

**CO<sub>2</sub>-Elektroreduktion Hot Paper**

Zitierweise:

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202017070

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202017070

# Operando-Untersuchung von Ag-dekorierten Cu<sub>2</sub>O-Nanowürfel-Katalysatoren mit verbesserter CO<sub>2</sub>-Elektroreduktion zu Flüssigprodukten

Antonia Herzog, Arno Bergmann, Hyo Sang Jeon, Janis Timoshenko, Stefanie Kühl, Clara Rettenmaier, Mauricio Lopez Luna, Felix T. Haase und Beatriz Roldan Cuenya\*

**Abstract:** Die direkte Umwandlung von Kohlendioxid zu flüssigen Brennstoffen durch die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>RR) kann zu der Dekarbonisierung der weltweiten Wirtschaft beitragen. Hier wurden wohldefinierte Cu<sub>2</sub>O-Nanowürfel (NW, 35 nm) synthetisiert, die einheitlich mit Ag-Nanopartikeln (5 nm) bedeckt wurden. Verglichen mit den reinen Cu<sub>2</sub>O-NW zeigte der Katalysator mit 5 at % Ag auf den Cu<sub>2</sub>O-NW einen zweifachen Anstieg in der Faraday-Effizienz für C<sub>2+</sub>-Flüssigprodukte (30 % bei -1.0 V<sub>RHE</sub>) einschließlich Ethanol, 1-Propanol und Acetaldehyd. Dagegen wurden Formiat und Wasserstoff unterdrückt. Operando-Röntgenabsorptionsspektroskopie enthüllte die teilweise Reduktion von Cu<sub>2</sub>O während CO<sub>2</sub>RR, begleitet von einer reaktionsgetriebenen Redispersion von Ag auf den Cu<sub>2</sub>O-NW. Operando-oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie deckte außerdem signifikante Veränderungen in der CO-Bindung zu Cu auf, die wir auf die während der CO<sub>2</sub>RR neugebildeten Ag-Cu-Zentren zurückführen. Folglich spielt Ag-Cu eine zentrale Rolle für die C-C-Kupplung und der damit verbundenen erhöhten Ausbeute an Flüssigprodukten.

## Einleitung

Für die Entwicklung einer nachhaltigen Energiewirtschaft bietet die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>RR) zu wertigen chemischen Verbindungen und Brennstoffen das Potential, den anthropogenen Kohlenstoffkreislauf zu schließen und erneuerbare (Wind-, Solar-, Hydro-)Energien in chemischen Bindungen zu speichern.<sup>[1]</sup> Deswegen ist es von großem Interesse, effiziente und selektive Elektrokatalysatoren zu entwickeln, die das Überpotential der Reaktion reduzieren, und die Reaktion hin zu Kohlenwasserstoffen sowie

sauerstoffhaltigen Verbindungen (C<sub>2+</sub>) zu lenken. Wegen ihrer hohen Energiedichte und ihrer Vorteile in der Speicherung und im Transport verglichen mit den Gasprodukten ist die selektive Bildung von Flüssigprodukten wie Ethanol, 1-Propanol und Acetaldehyd besonders erstrebenswert.<sup>[2]</sup>

Wie durch die Pionierarbeit von Hori dargelegt wurde, eignet sich eine Vielzahl von Metallelektroden für die Katalyse der CO<sub>2</sub>RR.<sup>[3]</sup> Während einige Metalle CO<sub>2</sub> vorwiegend zu CO (Ag, Au, Zn) oder Formiat (Sn, In, Bi) reduzieren, ist Kupfer das einzige Metall, welches Produkte wie Methan, Ethylen und Ethanol in beträchtlichen Mengen erzeugen kann.<sup>[4]</sup> Dennoch ist die selektive Umwandlung zu C<sub>2+</sub>-Produkten in Flüssigform (Alkohole und Carbonyle) immer noch herausfordernd, da derzeit hohe Überpotentiale benötigt werden, nur niedrige Stromdichten erreicht werden können und parasitärer Wasserstoff durch die konkurrierende Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) gebildet wird. Um die Leistung von Cu-basierten Katalysatoren zu steigern, wurden verschiedene Strategien entwickelt, wie z. B. die Nanostrukturierung von Cu (Kontrollierte der exponierten Facetten, Defekte und niedrig koordinierten Zentren),<sup>[5]</sup> Veränderungen in der Cu-Elektrolyt-Grenzfläche (Änderung des lokalen pH)<sup>[6]</sup> und Anpassung des Cu-Oxidationszustandes (Änderung der Zusammensetzung).<sup>[7]</sup> Zum Beispiel zeigten Cu<sub>2</sub>O-Nanowürfel (NW) mit wohlgeordneten (100)-Facetten einen Anstieg der Ethylen-Selektivität, wohingegen die Methanproduktion unterdrückt wurde.<sup>[5e,8]</sup>

Um die Leistung und Selektivität des Katalysators weiter zu verbessern, ist die Einführung eines zweiten Metalls ein vielversprechender Weg.<sup>[9]</sup> Jüngste Studien von bimetallic Cu-Ag-Systemen zeigten erhöhte Selektivitäten für C<sub>2+</sub>-Produkte. Insbesondere hatte ein Phasen-gemischter Ag-Cu<sub>2</sub>O-Katalysator eine dreifach höhere Faraday-Effizienz (FE) für Ethanol als der Ag-freie Cu<sub>2</sub>O-Katalysator, erreichte aber nur niedrige Aktivität ( $|j_{\text{Ethanol}}| < 1 \text{ mA}$ ).<sup>[10]</sup> Außerdem ermöglichten Ag-umhüllte Cu<sub>2</sub>O-Nanodrähte, die durch eine galvanische Ersetzung hergestellt wurden, eine 1.4-mal höhere Stromdichte für die Ethylen-Produktion als die Cu<sub>2</sub>O-Nanodrähte.<sup>[11]</sup> Des Weiteren wurde gezeigt, dass CuAg-Oberflächenlegierungen für die Bildung von langkettigen Kohlenwasserstoffprodukten selektiver als reines Kupfer sind.<sup>[12]</sup> Die bevorzugte Bildung von C<sub>2+</sub>-Produkten in bimetallic Systemen ist normalerweise verbunden mit der Unterdrückung der HER durch die erhöhte Bedeckung von \*CO-Adsorbaten im Vergleich zu \*H-Adsorbaten<sup>[12b]</sup> sowie der Diffusion von CO von den Ag- zu den Cu-Zentren, die die C-C-Kupplung ermöglicht (CO-Übertrag, engl. Spill-

[\*] A. Herzog, Dr. A. Bergmann, Dr. H. S. Jeon, Dr. J. Timoshenko, Dr. S. Kühl, C. Rettenmaier, M. Lopez Luna, F. T. Haase, Prof. Dr. B. Roldan Cuenya  
Department of Interface Science  
Fritz-Haber Institute of the Max-Planck Society  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: roldan@fhi-berlin.mpg.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.202017070> zu finden.

© 2021 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.

over).<sup>[10,11]</sup> Zu beachten ist dabei die kurze Diffusionslänge von CO, die die gleichmäßige Verteilung von Cu und Ag auf der Oberfläche des Katalysators entscheidend für einen effizienten CO-Übertrag macht.<sup>[10,12b]</sup> Obwohl die räumliche Anordnung von Cu und Ag in den vorangegangenen Studien eine zentrale Rolle für die unterschiedlichen erhaltenen CO<sub>2</sub>RR-Selektivitätstrends zu spielen scheint, sind die Schlüsselparameter für das Erreichen einer optimalen Synergie in bimetallic Cu-Ag-Systemen immer noch unbekannt. Vor allem bleiben immer noch Fragen bezüglich der Zusammensetzung und Struktur des aktivsten und C<sub>2+</sub>-selektivsten Systems unter Operando-CO<sub>2</sub>RR-Bedingungen offen. Das schließt auch die Stabilität von Cu<sub>2</sub>O ein, welche durch die Einführung von Ag beeinflusst werden könnte.<sup>[13]</sup>

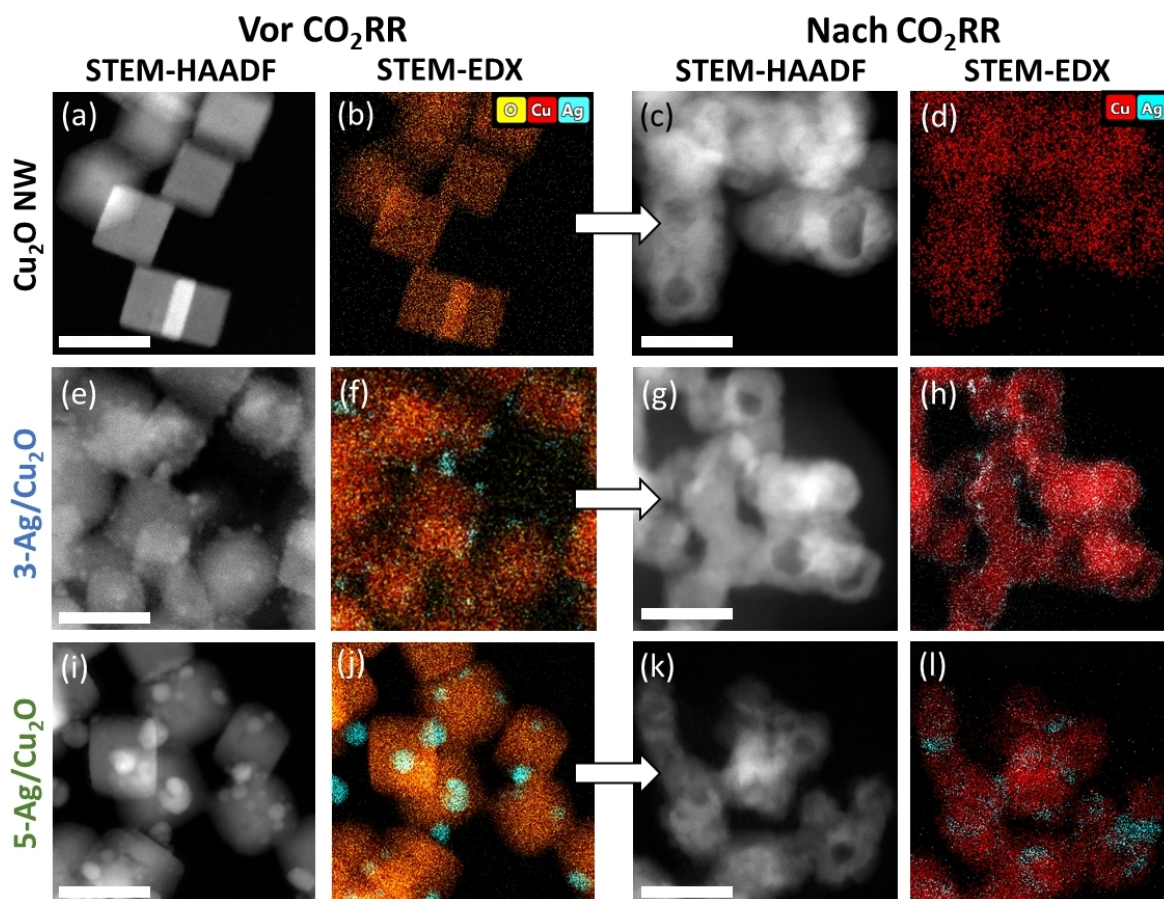
Hier haben wir wohldefinierte Cu<sub>2</sub>O-NW (35 nm) mit einer gleichmäßigen Bedeckung von Ag-Nanopartikeln (NP, 5 nm) durch eine einfache nasschemische Liganden-freie Synthese hergestellt. Durch den Einsatz von Ex-situ-, In-situ- und Operando-Charakterisierungsmethoden konnten wir Einblicke in die Morphologie, den chemischen Zustand, die Zusammensetzung und in die Adsorbat-Struktur des Cu-Ag-Katalysators unter CO<sub>2</sub>RR-Bedingungen gewinnen. Insbesondere diskutieren wir im Folgenden die reaktionsinduzierte Ag-Redispersion, die Bildung einer Cu-Ag-Oberflächenlegierung, die Adsorption von CO auf Cu und Ag sowie den

Effekt dieser Parameter auf die CO<sub>2</sub>RR-Aktivität und -Selektivität.

## Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt die STEM-HAADF- und STEM-EDX-Kartierungen (engl. Mappings) von reinen und Ag-NP-dekorierten Cu<sub>2</sub>O-NW. Die hergestellten Cu<sub>2</sub>O-NW haben vor der Reaktion eine Kantenlänge von 35 ± 7 nm (Abbildung 1 a). Die STEM-EDX-Daten (Abbildung 1 b, S1, Tabelle S1) decken ein durchschnittliches Cu/O-Verhältnis (at%) von 66:34 auf, das mit der Zusammensetzung von Cu<sub>2</sub>O übereinstimmt. Im Folgenden werden die Cu<sub>2</sub>O-NW mit 3 und 5 at% Ag als 3-Ag/Cu<sub>2</sub>O und 5-Ag/Cu<sub>2</sub>O abgekürzt. Die Ag-NP mit einem Durchmesser von 4,6 ± 1,1 nm (3-Ag/Cu<sub>2</sub>O, Abbildung 1 e, S2) und 6,0 ± 2,1 nm (5-Ag/Cu<sub>2</sub>O, Abbildung 1 i, S3) sind einheitlich auf der Oberfläche der Cu<sub>2</sub>O-NW verteilt. Die STEM-EDX-Kartierungen von den 3- und 5-Ag/Cu<sub>2</sub>O-Katalysatoren vor der Reaktion (Abbildung 1 f, j) zeigen eine deutliche Phasenseparation zwischen den Ag-NP und den Cu<sub>2</sub>O-NW.

Nach 2 h CO<sub>2</sub>RR bei -1.0 V<sub>RHE</sub> in 0.1 M KHCO<sub>3</sub> ist die kubische Morphologie in allen Proben weniger stark ausgeprägt, und es bildeten sich hohle Strukturen aus (Abbil-



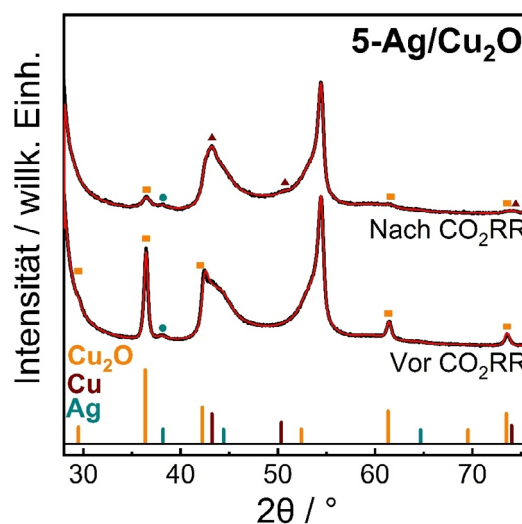
**Abbildung 1.** STEM-HAADF-Aufnahmen mit dazugehörigen EDX-Kartierungen von Cu<sub>2</sub>O-NW, 3-Ag/Cu<sub>2</sub>O und 5-Ag/Cu<sub>2</sub>O in der ersten, zweiten bzw. dritten Zeile. Die Proben vor der Reaktion sind links (a,e,i) mit der EDX-Kartierung in (b,f,j) und die Proben nach 2 h CO<sub>2</sub>RR bei -1.0 V<sub>RHE</sub> sind rechts (c,g,k) mit der EDX-Kartierung in (d,h,l) dargestellt. Der angegebene Maßstab entspricht 50 nm.

dung 1 c.g.k). Gleichzeitig nahm die Kantenlänge der NW im Durchschnitt um 3 nm ab (Tabelle S2), und die Größenverteilung verbreiterte sich in Übereinstimmung mit den Literaturwerten für reine  $\text{Cu}_2\text{O}$ -NW nach  $\text{CO}_2\text{RR}$ .<sup>[8]</sup> STEM-EDX-Kartierungen nach der Reaktion (Abbildung 1 d,h,l) zeigen, dass  $\text{Cu}_2\text{O}$  teilweise zu metallischem Cu reduziert wurde (Tabelle S3) und dass die deutliche Phasentrennung zwischen Ag und Cu aufgehoben ist. Stattdessen sind kleine Ag-Cluster auf der Cu-Oberfläche dispergiert. Außerdem finden sich auch Ag-reiche Bereiche mit einer Größe von  $6.3 \pm 1.6$  nm (3-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$ ) und  $9.5 \pm 2.5$  nm (5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$ , Tabelle S2).

Um die Phasenreinheit der Katalysatoren zu bestätigen und um die Entwicklung der Kristallstruktur nach  $\text{CO}_2\text{RR}$  zu verfolgen, wurde Röntgenbeugung (XRD) verwendet. Abbildung S4 zeigt die Diffraktogramme der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -NW und Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  vor der Reaktion, die die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Reflexe (111) bei  $36.4^\circ$  und (200) bei  $42.3^\circ$  mit hoher Intensität aufweisen. Die Gegenwart von metallischem Ag in den Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$ -Proben kann anhand des Ag(111) bei  $38.2^\circ$  und Ag(200) bei  $44.5^\circ$  belegt werden. Die niedrige Intensität der *fcc*-Ag-Reflexe ist der geringen Ag-Beladung sowie der Peak-Verbreiterung in XRD aufgrund der kleinen Partikelgröße zuzuschreiben.

Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung und die Kohärenzlänge der Proben vor der Reaktion, die mithilfe der Rietveld-Methode aus den Diffraktogrammen bestimmt wurden. Die Kohärenzlänge von  $\text{Cu}_2\text{O}$  stimmt gut mit der Größenverteilung der STEM-Analyse überein, wobei die Kohärenzlänge geringfügig kleiner ist als die Durchschnittskantenlänge der NW in STEM. Der Teilchenzahlanteil von metallischem Ag in den Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$ -Proben vor der Reaktion stimmt gut mit der Cu/Ag-Zusammensetzung überein, die durch ICP-MS ermittelt wurde (Tabelle S5). Dies bestätigt, dass der Hauptteil der verwendeten  $\text{AgNO}_3$ -Lösung in der Synthese in die Ag-NP eingebaut wurde und dass die ursprünglichen Verhältnisse der Metallsalze beibehalten wurden.

Die strukturelle Entwicklung des 5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$ -Katalysators wurde vor und nach 2 h  $\text{CO}_2\text{RR}$  mit Ex-situ-XRD unter streifendem Einfall (GI-XRD) untersucht (Abbildung 2, Tabelle 1). Sie zeigt die Reduktion von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu metallischem Cu vor allem anhand des Cu(111)-Reflexes bei  $43.2^\circ$ . Der Untergrund ist auf den Kohlenstoffpapierträger zurückzuführen (Abbildung S5). Die Rietveld-Analyse des 5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  nach  $\text{CO}_2\text{RR}$  spricht für eine Mischung aus  $\text{Cu}_2\text{O}$  und me-



**Abbildung 2.** Ex-situ-Diffraktogramme von 5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  auf Kohlenstoffpapier vor und nach 2 h  $\text{CO}_2\text{RR}$  bei  $-1.0 V_{\text{RHE}}$ . Die roten Linien zeigen die Rietveld-Fits.

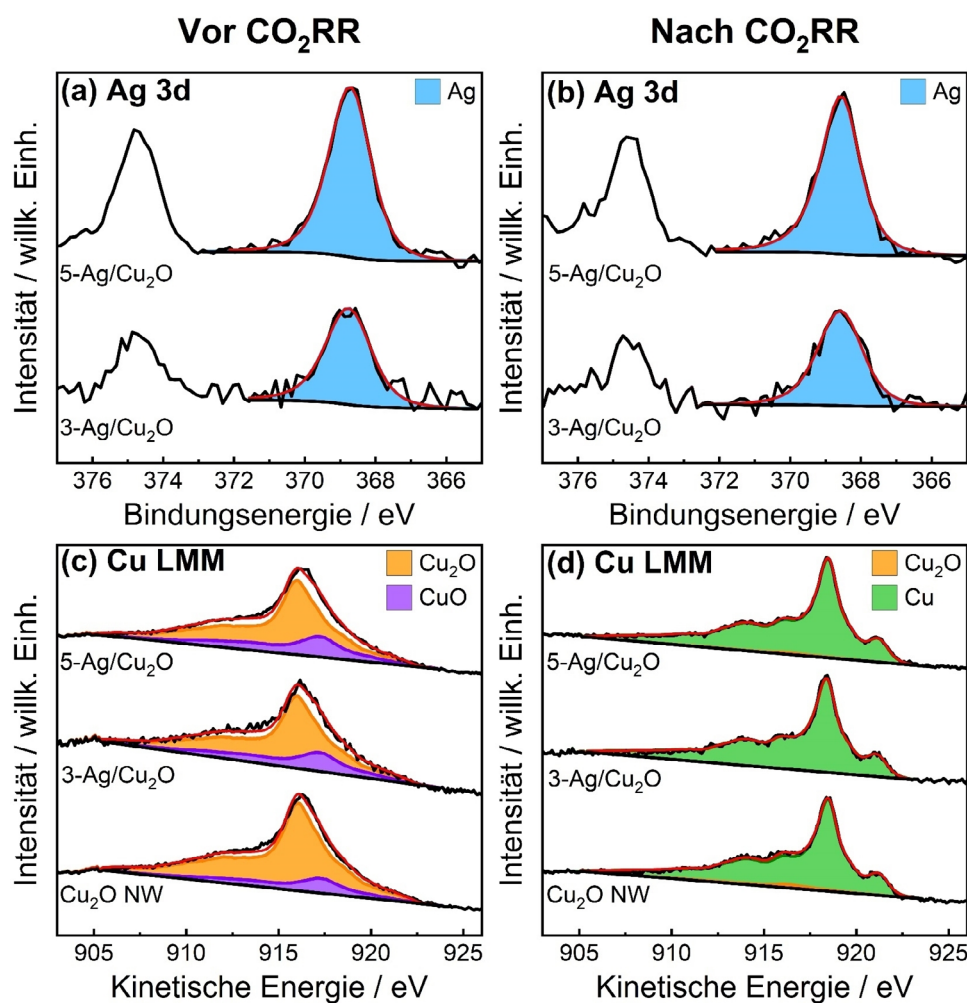
tallischem Cu sowie einen signifikanten Anstieg des Ag-Anteils. Dagegen zeigt ICP-MS in der Katalysator-Zusammensetzung keine Veränderung (Tabelle S6). Daher fehlt in der XRD-Analyse nach der Reaktion ein erheblicher Anteil an  $\text{Cu}/\text{CuO}_x$ . Dies weist darauf hin, dass Cu auch in nicht-kristallinen (amorphen) Domänen existiert, wodurch das erhöhte Ag/Cu-Verhältnis resultiert. Zusätzlich könnte die leichte Kontraktion des Ag-Gitters ( $4.092 \pm 0.003$  zu  $4.088 \pm 0.003$  Å) auf den Einbau von Cu in das Ag-Gitter zurückzuführen sein (Tabelle S4). Bemerkenswerterweise verringerte sich die Kohärenzlänge von  $\text{Cu}_2\text{O}$  von  $23.1$  nm (vor  $\text{CO}_2\text{RR}$ ) zu  $6.8$  nm (nach  $\text{CO}_2\text{RR}$ ). Dieser Wert ähnelt der Kohärenzlänge von metallischem Cu ( $9$  nm). Daraus schlussfolgern wir, dass die hohlen Strukturen nach  $\text{CO}_2\text{RR}$  (Abbildung 1) aus einer Mischung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ - und Cu-Kristalliten bestehen. Die Kohärenzlänge der metallischen Ag-Phase verringerte sich durchschnittlich leicht nach der  $\text{CO}_2\text{RR}$ . Das ist in Übereinstimmung mit der partiellen Redispergierung von Ag auf der Cu-Oberfläche sowie den Ag-reichen Domänen, die wahrscheinlich durch mehrere Ag-NP geformt wurden.

Um einen tieferen Einblick in die Oberflächenzusammensetzung und den chemischen Zustand von den Ag-NP-dekorierten und den reinen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -NW vor und nach 2 h  $\text{CO}_2\text{RR}$  zu erhalten, wurden Quasi-in-situ-Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen durchgeführt. Abbildung 3 stellt die Ag3d- und Cu-Auger-LMM-Spektren dar, während Abbildung S6 die Cu2p-Spektren zeigt. Die Ag3d-Spektren von 3- und 5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  (Abbildung 3 a,b) zeigen den metallischen Zustand von Ag vor und nach der  $\text{CO}_2\text{RR}$  in Übereinstimmung mit den Resultaten aus der XRD-Analyse. Das Ag/Cu-Ober-

**Tabelle 1:** Teilchenzahlanteil und strukturelle Kohärenzlänge der  $\text{Cu}_2\text{O}$ - und der metallischen Cu- und Ag-Phase.<sup>[a]</sup>

Probe	Teilchenzahlanteil [at%]			Strukturelle Kohärenzlänge [nm]		
	$\text{Cu}_2\text{O}$	<i>fcc</i> -Cu	<i>fcc</i> -Ag	$\text{Cu}_2\text{O}$	<i>fcc</i> -Cu	<i>fcc</i> -Ag
<i>Vor CO<sub>2</sub>RR</i>						
$\text{Cu}_2\text{O}$ -NC	100	–	–	32.6(3)	–	–
3-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$	97.55(9)	–	2.45(6)	32.3(7)	–	5.9(7)
5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$	95.1(7)	–	4.9(5)	23.1(3)	–	6(2)
<i>Nach CO<sub>2</sub>RR</i>						
5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$	56(16)	24(9)	20(7)	6.8(3)	9(2)	4.4(5)

[a] Hergleitet mithilfe der Rietveld-Methode aus den Ex-situ-Diffraktogrammen von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -NW, 3-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  und 5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  vor der Reaktion sowie 5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  auf Kohlenstoffpapier nach 2 h  $\text{CO}_2\text{RR}$  bei  $-1.0 V_{\text{RHE}}$ .



**Abbildung 3.** Quasi-in-situ-Ag3d-XPS- und Cu-LMM-XAES-Spektren von Cu<sub>2</sub>O-NW, 3-Ag/Cu<sub>2</sub>O und 5-Ag/Cu<sub>2</sub>O a,c) vor und b,d) nach 2 h CO<sub>2</sub>RR bei  $-1.0 V_{\text{RHE}}$  (ohne Aussetzung an Luft) mit den dazugehörigen Fits (rote Linie) und den Referenzspektren.

flächenverhältnis wurde durch Integration der Peak-Flächen von Ag3d<sub>5/2</sub> und Cu2p<sub>3/2</sub> bestimmt. Wie für Ag-NP auf der Oberfläche der Cu<sub>2</sub>O-NW erwartet, ist das Ag/Cu-Verhältnis aus der Oberflächen-sensitiveren XPS-Analyse bestimmt höher als das Gesamtverhältnis, welches durch XRD and ICP-MS-Analyse bestimmt wurde. Nach der CO<sub>2</sub>RR stieg das Ag/Cu-XPS-Verhältnis weiter von 4:96 zu 7:93 at % in 3-Ag/Cu<sub>2</sub>O und von 9:91 zu 11:89 in 5-Ag/Cu<sub>2</sub>O an. Daraus schließen wir, dass während CO<sub>2</sub>RR eine homogenere Verteilung von Ag (Redisperion) auf der Cu<sub>2</sub>O-Oberfläche stattfindet. Des Weiteren können wir während CO<sub>2</sub>RR eine signifikante Auflösung von Cu wegen des konstanten Gesamtverhältnisses von Ag/Cu vor und nach CO<sub>2</sub>RR ausschließen, welches durch ICP-MS belegt wurde (Tabelle S6).

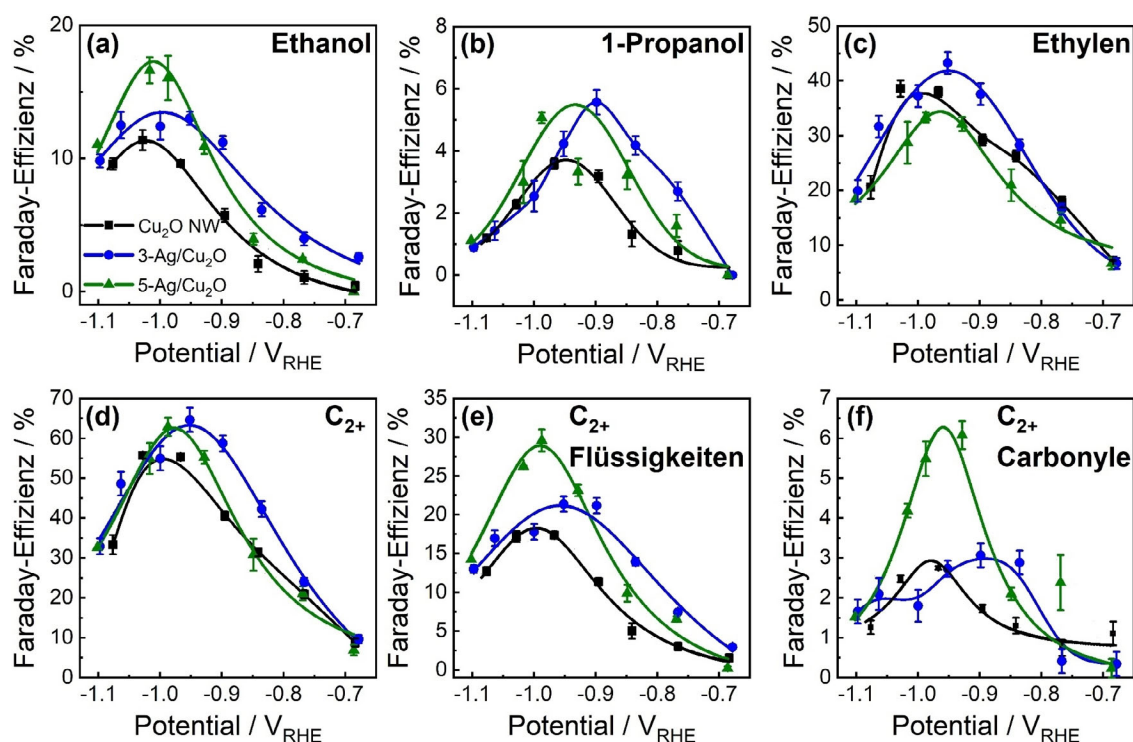
Das hohe Ag-Signal, welches nach CO<sub>2</sub>RR beobachtet wurde, stimmt gut mit der Ausbildung kleinerer Ag-NP/Cluster und einer erhöhten Ag-Dispersion überein, wie auch die STEM- und XRD-Daten gezeigt haben.

Um die Cu<sup>0</sup>-, Cu<sup>I</sup>- und Cu<sup>II</sup>-Oberflächenspezies zu unterscheiden, wurde außerdem eine Dekonvolution der Cu-LMM-Spektren durchgeführt (Abbildung 3c,d, Tabelle S7). Vor der Reaktion bestehen die Proben hauptsächlich aus

Cu<sub>2</sub>O mit einem kleinen Anteil an CuO. Nach 2 h CO<sub>2</sub>RR war die Oberfläche der Cu<sub>2</sub>O-NW und Ag/Cu<sub>2</sub>O-Proben vollständig zu metallischem Cu (innerhalb des Fehlers) reduziert. Da unsere elektrochemische Zelle direkt an die XPS-Kammer angeschlossen ist, wurden im Gegensatz zu früheren Studien unsere Proben nach CO<sub>2</sub>RR keiner Luft ausgesetzt. Obwohl kein Potential während der XPS-Messung angelegt wurde, kann deswegen eine Reoxidierung an Luft ausgeschlossen werden.

Die elektrokatalytische Leistung der Ag-NP-dekorierten und reinen Cu<sub>2</sub>O-NW auf Kohlenstoffpapier wurde mit Chronoamperometrie-Messungen für 2 h bei Potentialen zwischen  $-0.7$  und  $-1.1 V_{\text{RHE}}$  in CO<sub>2</sub>-gesättigtem 0.1 M KHCO<sub>3</sub>-Elektrolyt getestet (Abbildung 4, S7–S11, Tabelle S8). Abbildung 4 zeigt die Faraday-Effizienzen (FE) der C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Hauptprodukte, einschließlich Ethanol, 1-Propanol und Ethylen, sowie die kombinierten FE aller C<sub>2+</sub>-Produkte, der C<sub>2+</sub>-Flüssigprodukte und der C<sub>2+</sub>-Carbonylprodukte; siehe auch Abbildung S8 (C<sub>1</sub>-Produkte), S9 (C<sub>2+</sub>-Nebenprodukte), S10 (Summe aller Flüssigprodukte) und S11 (geometrische und Massen-Stromdichte).

Die Produktion von Ethanol bei  $-1.0 V_{\text{RHE}}$  steigt erheblich mit der Menge an Ag an. Cu<sub>2</sub>O-NW, 3- und 5-Ag/Cu<sub>2</sub>O erreichen 10%, 13% bzw. 17% FE für Ethanol bei  $-1.0 V_{\text{RHE}}$  (Abbildungen 4a, S7a). Deshalb wächst die FE<sub>Ethanol</sub> 1.5-mal durch die Zugabe von 5 at % Ag zu den Cu<sub>2</sub>O-NW. Zusätzlich verdoppelt sich die Produktion von 1-Propanol in den Ag/Cu<sub>2</sub>O-Proben mit FE von 5–6% bei  $-0.9 V_{\text{RHE}}$  verglichen mit 3% für die NW (Abbildung 4b). Weil die geringere Bindung zwischen Ag und dem \*CO-Intermediat die CO-Produktion im Vergleich zu der moderaten Bindungsenergie zwischen Cu und dem \*CO-Intermediat erleichtert und somit zu der Bildung von Kohlenwasserstoffen führt, wurde der Anstieg in der Alkoholausbeute vorheriger mit dem CO-Übertrag (Spillover) von Ag zu Cu erklärt.<sup>[4,10]</sup> Auch in unserem Fall zeigen die Ag/Cu<sub>2</sub>O-Proben höhere FE für CO bei geringen Überpotentialen mit fast 40% FE bei  $-0.7 V_{\text{RHE}}$  im Vergleich zu 20% FE für reine Cu<sub>2</sub>O-NW (Abbildung S8b). Bei höheren Überpotentialen sinkt die FE<sub>CO</sub> für alle Katalysatoren, und beginnend bei  $-1.0 V_{\text{RHE}}$  ist die Selektivität für CO bei Ag/



**Abbildung 4.** Potential-abhängige Faraday-Effizienzen von a) Ethanol, b) 1-Propanol, c) Ethylen, d)  $C_2 + C_3$ -Produkten ( $C_{2+}$ ), e)  $C_{2+}$ -Flüssigprodukten und f)  $C_{2+}$ -Carbonyl-Produkten von  $Cu_2O$ -NW (schwarz), 3-Ag/ $Cu_2O$  (blau) und 5-Ag/ $Cu_2O$  (grün) nach 2 h Elektrolyse in  $CO_2$ -gesättigtem 0.1 M  $KHCO_3$ . Die durchgezogenen Linien dienen der Verdeutlichung.

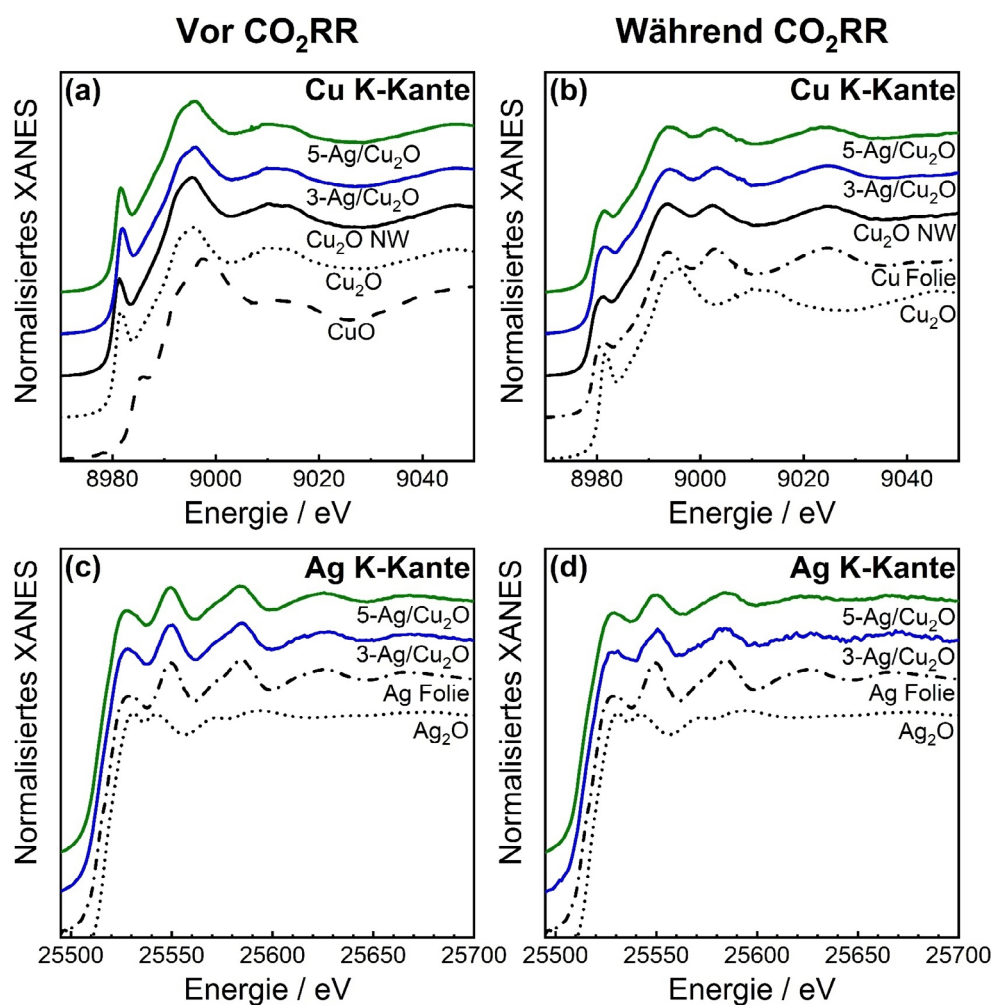
$Cu_2O$  sogar ähnlich zu den reinen  $Cu_2O$ -NW ( $FE_{CO} = 3-5\%$ ). Wir weisen darauf hin, dass 3-Ag/ $Cu_2O$  eine bessere Fähigkeit für die Umwandlung von  $CO_2$  in  $C_{2+}$ -Produkte bei niedrigeren Überpotentialen besitzt als 5-Ag/ $Cu_2O$ . Das ist auch mit einer niedrigeren FE für CO beginnend bei  $-0.83 V_{RHE}$  verbunden (Abbildung S8b). Diese Unterschiede können aus den unterschiedlichen Größen der Ag-NP in den beiden Proben stammen (siehe STEM-Analyse in Tabelle S2), die die elektrokatalytische Reduktion von  $CO_2$  zu CO sowie den CO-Übertrag an der Ag/Cu-Grenzfläche beeinflussen können.

Die Produktion von Ethylen auf  $Cu_2O$ -NW erreichte ihren Höhepunkt bei  $-0.95 V_{RHE}$  mit 40% FE (Abbildung 4c, S7c), während für 3-Ag/ $Cu_2O$  die FE leicht größer ist (45%). Im Gegensatz dazu zeigt 5-Ag/ $Cu_2O$  eine niedrigere  $FE_{Ethylen}$  (34%), gekoppelt mit der Erhöhung der Ethanol-Produktion. Folglich steigt das  $FE_{Ethanol}/FE_{Ethylen}$ -Verhältnis bei  $-1.0 V_{RHE}$  mit der Ag-Beladung von 0.28 für  $Cu_2O$ -NW zu 0.33 für 3-Ag/ $Cu_2O$  und zu 0.49 für 5-Ag/ $Cu_2O$ . Die  $C_{2+}$ -Selektivität ist am höchsten für die beiden Ag/ $Cu_2O$ -Proben mit einer FE von 65% bei  $-0.98 V_{RHE}$ . Das entspricht einem Anstieg von 10% im Vergleich zu den reinen  $Cu_2O$ -NW (Abbildung 4d, S7d).

Des Weiteren sind die parasitäre HER (Abbildung S8a) und die Produktion von Formiat (die einzige  $C_1$ -Flüssigkeit, Abbildung S8d) leicht unterdrückt. Letzteres wurde auch kürzlich für AgCu-Schäume im Vergleich zu reinen Cu-Schäumen beobachtet.<sup>[14]</sup> Dagegen ist die Bildung von Acetaldehyd (Abbildung S9a) und Propionaldehyd (Abbildung S9b) für 5-Ag/ $Cu_2O$  deutlich erhöht, was zu einem

Anstieg für Carbonyl- $C_{2+}$ -Produkte um einen Faktor von 3 führt (Abbildung 4f, S7f). Insgesamt resultiert die Einführung von Ag in einem Anstieg der FE der gewünschten  $C_{2+}$ -Flüssigprodukte (Abbildung 4e, S7e) für 5-Ag/ $Cu_2O$  um 15% im Vergleich zu den reinen  $Cu_2O$ -NW bei  $-1.0 V_{RHE}$ . Das kann der erhöhten Produktion von Ethanol, 1-Propanol, Allylalkohol und den Carbonyl- $C_{2+}$ -Produkten zugeschrieben werden (Abbildung 4a,b,f, S9c). Um die Stabilität der katalytischen Leistung zu verfolgen (Abbildung S12), haben wir zusätzlich auch Langzeit- $CO_2$ RR-Messungen für 12 h bei  $-1.0 V_{RHE}$  durchgeführt und fanden eine gute Stabilität für alle Katalysatoren. Für die Ag/ $Cu_2O$ -Proben blieb die Menge an  $C_{2+}$ -Flüssigprodukten mit einer Abnahme der Aldehyde und einer Zunahme von 1-Propanol sowie Acetat für den 5-Ag/ $Cu_2O$ -Katalysator über die Zeit stabil.

Um zusätzlich auch die Cu-Ag-Interaktion und deren Rolle für die  $CO_2$ RR-Selektivität zu analysieren, haben wir auch die katalytische Leistung von reinen  $Cu_2O$ -NW auf polierter Ag-Folie untersucht ( $Cu_2O/Ag$ ). In dieser Konfiguration (Abbildung S13) ist die Produktion von  $C_{2+}$ -Flüssigkeiten auf  $Cu_2O/Ag$ -Proben bei  $-1.0 V_{RHE}$  auch verstärkt, was wiederum auf die Wichtigkeit des vom Ag generierten CO für die weitere Hydrierung der auf Cu generierten C-C-Produkte hinweist. Allerdings zeigen die  $Cu_2O/Ag$ -Proben auch einen erheblichen Anstieg der HER verglichen mit 5-Ag/ $Cu_2O$ , nämlich von 20 zu 40% FE, und eine Unterdrückung der Ethylen-FE von 30% zu 20%. Das könnte mit der Verringerung der Gesamtfläche der Ag/Cu-Grenzfläche zusammenhängen, die das atomare Zusammenspiel und die Synergie zwischen Ag und Cu senkt. Folglich spielen die gut ver-



**Abbildung 5.** Normierte Cu K- und Ag K-Kanten-XANES-Spektren von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -NW (schwarz), 3-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  (blau) und 5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  (grün) vor der Reaktion (a,c) und im Endzustand während  $\text{CO}_2\text{RR}$  bei  $-1.0 V_{\text{RHE}}$  (b,d). Referenzspektren von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO, Cu Folie,  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Ag-Folie dienen dem Vergleich.

teilten Ag-NP, welche auf der Oberfläche der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -NW unter  $\text{CO}_2\text{RR}$  redispergieren, eine große Rolle in dem beobachteten Synergieeffekt und dem C-C-Kupplungsmechanismus.

Weitere Einblicke in die Ag-Cu-Interaktion können den Operando-Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)-Daten entnommen werden. Abbildung 5 zeigt die normierten Cu K-Kanten- und Ag K-Kanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES)-Spektren der Ag-NP-dekorierten und reinen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -NW vor der Reaktion (Abbildung 5 a,c) und während  $\text{CO}_2\text{RR}$  in einem Gleichgewichtszustand nach 5 h  $\text{CO}_2\text{RR}$  (Abbildung 5 b,d). Die Position der Absorptionskante in dem Cu K-Kanten-XANES-Spektrum der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -NW vor  $\text{CO}_2\text{RR}$  zeigt verglichen zu den Referenzspektren, dass die NW hauptsächlich im  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Oxidationszustand mit den charakteristischen Merkmalen der Vorkante bei 8981 eV vorliegen. Wie auch bereits die Oberflächen-sensitivere XPS-Analyse darlegte, enthüllte lineare Kombinationsanalyse (LCA) der Cu K-Kanten-XANES-Region das Vorhandensein von  $\text{Cu}^{\text{I}}$ - und  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies (Abbildung S14). Die Dekoration mit Ag-NP führte zu keiner deutlichen Änderung der Cu K-Kanten-XANES-Spektren (Abbildung 5 c). Ag K-Kanten-

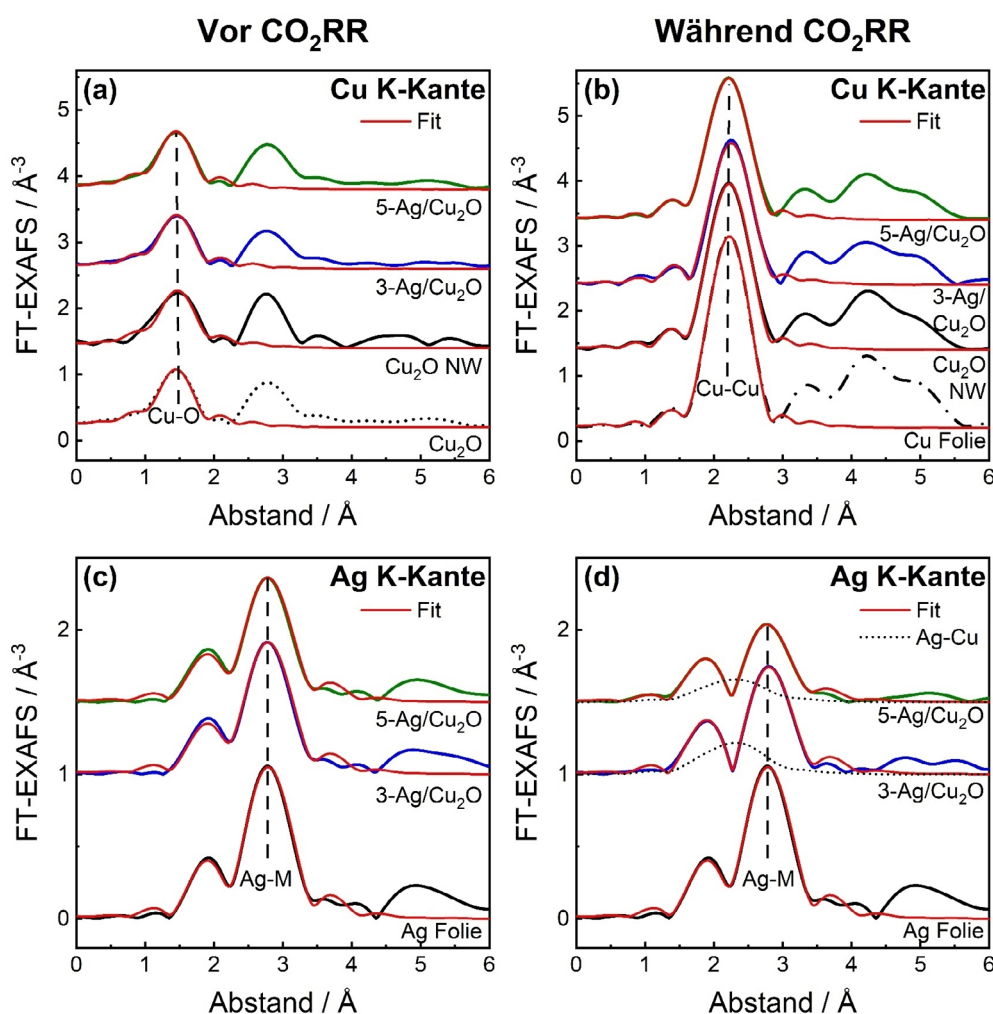
XANES-Spektren bestätigen wiederum den metallischen Zustand von Ag, da alle XANES-Merkmale denen der Ag-Folie ähneln. Diese Erkenntnisse sind in Übereinstimmung mit den vorherigen STEM-, XRD- und XPS-Ergebnissen, die das Fehlen von einer signifikanten Interaktion zwischen  $\text{Cu}_2\text{O}$ - und Ag-Spezies im Ausgangszustand hervorheben.

Die Reduktion der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -NW wurde während  $\text{CO}_2\text{RR}$  bei  $-1.0 V_{\text{RHE}}$  für 5 h untersucht (Abbildung S14). Im Endzustand ähnelt das Cu K-Kanten-XANES-Spektrum dem von metallischer Cu-Folie (Abbildung 5 b). Wir haben die Entwicklung der  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Verhältnisse durch LCA verfolgt (Abbildung S14b,c), und unsere Analyse ergab, dass signifikante Anteile an  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (15–25%) während  $\text{CO}_2\text{RR}$  erhalten blieben. Abbildung 5 d zeigt die Ag K-Kanten-XANES-Spektren unter  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Bedingungen bei  $-1.0 V_{\text{RHE}}$  im Gleichgewichtszustand. Ag bleibt während  $\text{CO}_2\text{RR}$  metallisch,

aber eine Abschwächung der Nachkanten-Schwingungen ist sichtbar. Das ist erklärbar durch die Abnahme der Ag-NP-Größe durch eine Redispergierung auf der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -NW-Oberfläche.<sup>[15]</sup>

Um ein tieferes Verständnis der lokalen atomaren Struktur zu erlangen, sind Fourier-transformierte (FT-)EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)-Spektren der Ag-NP-dekorierten und reinen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -NW in Abbildung 6 mit den entsprechenden Fourier-gefilterten EXAFS-Spektren in Abbildung S15 gezeigt. Die Peaks bei 1.5 Å und 2.8 Å (unkorrigierte Phasen) in den Cu K-Kanten-FT-EXAFS-Spektren und bei 2.8 Å in den Ag K-Kanten-FT-EXAFS-Spektren der Proben vor der Reaktion weisen auf die Gegenwart von Cu-O- und Cu-Cu-Bindungen (typisch für  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) bzw. Ag-M-Bindungen (M = Ag oder Cu) in Übereinstimmung mit der XANES-Analyse hin.

Unter  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Bedingungen bei  $-1.0 V_{\text{RHE}}$  erscheint ein intensiver Peak bei 2.2 Å (unkorrigierte Phase) im Cu K-Kanten-FT-EXAFS, was der Cu-Cu-Beteiligung durch metallisches Cu zugeordnet werden kann. Die Ag-M-Peak-Position bei 2.8 Å im Ag K-Kanten-FT-EXAFS änderte sich nicht merklich, und kein zusätzlicher Peak erschien. Trotz-



**Abbildung 6.** Moduln der Fourier-transformierten Cu-K- und Ag-K-Kanten-EXAFS-Spektren von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -NW (schwarz), 3-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  (blau) und 5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  (grün) vor der Reaktion (a,c) und im Endzustand unter Operando- $\text{CO}_2$ -Reduktionsbedingungen bei  $-1.0 V_{\text{RHE}}$  (b,d) mit den entsprechenden Fits (rot). Partielle Anteile von Ag-Cu-Bindungen aus den EXAFS-Daten-Fits sind in (d) als gestrichelte Linie gezeigt. Referenzspektren von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Cu-Folie und Ag-Folie dienen dem Vergleich.

dem zeigt der Vergleich mit dem FT-EXAFS vor und während  $\text{CO}_2\text{RR}$  eine Abnahme der Ag-M-Peak-Intensitäten. Zusätzlich sanken die Intensitäten der Cu-Cu- und Ag-M-Peaks mit dem Anstieg der Ag-Beladung (Abbildung 6). Diese Unterschiede weisen auf strukturelle Änderungen der atomaren Umgebung von Ag und Cu unter  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Bedingungen hin, die wir unter der Verwendung von quantitativem Fitting der EXAFS-Spektren weiter untersuchten. Auf diese Weise erhielten wir die strukturellen Parameter, die in den Tabellen S10–S11 dargestellt sind. Vor der Reaktion erhielten wir Cu-O-Koordinationszahlen ( $N_{\text{Cu-O}}$ ) von ca. 2 und einen Cu-O-Abstand ( $R_{\text{Cu-O}}$ ) von ca.  $1.87 \text{ \AA}$  in Übereinstimmung mit den Werten der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Referenz. Außerdem sank die  $N_{\text{Ag-Ag}}$  von 12 in Ag-Folie auf  $11.4 \pm 0.4$  in 3-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  und auf  $10.5 \pm 0.3$  in 5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  vor der Reaktion, was auf eine erhöhte Fehlordnung innerhalb der Ag-NP hinweist. Allerdings sind die  $R_{\text{Ag-Ag}}$ -Abstände in allen Proben ähnlich zu dem Abstand von der Ag-Folie ( $2.833 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ), sodass keine signifikante Gitterkontraktion durch eine Legierung vor der Reaktion vorliegt.

## Während $\text{CO}_2\text{RR}$

Unter stationären  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Bedingungen ist die Cu-Cu-Koordinationszahl mit ca. 9 niedriger als die der Cu-Folien-Referenz (12). Wir beobachten auch Cu-O-Bindungen mit  $N_{\text{Cu-O}} \approx 0.3$ . Der Cu-Cu-Abstand ( $R_{\text{Cu-Cu}}$ ) während  $\text{CO}_2\text{RR}$  ist mit  $2.524 \pm 0.003 \text{ \AA}$  vergleichbar zu dem der Cu-Folie ( $2.527 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ). Das  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^1$ -Verhältnis während  $\text{CO}_2\text{RR}$  aus der EXAFS-Analyse stimmt gut mit den XANES-Daten überein (Tabelle S9). Das unterstreicht eine partielle Reduktion von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu metallischem Cu unter  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Bedingungen. Unsere primären Erkenntnisse von der Cu-K-Kante sind die erhöhte Fehlordnung der Cu-Cu-Bindungen mit höherer Ag-Beladung. Das weist auf die Redisperktion von Ag auf den  $\text{Cu}_2\text{O}$ -NW während  $\text{CO}_2\text{RR}$  hin, aber es ist auch nicht auszuschließen, dass dies auch ein Ergebnis der unvollständigen  $\text{CuO}_x$ -Reduktion sein könnte.

Eines der Hauptziele dieser Studie ist die Untersuchung der Interaktion zwischen Cu und Ag auf atomarer Ebene unter

$\text{CO}_2\text{RR}$ -Bedingungen. Wegen der geringen Konzentration an Ag verglichen zu Cu können Informationen über das Zusammenspiel von Ag und Cu am besten aus der Analyse der Ag-EXAFS-Daten entnommen werden (Abbildung 6c,d, S16). Während  $\text{CO}_2\text{RR}$  identifizierten wir einen zusätzlichen Beitrag von Ag-Cu-Bindungen mit  $R_{\text{Ag-Cu}} = 2.623 \pm 0.005 \text{ \AA}$  (3-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$ ) und  $2.596 \pm 0.008 \text{ \AA}$  (5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Während die Bindungslänge in der stärkeren Ag-Ag-Komponente in 3-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $2.840 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ) nicht signifikant kontrahierte, zeigte sich eine stärkere Kontraktion in 5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $2.787 \pm 0.007 \text{ \AA}$ ). Die Ag-Ag-Koordinationszahl sank von 12 (Ag-Folie) auf 9, und unter  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Bedingungen wurde eine Ag-Cu-Koordinationszahl ( $N_{\text{Ag-Cu}}$ ) von bis zu 1 erhalten. Diese ist für die 3-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$ -Probe größer als für 5-Ag/ $\text{Cu}_2\text{O}$ . Die erhaltene Ag-Cu-Bindungslänge liegt zwischen dem Wert des Cu-Cu-Abstandes in der Cu-Folie ( $2.527 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ) und des Ag-Ag-Abstandes in der Ag-Folie ( $2.833 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ). Die Ag-Cu-Bindungslänge sowie die Koordinationszahlen weisen auf eine partielle Inkorporation von Ag in Cu-reiche Domänen unter  $\text{CO}_2\text{RR}$ -Bedingungen hin, entweder als AgCu-Phase,

als dispergierte Partikel oder als Cluster an der Cu-Oberfläche. Außerdem lassen die reduzierten totalen Ag-M-Koordinationszahlen verglichen mit denen vor der Reaktion auf eine erhöhte Fehlordnung der Ag-Ag-Komponente während CO<sub>2</sub>RR schließen. Das stimmt mit der kleineren Partikelgröße und/oder Ag-Redispersion während CO<sub>2</sub>RR überein, wie auch die STEM-Analyse bereits gezeigt hatte. Demnach beobachten wir eine partielle Mischbarkeit von Cu und Ag unter CO<sub>2</sub>RR-Bedingungen durch die Verwendung von Operando-AgK-Kanten-XAS, was bisher in keiner vergleichbaren Studie auf diese Weise dargelegt werden konnte.

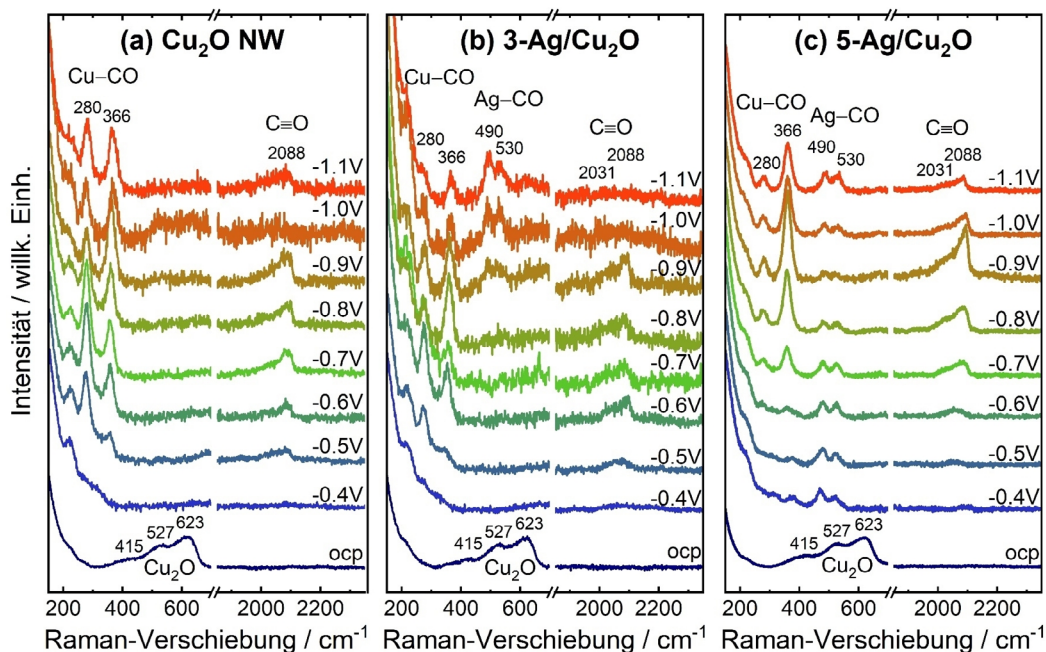
Des Weiteren verfolgten wir mithilfe von operando-oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie (SERS) die Reduktion der Cu<sub>2</sub>O-Spezies sowie von CO und CO-ähnlichen Intermediaten, die auf Cu und Ag bei unterschiedlichen Potentialen während CO<sub>2</sub>RR chemisorbiert sind. Abbildung 7 zeigt die Potential-abhängigen SERS-Spektren der Ag-NP-dekorierten und der reinen Cu<sub>2</sub>O-NW unter Leerlaufspannung (ocp) und zwischen  $-0.4$  und  $-1.1$  V<sub>RHE</sub> von  $150\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  und  $1850\text{--}2350\text{ cm}^{-1}$  (siehe auch Abbildung S17).

Vor der Reaktion sind die charakteristischen Peaks von Cu<sub>2</sub>O bei  $415\text{ cm}^{-1}$ ,  $527\text{ cm}^{-1}$  und  $623\text{ cm}^{-1}$  aufzufinden.<sup>[16]</sup> Die Cu<sub>2</sub>O-Peaks verschwanden für alle Proben nach dem Anlegen eines reduzierenden Potentials von  $-0.4$  V<sub>RHE</sub>, was auf eine sofortige Reduktion der Cu<sub>2</sub>O-Oberflächenspezies unabhängig von der Ag-Beladung zurückzuführen ist. Letzteres ist auch in Übereinstimmung mit der Quasi-in-situ-XPS-Analyse.

Bei negativeren Potentialen während CO<sub>2</sub>RR weisen die Operando-SERS-Daten der Ag-NP-dekorierten Cu<sub>2</sub>O-NW signifikante Unterschiede verglichen zu den reinen Cu<sub>2</sub>O-NW auf: 1) Bei höheren Raman-Verschiebungen ist eine breite Bande der C-O-Schwingungen bei  $2088\text{ cm}^{-1}$  für Cu<sub>2</sub>O-NW

während CO<sub>2</sub>RR ausgeprägt, während für Ag/Cu<sub>2</sub>O eine zusätzliche Schulter bei  $2031\text{ cm}^{-1}$  erkennbar ist. Das kann dem Multizentrums-Bindungsmechanismus auf der AgCu-Oberfläche zugeschrieben werden, bei dem jede Bindungskonfiguration eine unterschiedliche Elektronenrückgabe-Fähigkeit aufweist.<sup>[17]</sup> 2) Für die Ag-NP-dekorierten Cu<sub>2</sub>O-NC-Proben finden sich zwei zusätzliche Peaks bei  $490$  und  $530\text{ cm}^{-1}$ , welche möglicherweise den Ag-CO-Schwingungen zugeordnet werden können.<sup>[11,18]</sup> 3) Zwei weitere Peaks bei  $280\text{ cm}^{-1}$  und  $366\text{ cm}^{-1}$ , die aus der frustrierten Rotation bzw. Streckschwingung von Cu-CO entstammen, entwickelten sich zudem unterschiedlich.<sup>[16b,18]</sup> Deswegen können wir adsorbiertes CO auf Cu und Ag unter Verwendung von Operando-SERS separat verfolgen. Dabei erkennen wir bei Vorhandensein von dispergierten Ag-Atomen während CO<sub>2</sub>RR deutliche Unterschiede in der CO-Adsorptionscharakteristik auf Cu, da sich das Peak-Intensitätsverhältnis der beiden Cu-CO-Raman-Peaks mit dem Anstieg des Überpotentials zu der Cu-CO-Streckschwingung verschiebt. Ein ähnlicher Trend kann auch mit steigendem Ag-Gehalt bei  $-1.0$  V<sub>RHE</sub> beobachtet werden. Diese erheblichen Veränderungen könnten von der Art und Weise stammen, wie das CO hauptsächlich an das Cu bindet. Während auf reinem Cu<sub>2</sub>O-NW die CO-Bindungskonfiguration ähnlich anfällig für die frustrierte Rotation bzw. Streckschwingung von Cu-CO ist, steigt bei Vorhandensein von Ag-Zentren die Intensität der CO-Bindungskonfiguration an, die die Cu-CO-Streckschwingung vereinfacht. Daraus resultiert eine stärkere laterale Beschränkung von Cu-CO. Wir erwarten, dass letzteres eine kritische katalytische Rolle spielt, um die C-C-Kupplung zu den benachbarten CO-Adsorbaten zu verstärken und dadurch die Produktion der C<sub>2+</sub>-Flüssigprodukte zu erhöhen.

Aus den unter CO<sub>2</sub>RR durchgeführten Ex-situ- und Operando-Studien konnten wir einen detaillierten Einblick in



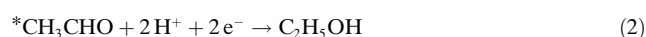
**Abbildung 7.** Operando-SERS-Spektren von a) Cu<sub>2</sub>O-NW, b) 3-Ag/Cu<sub>2</sub>O und c) 5-Ag/Cu<sub>2</sub>O unter Leerlaufspannung (ocp) und unter unterschiedlich angelegten Potentialen in CO<sub>2</sub>-gesättigtem 0.1 M KHCO<sub>3</sub>. Alle Potentiale sind gegen RHE angegeben.



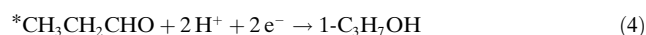
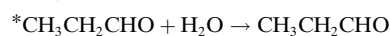
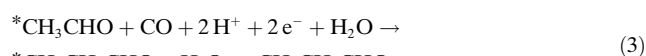
die strukturelle Entwicklung der Ag-NP-dekorierten Cu<sub>2</sub>O-NW-Katalysatoren erhalten. Im Ausgangszustand bestehen Cu<sub>2</sub>O-NW sowie die Ag-NP-dekorierten Proben hauptsächlich aus Cu<sub>2</sub>O und einem geringen Anteil an CuO. Während CO<sub>2</sub>RR wird Cu<sub>2</sub>O teilweise zu metallischem Cu reduziert, und der Anteil an CuO verschwindet. Tatsächlich beweisen die Operando-XANES-Daten die unvollständige Reduktion von Cu<sub>2</sub>O in allen Proben nach fünf Stunden CO<sub>2</sub>RR (bis zu 30 % Cu<sub>2</sub>O blieben in der 3-Ag/Cu<sub>2</sub>O-Probe bestehen). Trotzdem fanden wir keine Korrelation zwischen dem Anteil an Cu<sub>2</sub>O (in der Gesamtprobe, XAS-Daten) und der erhöhten Selektivität für C<sub>2+</sub>-Flüssigprodukte. Das könnte auf die vollständige Reduktion (XPS, SERS) der Cu<sub>2</sub>O-Oberflächenspezies zu metallischem Cu während CO<sub>2</sub>RR zurückzuführen sein.

Da der Anteil an Ag auf der Oberfläche gering ist (< 11 at %), ist eine Vermischung mit Cu plausibel, obwohl eine genaue Bestimmung des Ag/Cu-Verhältnisses in den Ag<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>-Regionen nicht möglich ist. Folglich besteht unser System aus drei Klassen potentieller aktiver Zentren während CO<sub>2</sub>RR: Ag/AgCu/Cu.

Um weiter zu verstehen, wie die strukturellen und chemischen Umlagerungen den Reaktionsmechanismus beeinflussen, ist es nützlich, solche Veränderungen mit der Bildung und Stabilität der unterschiedlichen Intermediate während CO<sub>2</sub>RR zu korrelieren. Die Produktion von CO stieg mit steigendem Ag-Gehalt in den Proben an.<sup>[19]</sup> Es gab bereits Hinweise, dass \*CO, welches ein Schlüsselintermediat für den C-C-Kupplungsmechanismus ist,<sup>[19]</sup> mit \*CH<sub>x</sub> kuppeln kann<sup>[20]</sup> und dann das \*CH<sub>2</sub>CHO-Intermediat bildet, welches eine zentrale Rolle in der Bildung von C<sub>2+</sub>-Flüssigprodukten spielt.<sup>[21]</sup> Das \*CH<sub>2</sub>CHO-Intermediat kann weiter zu \*CH<sub>3</sub>CHO hydriert werden und so Acetaldehyd bilden [Gl. (1)] oder weiter zu Ethanol hydriert werden [Gl. (2)].



Wenn \*CH<sub>3</sub>CHO mit einem weiteren \*CO kuppelt, können sich Propionaldehyd [Gl. (3)] und 1-Propanol [Gl. (4)] bilden.



Auf der Cu-Oberfläche werden Acetaldehyd und Propionaldehyd normalerweise zu Ethanol und 1-Propanol hydriert, und so wurden Aldehyde nur mit einer FE von ca. 1 % auf den Cu<sub>2</sub>O-NW gebildet. Deswegen können wir die Erhöhung der zwei Aldehyd-Selektivitäten auf die Dispersion von Ag-Atomen/Clustern auf der Cu-Oberfläche während CO<sub>2</sub>RR zurückführen. Das führte zur Ausbildung lokaler gespannter Cu-Zentren mit im Vergleich zu den zwischenatomaren Cu-Cu-Abständen expandierten Cu-Ag-Abständen und – am wichtigsten – zu Veränderungen des vorherrschenden CO-Bindungsmotivs. DFT-Berechnungen vorheriger

Studien zeigten, dass eine expandiertes Cu-Gitter die Bindungsenergien für Intermediate der CO<sub>2</sub>RR (z. B. \*CO auf Cu) erhöht.<sup>[9c]</sup> Außerdem schwächt die Einführung von Ag in Cu die Bindungsenergien der reduzierten Aldehyd-Intermediate und hemmt deren weitere Reduktion zu Ethanol und 1-Propanol, wie eine neuen DFT-Studie dargelegt.<sup>[22]</sup> Trotzdem zeigte die genaue strukturelle Analyse der Katalysatoren, dass die Oberfläche teilweise auch aus Cu/Ag-Flächen besteht. Dies führte zu der Bildung von Ethanol und 1-Propanol auf den Cu-Zentren, da sie höhere Bindungsenergien für sauerstoffhaltige Intermediate im Vergleich zu den Ag-Cu-Mischregionen aufweisen sollten. Folglich scheinen Ag/AgCu/Cu-Grenzflächen als aktive Zentren des Katalysators die Ausbeute an C<sub>2+</sub>-Flüssigprodukten zu erhöhen.

## Schlussfolgerung

Zusammengefasst erhöhen Ag-NP-dekorierte Cu<sub>2</sub>O-Nanowürfel die Selektivität für C<sub>2+</sub>-Flüssigprodukte, während sie die Produktion von Formiat und Wasserstoff unterdrücken. Unter Einsatz von Ex-situ-, Quasi-in-situ- und Operando-Spektroskopie-Studien unter CO<sub>2</sub>RR-Bedingungen konnten wir Einblicke in die strukturellen und chemischen Umwandlungen dieser Katalysatoren gewinnen, die gezeigt haben, dass sich die Selektivitätstrends verändern. Insbesondere fanden wir eine Redispersion der Ag-NP auf Cu und eine gewisse Cu-Ag-Mischbarkeit, die zu expandierten Cu-Ag-Abständen verglichen mit den Cu-Cu-Abständen führte. Solche strukturellen Umlagerungen resultierten in die verstärkten Bildung von Alkoholen und Aldehyden.

Beim Vergleich der Selektivitäten der reinen Cu<sub>2</sub>O-NW und Ag-NP-dekorierten Cu<sub>2</sub>O-NW kamen wir zu dem Schluss, dass, obwohl Cu<sub>2</sub>O-Spezies unter Reaktionsbedingungen teilweise erhalten blieben, sie nicht die alleinige Spezies sind, die für die Erhöhung der C<sub>2+</sub>-Flüssigprodukte verantwortlich ist. Letztere werden bevorzugt auf großen Ag/Cu-Grenzflächen gebildet. Wir setzten zudem die Erhöhung der Ausbeute an Flüssigprodukten mit den Veränderungen in dem bevorzugten Adsorptionsmotiv von CO auf Cu bei Vorhandensein von dispergierten Ag-Atomen in Zusammenhang.

Unsere Arbeit trägt zum fundamentalen Verständnis der CO<sub>2</sub>RR bei, indem sie das komplexe Zusammenspiel unterschiedlicher Parameter betrachtet, die die Selektivität beeinflussen. Das schließt den Gehalt der nicht-reduzierten Cu<sub>2</sub>O-Spezies und die Gegenwart eines zweiten Metalls nahe Cu ein, wo ein effizienter CO-Übertrag (Spillover) stattfinden kann. Zusätzlich bildet sich eine CuAg-Legierung aus, die die lokalen interatomaren Abstände vergrößert und so zu Veränderungen in der Bindungsenergie der Adsorbate und Intermediate führt. Auf diese Weise wird die Bildung von C<sub>2+</sub>-Flüssigprodukten verstärkt.

## Danksagung

Diese Studie wurde finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Projektnummer 406944504

(SPP 2080), die deutsche Exzellenz-Strategie (EXC 2008–390540038 — UniSysCat) und den Europäischen Forschungsrat, ERC-OPERANDOCAT (ERC-725915). A.H., C.R. und F.T.H. danken für die Unterstützung durch die IMPRS „Functional Interfaces in Physics and Chemistry“. Wir danken auch dem SOLEIL Synchrotron für die Messzeit und den SAMBA-Beamline-Mitarbeitern für ihre große Mithilfe. Experimente wurden auch an der CLAES Beamline am ALBA Synchrotron mit Kollaboration der ALBA-Mitarbeiter durchgeführt. Wir danken See Wee Chee (STEM), Osman Karlioglu (STEM) und Chao Zhan (SERS, FHI) für die Unterstützung und Diskussion. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.








**Stichwörter:** CO<sub>2</sub>-Elektroreduktion · Cu<sub>2</sub>O · CuAg-Legierung · Operando-oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie · Operando-Röntgenabsorptionsspektroskopie

- [1] a) S. Chu, Y. Cui, N. Liu, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 16–22; b) P. De Luna, C. Hahn, D. Higgins, S. A. Jaffer, T. F. Jaramillo, E. H. Sargent, *Science* **2019**, *364*, eaav3506.
- [2] a) M. Jouny, W. Luc, F. Jiao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 2165–2177; b) S. I. Mussatto, G. Dragone, P. M. R. Guimarães, J. P. A. Silva, L. M. Carneiro, I. C. Roberto, A. Vicente, L. Domingues, J. A. Teixeira, *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 817–830.
- [3] Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata, S. Suzuki, *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 897–898.
- [4] Y. Hori, in *Modern Aspects of Electrochemistry* (Hrsg.: C. G. Vayenas, R. E. White, M. E. Gamboa-Aldeco), Springer, New York, **2008**, S. 89–189.
- [5] a) H. Mistry, A. S. Varela, S. Kühl, P. Strasser, B. Roldan Cuenya, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16009; b) R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6978–6986; c) H. Mistry, R. Reske, Z. Zeng, Z.-J. Zhao, J. Greeley, P. Strasser, B. Roldan Cuenya, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16473–16476; d) H. S. Jeon, I. Sinev, F. Scholten, N. J. Divins, I. Zegkinoglou, L. Pielsticker, B. Roldan Cuenya, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9383–9386; e) A. Loidice, P. Lobaccaro, E. A. Kamali, T. Thao, B. H. Huang, J. W. Ager, R. Buonsanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5789–5792; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5883–5886; f) Z. Wang, G. Yang, Z. Zhang, M. Jin, Y. Yin, *ACS Nano* **2016**, *10*, 4559–4564.
- [6] a) A. S. Varela, M. Kroschel, T. Reier, P. Strasser, *Catal. Today* **2016**, *260*, 8–13; b) D. Ren, J. Fong, B. S. Yeo, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 925; c) Y. Lum, B. Yue, P. Lobaccaro, A. T. Bell, J. W. Ager, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 14191–14203; d) D. Gao, F. Scholten, B. Roldan Cuenya, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5112–5120; e) J. Resasco, L. D. Chen, E. Clark, C. Tsai, C. Hahn, T. F. Jaramillo, K. Chan, A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11277–11287.
- [7] a) J.-J. Velasco-Vélez, T. Jones, D. Gao, E. Carbonio, R. Arrigo, C.-J. Hsu, Y.-C. Huang, C.-L. Dong, J.-M. Chen, J.-F. Lee, P. Strasser, B. Roldan Cuenya, R. Schlögl, A. Knop-Gericke, C.-H. Chuang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 1485–1492; b) H. Mistry, A. S. Varela, C. S. Bonifacio, I. Zegkinoglou, I. Sinev, Y.-W. Choi, K. Kisslinger, E. A. Stach, J. C. Yang, P. Strasser, B. Roldan Cuenya, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12123; c) C. Liu, M. P. Lourenço, S. Hedström, F. Cavalca, O. Diaz-Morales, H. A. Duarte, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 25010–25017; d) R. M. Arán-Ais, F. Scholten, S. Kunze, R. Rizo, B. Roldan Cuenya, *Nat. Energy* **2020**, *5*, 317–325.
- [8] a) D. F. Gao, I. Zegkinoglou, N. J. Divins, F. Scholten, I. Sinev, P. Grosse, B. Roldan Cuenya, *ACS Nano* **2017**, *11*, 4825–4831; b) P. Grosse, D. F. Gao, F. Scholten, I. Sinev, H. Mistry, B. Roldan Cuenya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6192–6197; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6300–6305.
- [9] a) S. Ma, M. Sadakiyo, M. Heima, R. Luo, R. T. Haasch, J. I. Gold, M. Yamauchi, P. J. A. Kenis, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 47–50; b) D. Kim, J. Resasco, Y. Yu, A. M. Asiri, P. Yang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4948; c) M. Bernal, A. Bagger, F. Scholten, I. Sinev, A. Bergmann, M. Ahmadi, J. Rossmeisl, B. Roldan Cuenya, *Nano Energy* **2018**, *53*, 27–36; d) H. S. Jeon, J. Timoshenko, F. Scholten, I. Sinev, A. Herzog, F. T. Haase, B. Roldan Cuenya, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19879–19887.
- [10] S. Lee, G. Park, J. Lee, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8594–8604.
- [11] J. Gao, H. Zhang, X. Guo, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, D. Ren, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18704–18714.
- [12] a) D. Higgins, A. T. Landers, Y. Ji, S. Nitopi, C. G. Morales-Guio, L. Wang, K. Chan, C. Hahn, T. F. Jaramillo, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 2947–2955; b) E. L. Clark, C. Hahn, T. F. Jaramillo, A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15848–15857.
- [13] T. T. H. Hoang, S. Verma, S. Ma, T. T. Fister, J. Timoshenko, A. I. Frenkel, P. J. A. Kenis, A. A. Gewirth, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5791–5797.
- [14] a) A. Dutta, I. Z. Montiel, R. Erni, K. Kiran, M. Rahaman, J. Drnec, P. Broekmann, *Nano Energy* **2020**, *68*, 104331–104342; b) T. Kottakkat, K. Klingan, S. Jiang, Z. P. Jovanov, V. H. Davies, G. A. M. El-Nagar, H. Dau, C. Roth, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 14734–14744.
- [15] J. Timoshenko, S. Roese, H. Hövel, A. I. Frenkel, *Radiat. Phys. Chem.* **2020**, *175*, 108049–10852.
- [16] a) Y. Deng, A. D. Handoko, Y. Du, S. Xi, B. S. Yeo, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2473–2481; b) S. Jiang, K. Klingan, C. Pasquini, H. Dau, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 041718-1–041718-12; c) G. Niaura, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3507–3519; d) A. Singhal, M. R. Pai, R. Rao, K. T. Pillai, I. Lieberwirth, A. K. Tyagi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2640–2651.
- [17] Y. C. Li, Z. Wang, T. Yuan, D.-H. Nam, M. Luo, J. Wicks, B. Chen, J. Li, F. Li, F. P. G. de Arquer, Y. Wang, C.-T. Dinh, O. Voznyy, D. Sinton, E. H. Sargent, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8584–8591.
- [18] I. Oda, H. Ogasawara, M. Ito, *Langmuir* **1996**, *12*, 1094–1097.
- [19] a) J. H. Montoya, C. Shi, K. Chan, J. K. Norskov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2032–2037; b) D. F. Gao, I. T. McCrum, S. Deo, Y. W. Choi, F. Scholten, W. M. Wan, J. G. Chen, M. J. Janik, B. Roldan Cuenya, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10012.
- [20] L. R. L. Ting, O. Piqué, S. Y. Lim, M. Tanhaei, F. Calle-Vallejo, B. S. Yeo, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 4059–4069.
- [21] a) R. Kortlever, J. Shen, K. J. P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M. T. M. Koper, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4073–4082; b) E. L. Clark, A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7012–7020.
- [22] L. Wang, D. C. Higgins, Y. Ji, C. G. Morales-Guio, K. Chan, C. Hahn, T. F. Jaramillo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2020**, *117*, 12572–12575.

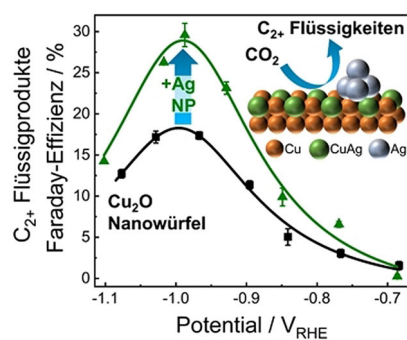
Manuskript erhalten: 23. Dezember 2020  
Akzeptierte Fassung online: 26. Januar 2021  
Endgültige Fassung online: ■■ ■■ ■■■■

## Forschungsartikel

CO<sub>2</sub>-Elektroreduktion

A. Herzog, A. Bergmann, H. S. Jeon,  
J. Timoshenko, S. Kühl, C. Rettenmaier,  
M. Lopez Luna, F. T. Haase,  
B. Roldan Cuenya\*       

Operando-Untersuchung von Ag-  
dekorierten Cu<sub>2</sub>O-Nanowürfel-  
Katalysatoren mit verbesserter CO<sub>2</sub>-  
Elektroreduktion zu Flüssigprodukten

Ag/Cu<sub>2</sub>O Nanowürfel für CO<sub>2</sub>RR

Cu<sub>2</sub>O-Nanowürfel zeigten eine bemerkenswerte Zunahme (30%) in der Faraday-Effizienz für C<sub>2</sub><sup>+</sup>-Flüssigprodukte nach der Dekoration mit Ag-Nanopartikeln. Operando-Spektroskopie enthüllte eine reaktionsgeleitete Redisperion von Ag auf CuO<sub>x</sub> sowie eine gewisse Cu-Ag-Mischbarkeit. Diese Veränderungen waren gekoppelt mit signifikanten Veränderungen in der Bindung von CO auf Cu, die die Produktion der Flüssigprodukte verbesserte.

