. Oktober 2020

Endgültige Fassung online: 1. Dezember 2020