

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät**Institute of Chemistry****Fachgebiet: Electrochemistry**

Betreuer: Prof. Dr. Robert Francke

M. Sc. Na Liu

(e-mail: Na.Liu@catalysis.de)

Developing efficient electrocatalytic systems for converting small molecules to valuable products - From catalyst design to device implementation

Electrocatalysis enables the conversion of small molecules to value-added compounds while storing intermittent renewable energy (e.g. wind/solar) in chemical bonds. The electrochemical CO₂ reduction reaction (eCO₂RR) at the cathode presents a dual opportunity: energy conversion and CO₂ utilization. Within the electrolyzer, the oxygen evolution reaction (OER) in aqueous phase poses an efficient anodic counterpart, donating protons and electrons for cathodic CO₂ conversion. This work is focused on developing new and improved catalysts for these two reactions, as well as on the implementation in electrolyzers under practically relevant conditions. As a cathodic process, the eCO₂RR offers a pathway to convert CO₂ to valuable chemical building blocks using CO₂ as the feedstock. A key mechanistic step in this process is electrochemical C-C coupling, which predominantly occurs on metallic copper surfaces. However, the metallic copper-derived catalysts present complex active sites distribution and phase evolution under operation conditions, leading to multiple intricate reaction paths and difficulties in defining the relevant structure-activity relation. Molecular catalysts with tunable and well-defined structures can provide a promising alternative for better mechanistic understanding. Recent Cu-based organometallic catalysts have demonstrated the capability for electrochemical C-C coupling, yet their advantages are often undermined by the in-situ formed metallic species. To address this, a series of solid-state Cu(II) complexes with phenanthroline-based ligands was developed, which exhibits enhanced selectivity for C₂H₄ and other C₂+ products in both H-cell and membrane electrode assembly (MEA) systems. Moreover, in-situ X-ray absorption spectroscopy confirmed the chemical and structural stability of molecular-based motifs under eCO₂RR conditions in a custom-made spectroelectrochemical flow cell, while a reversible evolution of Cu sites was observed at industrially relevant current densities in a MEA-type spectroelectrochemical cell. The anodic OER involves a complex four-electron transfer process and remains a key bottleneck in water electrolysis systems. Recent research efforts have led to cost-effective and durable non-noble metal catalysts, namely, CoNiFe-oxides, for alkaline water electrolysis in MEA systems. In this work, a testing protocol was developed to study modified CoNiFeOx electrocatalysts under MEA conditions, achieving industrially relevant performance and stability, which largely contributes to understanding of device-level fundamentals for the eCO₂RR. In summary, the results presented in this thesis establish a solid foundation for advancing electrocatalytic systems, from catalyst to device, for full electrolyzer eCO₂RR by integrating efficient OER in aqueous conditions, paving the way for more efficient and scalable electrochemical energy conversion technologies. Additionally, the in situ characterization techniques that were developed and employed provide valuable insights into the fundamental mechanisms, bridging the understanding from the atomic level to the device scale.

Elektrokatalyse ermöglicht die Umwandlung kleiner Moleküle in wertvolle Chemikalien bei gleichzeitiger Speicherung von unstopper erneuerbarer Energie (z. B. Wind/Solar) in chemischen Bindungen. Die elektrochemische CO₂-Reduktionsreaktion (eCO₂RR) an der Kathode bietet eine doppelte Chance: Energiespeicherung und simultane CO₂-Valorisierung. Im Elektrolyseur stellt die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) in der wässrigen Phase eine effiziente anodische Gegenreaktion dar, welche Protonen und Elektronen für die kathodische CO₂-Umwandlung liefert. Diese Arbeit konzentriert sich auf die Entwicklung neuer und verbesserter Katalysatoren für diese beiden Reaktionen sowie auf die

Implementierung im Elektrolyseur unter praktisch relevanten Bedingungen. Als kathodischer Prozess bietet die eCO₂RR einen Weg zur Umwandlung von CO₂ in chemische Bausteine unter Verwendung von CO₂ als Ausgangsmaterial. Ein wichtiger mechanistischer Schritt in diesem Prozess ist die elektrochemische C-C-Kopplung, bisher vorwiegend auf metallischen Kupferoberflächen zu finden. Die metallischen kupferbasierten Katalysatoren weisen jedoch eine Vielzahl unterschiedlicher aktiver Zentren sowie starke strukturelle Veränderungen unter Betriebsbedingungen auf, was zu einer Vielzahl komplizierter Reaktionspfade und Schwierigkeiten bei der Definition der relevanten Struktur-Aktivitäts-Beziehung führt. Molekulare Katalysatoren mit wohldefinierten aktiven Zentren stellen ein vielversprechendes Modellsystem für mechanistische Untersuchungen dar. Neuere metallorganische Cu-Katalysatoren haben die Fähigkeit zur elektrochemischen C-C-Kopplung bewiesen, doch werden ihre Vorteile häufig durch In-situ-Bildung von Metallclustern untergraben. Um dieses Problem zu lösen, wurde eine Reihe von Cu(II)-Komplexen mit Phenanthrolinliganden entwickelt, die sowohl in H-Zellen als auch in Membranelektrodensystemen (MEA) eine erhöhte Selektivität für C₂⁺-Produkte aufweisen. Darüber hinaus bestätigte die In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie die chemische und strukturelle Stabilität der molekularen Katalysatoren unter eCO₂RR-Bedingungen in der H-Zelle, während eine reversible Aggregation der Cu-Zentren unter industriell relevanten Stromdichten in der spektroelektrochemischen MEA-Zelle beobachtet wurde. Die anodische OER ist ein komplexer Vierelektronenprozess und gilt als Engpass in der Wasserelektrolyse. CoNiFe-Oxide zählen zu den vielversprechenden, kostengünstigen und langlebigen Nichtedelmetallkatalysatoren für die alkalische MEA-Elektrolyse. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode zur Bewertung modifizierter CoNiFeOx-Katalysatoren unter MEA-Bedingungen entwickelt, die bei hohen Stromdichten die Überprüfung von Leistungs- und Stabilitätsanforderungen erlaubt und somit grundlegende Erkenntnisse auf Geräteebeane sowohl für die elektrochemische CO₂-Reduktion als auch für die alkalische Wasserelektrolyse liefert. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse bilden eine solide Grundlage für die Weiterentwicklung elektrokatalytischer Systeme sowie zur Implementierung der Katalysatoren im Elektrolyseur, und ebnen somit den Weg für effizientere und skalierbare elektrochemische Energieumwandlungstechnologien. Darüber hinaus bieten die angewandten In-situ-Charakterisierungstechniken wertvolle Einblicke in die grundlegenden Mechanismen und verbessern das Verständnis vom atomaren Level bis hin zum gesamten System.