

CO₂-HydrierungZitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202209388

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202209388

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202209388

Aufklärung der CO₂-Hydrierung über In₂O₃-Nanopartikeln mittels Operando UV/Vis- und Impedanzspektroskopie

Marc Ziemba, Mariusz Radtke, Leon Schumacher, und Christian Hess*

Abstract: Während sich In₂O₃ als vielversprechender Katalysator für die CO₂-Aktivierung erwiesen hat, fehlt bisher ein grundlegendes Verständnis seiner Funktionsweise bei der CO₂-Hydrierung, da die Anwendung der operando-Schwingungsspektroskopie aufgrund von Absorptionseffekten eine Herausforderung darstellt. In dieser mechanistischen Studie untersuchen wir systematisch die Redox-Prozesse im Zusammenhang mit der reversen Wassergas-shift-Reaktion (rWGS) über In₂O₃-Nanopartikeln, sowohl an der Oberfläche als auch in der Bulkstruktur. Basierend auf temperaturabhängigen operando-UV/Vis-Spektren und einem neuartigen operando-Impedanz-Ansatz für thermische Pulverkatalysatoren schlagen wir die Oxidation durch CO₂ als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die rWGS vor. Die Ergebnisse stimmen mit Redox-Prozessen überein, wobei wasserstoffhaltige Spezies nachweislich eine fördernde Wirkung aufweisen. Unsere Ergebnisse zeigen, dass für die Aktivität neben Oberflächenprozessen die Sauerstoff/Wasserstoff-Dynamik wichtig ist, was nicht nur für In₂O₃, sondern auch für andere reduzierbare Oxidkatalysatoren von Bedeutung sein dürfte.

Einleitung

Katalysatoren auf der Basis von kubischem In₂O₃ (c-In₂O₃, Ia $\bar{3}$) sind für ihre hervorragenden Eigenschaften im Zusammenhang mit der CO₂-Aktivierung bekannt, z. B. für die Methanolsynthese,^[1–6] die direkte Herstellung flüssiger Kraftstoffe mit bifunktionalen Katalysatoren^[7] oder die reverse Wassergas-shift-Reaktion (rWGS).^[8–12] Die zuletzt genannte Reaktion ist für den Energiesektor und die chemische Industrie von großer Bedeutung, da CO₂ in CO umgewandelt werden kann, welches dann zu flüssigen Kraftstoffen hydriert wird (über das Fischer–Tropsch-Verfahren)

[*] M. Ziemba, M. Radtke, L. Schumacher, C. Hess
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,
Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Str. 8, 64287 Darmstadt (Deutschland)
E-mail: christian.hess@tu-darmstadt.de

© 2022 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.

oder als Ausgangsstoff für chemische Prozesse verwendet werden kann. Ein solcher Ansatz würde es ermöglichen, den steigenden Energiebedarf zu decken und gleichzeitig große Mengen an CO₂ zu reduzieren, die bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen.

Theoretische Studien haben sich mit der CO₂-Hydrierung über In₂O₃ befasst und dabei die Bedeutung von Sauerstofflücken hervorgehoben,^[8] bei denen die H₂-Dissoziation thermodynamisch und kinetisch begünstigt wird.^[13] Es wurde insbesondere vorgeschlagen, dass ein frustriertes Lewis-Paar (FLP) auf der In₂O_{3-x}(OH)_y(111)-Oberfläche sowohl für die H₂-Dissoziation als auch für die CO₂-Reduktion verantwortlich ist, wobei letztere der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[14,15] In einer anderen theoretischen Studie (Dichtefunktionaltheorie, DFT),^[6] welche mögliche Reaktionswege der CO₂-Hydrierung behandelt, wird berichtet, dass der ratenlimitierende Schritt für die CO-Bildung die Protonierung eines gekrümmten CO₂-Adsorbats (bt-CO₂*) zu einem Carboxylat-Zwischenprodukt (COOH*) ist, gefolgt von der Zersetzung von COOH* zu CO und einem Oberflächenhydroxid.^[6] In einer kombinierten *in situ* spektroskopischen und DFT-Studie wurde das temperaturabhängige Reduktionsverhalten von c-In₂O₃ untersucht.^[16]

Auf experimenteller Seite wurde vorgeschlagen, dass Indium-Oxospezies an der Oberfläche für die heterolytische Dissoziation von Wasserstoff auf Aluminiumoxid-geträgerem c-In₂O₃ verantwortlich sind, was mit der Bildung von Indiumhydriden und Hydroxylgruppen an der Oberfläche einhergeht.^[17] Andere Studien über In₂O₃-CeO₂-Katalysatoren unterstreichen die Bedeutung von Sauerstoffleerstellen in In₂O₃ für die CO₂-Umwandlung.^[9] Es hat sich gezeigt, dass kubisches In₂O₃ für die rWGS besser geeignet ist als hexagonales In₂O₃, da es die dissoziative Adsorption von H₂ verbessert, die Bildung von Sauerstoffleerstellen erleichtert und die Fähigkeit zur Adsorption und Aktivierung von CO₂ erhöht.^[8] Defektreiches In₂O₃ wurde als Photokatalysator für die rWGS eingesetzt,^[18–20] welches bei $\leq 200^\circ\text{C}$ hohe Aktivitäten zeigte, bei höheren Temperaturen der Unterschied zwischen photochemischen und thermischen Aktivitäten jedoch geringer wurde.^[18]

Bisher sind nur wenige mechanistische Daten zu In₂O₃ während der thermischen rWGS ($\geq 200^\circ\text{C}$) verfügbar, insbesondere hinsichtlich der Oberflächenchemie und der Dynamik zwischen der Suboberfläche und dem Bulk, was mit den experimentellen Herausforderungen für die IR- und Raman-Spektroskopie zusammenhängen könnte, die sich aus den Absorptionseigenschaften von In₂O₃ ergeben.^[16,21,22] Tatsächlich wurden unseres Wissens nach bisher keine operando-Studien über die rWGS an In₂O₃-Katalysatoren

veröffentlicht. Dennoch scheinen (Sub-)Oberflächen-/Bulk-Prozesse bei c-In₂O₃-Katalysatoren eine wichtige Rolle zu spielen, da wir in unserer früheren Studie^[16] bei erhöhten Temperaturen einen Austausch von Sauerstoffleerstellen zwischen dem Bulk und der Oberfläche bzw. dem oberflächennahen Bereich nachweisen konnten. Zudem kann die Diffusion von Wasserstoff von Bedeutung sein, da sie die elektronische Struktur^[23–25] oder die Bildung von hydrierten Zwischenprodukten (z. B. COOH*) beeinflusst,^[6,26] wodurch wiederum die katalytische Aktivität beeinflusst wird. Impedanzmessungen wurden eingesetzt, um einen Einblick in die Mechanismen der Methanoldampfreformierung und der (r)WGS zu erhalten,^[12] aber weitere Analysen mit Hilfe von Ersatzschaltbildern oder operando-Messungen wurden nicht durchgeführt. Zusammenfassend scheint in der Literatur sowohl ein regenerativer Redox-Mechanismus (ohne das Auftreten von Reaktionszwischenprodukten wie z. B. Carbonaten, COOH*) als auch die Reaktion über Zwischenprodukte postuliert zu werden, wobei auch das gleichzeitige Auftreten beider Szenarien denkbar ist.^[3,6,8,21,26]

In dieser mechanistischen Studie setzen wir (quasi) in situ- und operando-Spektroskopie (Raman, UV/Vis, XPS) ein, um die Oberflächen- und oberflächennahe Dynamik von In₂O₃ während der rWGS zu untersuchen. Die Bulk-Eigenschaften werden direkt mittels der operando-Impedanzspektroskopie untersucht und durch ex situ XRD-Analysen unterstützt. Wir zeigen einerseits die Bereitschaft der In₂O₃-Oberfläche für die Reduktion durch H₂ und die Oxidation durch CO₂ und andererseits die Beteiligung der unter der Oberfläche liegenden Schichten an der Reaktion. Das führt zu einem besseren Verständnis des Mechanismus, insbesondere des CO₂-Aktivierungsprozesses, der Rolle von Sauerstoffleerstellen und der Beteiligung von wasserstoffhaltigen Adsorbaten.

Ergebnisse und Diskussion

Einzelheiten zur Charakterisierung der in dieser Studie verwendeten In₂O₃-Probe wurden bereits veröffentlicht.^[16] In Kürze, die Partikel haben eine spezifische Oberfläche von 39 m² g⁻¹, und unsere ex situ-XRD-Ergebnisse zeigen, dass nur kubisches (Ia $\bar{3}$) In₂O₃ vorhanden ist. Darüber hinaus zeigen TEM-Messungen, dass die Partikel als Platten vorliegen, die mit einer In₂O₃(222)-Oberfläche abschließen. Verunreinigungen durch die Synthese, z. B. durch Stickstoff, können im Rahmen der Empfindlichkeit unserer XPS-Messungen ausgeschlossen werden.

Zunächst wurde das In₂O₃ auf seine Aktivität in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht, während gleichzeitig die elektronische Struktur mit operando-UV/Vis-Spektroskopie beobachtet wurde. Unsere früheren UV/Vis-Studien an In₂O₃ in Gegenwart von 10 vol % H₂ haben eine starke Abhängigkeit der Absorption im sichtbaren Bereich von der Sauerstoffdefektdichte gezeigt.^[16] In dem unteren Teil von Abbildung 1 ist die zeitliche Entwicklung der Absorption bei 700 nm, welche als Indikator für Sauerstoffdefekte dient, in Gegenwart verschiedener Gasphasen oder bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Ab 130 °C führt der Wechsel

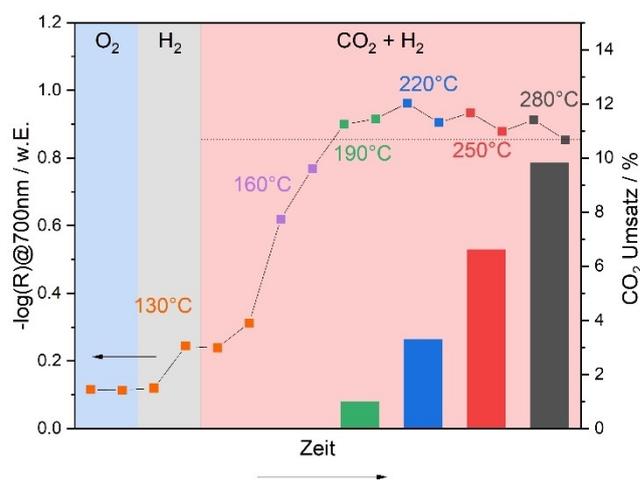


Abbildung 1. In situ/operando-UV/Vis-Ergebnisse für In₂O₃, aufgezeichnet in Anwesenheit von O₂ und H₂ bei 130 °C und unter Reaktionsbedingungen (CO₂:H₂, 2:4) zwischen 130 und 280 °C in 30 °C-Schritten. Ab 190 °C wird die Probe in Bezug auf die Umwandlung von CO₂ aktiv, was durch Balken (rechte Achse) dargestellt ist. Bei niedrigeren Temperaturen liegt die Umwandlung im Rahmen der experimentellen Unsicherheit. Die Expositionszeit, bevor die Bedingungen geändert wurden, betrug \approx 30 min. Die horizontale gepunktete Linie veranschaulicht die Änderung der Absorption in der Reaktionsphase.

der Gasphase von O₂ zu H₂ zu einem Anstieg der Absorption im sichtbaren Bereich und zur Bildung von H₂O in der Gasphase, was zeigt, dass In₂O₃ bereits bei 130 °C reduziert wird. Unter Reaktionsbedingungen ist ein weiterer Anstieg der Absorption zu beobachten, der auf die längere Verweilzeit unter dem H₂-Strom zurückzuführen ist, da CO₂ bei dieser Temperatur noch nicht aktiviert ist, wie durch das fehlende CO-Gasphasensignal belegt wurde (nicht gezeigt).

Eine Erhöhung der Temperatur auf 160 °C führt zu einem starken Anstieg der Absorption, der auch nach dem Erreichen der Temperatur anhält. Dieses Verhalten lässt sich durch eine starke Reduktion des Katalysators erklären, die durch die Abwesenheit von CO, aber die zunehmende Konzentration von H₂O in der Gasphase unterstützt wird. In diesem Zusammenhang haben H₂-TPD-Experimente aus früheren Studien^[21] gezeigt, dass ein großer Teil des adsorbierten Wasserstoffs bereits bei diesen Temperaturen desorbiert wird und somit nicht auf der Oberfläche verbleibt.

Ab einer Temperatur von 190 °C wird der Katalysator für die CO₂-Umwandlung aktiv und zeigt nur einen schwachen Anstieg oder sogar einen Rückgang der sichtbaren Absorption. Die Absorption erreicht ihr Maximum während der ersten Messung bei 220 °C und nimmt dann während der nächsten 30 Minuten bei 220 °C wieder ab. Die Änderungen im Absorptionsverhalten lassen sich durch gegenläufige Beiträge zum Indium-Reduktionszustand aus der temperaturabhängigen Reduktion und der CO₂-Umsatzung, die zur Oxidation führt, erklären. Bei 220 °C wird der maximale Reduktionsgrad unter Reaktionsbedingungen erreicht, aber bei dieser Temperatur wird CO₂ in erheblichem Umfang umgewandelt, wodurch die Oberfläche oxidiert wird und somit die sichtbare Absorption insgesamt abnimmt. Mit der Zeit stellt sich ein stationärer Zustand ein, indem sich die

Beiträge der Reduktion durch H_2 und der Oxidation durch CO_2 die Waage halten. Bei Temperaturen $>190^\circ C$ wird ein ähnliches Absorptionsverhalten beobachtet, das aus einem anfänglichen Anstieg und einem anschließenden Rückgang der Absorption besteht, was deutlich zeigt, dass die Reduktion durch H_2 schneller erfolgt als die Oxidation durch CO_2 . Der Vergleich der verschiedenen Gleichgewichtszustände zeigt, dass die Absorption bei $190^\circ C$ am höchsten ist und mit der Temperatur abnimmt, was stark darauf hindeutet, dass die Oxidation des Katalysators durch CO_2 mit der Temperatur zunimmt, während die Reduktion in etwa auf demselben Niveau bleibt, weil die maximale Menge an Sauerstoffeierstellen erreicht worden ist. Dies könnte ein erster Hinweis darauf sein, dass die CO_2 -Aktivierung mit anschließender Bildung von CO der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Das gleiche Experiment wurde mit einem CO_2 -zu- H_2 -Verhältnis von 4:2 durchgeführt (siehe Abbildung S1). Die Ergebnisse sind ähnlich, aber die Reduktion verläuft aufgrund des geringeren H_2 -Gehalts wesentlich langsamer, weshalb die weitere Reduktion des Materials erst nach $250^\circ C$ endet. Diese Erkenntnisse unterstreichen unsere oben diskutierten Ergebnisse.

Die von uns gemessenen Aktivitäten lassen sich mit denen früherer Studien über polykristallinem In_2O_3 vergleichen,^[9,11] das aufgrund der Synthesemethode (thermische Zersetzung von $In(NO_3)_3$) und der Tatsache, dass es thermisch am stabilsten ist, wahrscheinlich mit der 111-Oberfläche terminiert. Der direkte Vergleich ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da in diesen Studien niedrigere Durchflussraten verwendet wurden, was höhere Verweilzeiten und höhere Reaktandenkonzentrationen im Gasfluss zur Folge hat. Aus diesem Grund verzichten wir auf einen detaillierteren Vergleich der Aktivitäten. Weitere Faktoren, die zu höheren Umsätzen führen, könnten die kleinere Kristallitgröße und damit die größere spezifische Oberfläche der hier verwendeten In_2O_3 -Partikel sein. Außerdem kann die Partikelform oder die Oberflächenbeschaffenheit einen Einfluss auf die Aktivität haben, wie im Zusammenhang mit der CO-Oxidation gezeigt wurde,^[27] während Unterschiede in der Aktivierung von H_2 oder CO_2 über $In_2O_3(111)$ oder $In_2O_3(110)$ durch theoretische Studien (DFT) nachgewiesen wurden.^[6,13,28,29]

Als nächstes wurden operando-UV/Vis-Messungen bei $250^\circ C$ durchgeführt, wobei die Gasphase systematisch zwischen oxidativen/reaktiven und reduktiven Bedingungen variiert wurde. Abbildung 2 zeigt die Absorptionswerte bei 532 nm und 700 nm (siehe Abbildung S2 für die entsprechenden UV/Vis-Spektren), wobei ersterer hauptsächlich der Selbstabsorption in unseren Raman-Experimenten ähnelt, die mit 532 nm aufgezeichnet wurden (siehe unten). Bei diesen Experimenten wurde der Katalysator zunächst mit O_2 vorbehandelt, um von einem oxidierten Zustand auszugehen. Während des Erhitzens auf $250^\circ C$ in Gegenwart von O_2 wurde die Desorption von H_2O und CO_2 beobachtet (nicht gezeigt), was darauf hindeutet, dass die Oberfläche von Adsorbaten gereinigt wird. Nach der O_2 -Exposition stieg die Absorption bei 532 nm deutlich an (siehe Abbildung 2). Da diese Wellenlänge innerhalb der Absorptionskante liegt, kann das beobachtete Verhalten

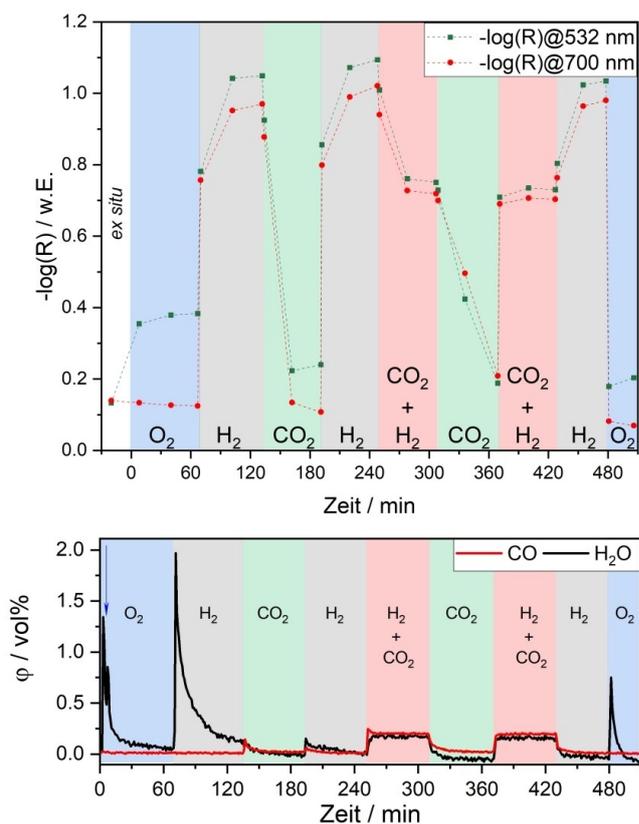


Abbildung 2. Oben: In situ/operando-UV/Vis-Ergebnisse für In_2O_3 , die während der angegebenen Gasexpositionen bei $250^\circ C$ und bei einer Gesamtdurchflussrate von 100 mL min^{-1} aufgenommen wurden, mit Ausnahme der ex situ-Spektren, die bei $25^\circ C$ aufgenommen wurden. Die Expositionszeit in jeder Gasphase betrug etwa 1 h, mit Ausnahme der letzten O_2 -Phase (30 min). Unten: IR-Gasphasenanalyse während der UV/Vis-Messungen. Die erhöhte Wasserkonzentration in den ersten Minuten ist auf das Spülen der Zelle zurückzuführen. Nach 6 min (siehe blauer Pfeil) wurde die Zelle auf $250^\circ C$ aufgeheizt, was zur Wasserdesorption und damit zu einem Anstieg der H_2O -Konzentration in der Gasphase führte. Details werden im Text beschrieben.

durch eine Erhöhung der Bandkante erklärt werden, die durch den Temperaturanstieg (Burstein–Moss-Effekt) und/oder durch Oxidation entsteht.^[16]

Beim Wechsel zu H_2 nimmt die Absorption bei 532 und 700 nm deutlich zu, was hauptsächlich auf eine Reduktion der (Sub-)Oberfläche und möglicherweise auch auf eine Erhöhung der Reflektivität durch kleine metallische Indiumdomänen zurückzuführen ist. Dies wird durch die starke Präsenz von H_2O in der Gasphase unterstützt. Da bei beiden Wellenlängen (und im gesamten übrigen sichtbaren Bereich) die gleichen Absorptionstrends zu beobachten sind, wird im Folgenden nur die Absorption bei 700 nm erörtert.

Nach der Einwirkung von CO_2 kommt es erneut zu einer starken Abnahme der Absorption, die im Bereich der Absorption in O_2 liegt, was zeigt, dass die Probe erneut durch CO_2 oxidiert werden kann und dass der Reduktionsprozess auf der Grundlage der UV/Vis-Spektren und ihrer Eindringtiefe vollständig reversibel zu sein scheint. Gleichzeitig zeigt sich in der Gasphase zunächst ein geringer Anstieg von CO (siehe Abbildung 2, unten), was auf eine

Oxidation der Oberfläche durch CO_2 hindeutet, wodurch CO freigesetzt wird. Eine solche Reversibilität in Bezug auf den Oxidationszustand in Abwesenheit von H_2 könnte darauf hinweisen, dass Wasserstoff für die CO_2 -Reduktion nicht erforderlich ist.

Beim anschließenden Wechsel zu H_2 ist das detektierte CO-Signal deutlich geringer, was zeigt, dass in der CO_2 -Phase nur geringe Mengen CO_2 in Form von Karbonaten oder anderen kohlenstoffhaltigen Adsorbaten an der Oberfläche verbleiben. Im Gegensatz dazu steigt das H_2O -Signal an, was wiederum mit der Reduktion der Oberfläche zusammenhängt, wie an der Zunahme der Absorption zu erkennen ist.

Unter Reaktionsbedingungen (H_2/CO_2) nimmt die Absorption trotz gleicher H_2 -Konzentration ab, erreicht aber nicht das für CO_2 beobachtete Niveau. Dieses Verhalten bestätigt die Ergebnisse von Abbildung 1, d. h., dass sich die Prozesse der Reduktion und der Oxidation im Gleichgewicht befinden müssen, wobei die Reduktion noch überwiegt. Interessanterweise sind die beiden Reaktionsphasen durch die gleiche Absorption (siehe Abbildung 2, oben) und CO-Entwicklung (siehe Abbildung 2, unten) geprägt, trotz der völlig unterschiedlichen Ausgangszustände. Dies zeigt deutlich, dass die Vorbehandlung keinen Einfluss auf die Reaktion hat, und deutet darauf hin, dass sich bestimmte Zwischenprodukte nur unter Reaktionsbedingungen bilden, da die CO-Freisetzung unter Reaktionsbedingungen deutlich höher ist als beim Wechsel von H_2 zu CO_2 oder umgekehrt. In diesem Zusammenhang haben frühere photokatalytische Untersuchungen gezeigt, dass die Oberflächenhydroxidkonzentration unter Reaktionsbedingungen ebenfalls höher ist als unter reinem H_2 .^[18] Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, führt das Abschalten von CO_2 nach Reaktionsbedingungen zu einer erneuten Zunahme der Absorption und damit zu einer Reduzierung der Oberfläche.

Zuletzt wird In_2O_3 einem O_2 -Strom ausgesetzt, um die Reversibilität des Systems zu prüfen. Die Gasphasendaten zeigen ein starkes H_2O -Signal, das mit der Zeit abnimmt, was auf die Anwesenheit/Bildung von Hydroxiden/adsorbiertem Wasserstoff während der H_2 -Exposition hindeutet. Während dieser O_2 -Exposition ist die Absorption geringer als während der ersten O_2 -Phase; große Unterschiede wurden bei der Absorption bei 532 nm festgestellt, die sich in der Absorptionskante befindet. Da in beiden Fällen die experimentellen Bedingungen gleich waren, führen wir den beobachteten Absorptionsrückgang auf eine Verringerung der Bandlücke zurück, die aus einer größeren Kristallitgröße resultiert. Um diese Hypothese zu testen, wurden nach verschiedenen Gasexpositionen bis zur ersten Reaktionsphase ex situ-XRD-Messungen durchgeführt, die deutlich zeigen, dass die Kristallitgröße von 12 nm nach der ersten O_2 -Phase auf 27 nm nach der anschließenden H_2 -Phase zunimmt (Diffraktogramme siehe Abbildung S3). Man beachte, dass alle folgenden Gasatmosphären keinen signifikanten Einfluss auf die Kristallitgröße mehr haben. Insbesondere werden nach der zweiten H_2 -Exposition zusätzliche Reflexe festgestellt, die von metallischem Indium stammen (JCPDS 85-1409), was zeigt, dass sich während der Reduktion mit 4 vol% H_2 bei 250 °C metallisches Indium bildet.

Hierzu ist anzumerken, dass kleine Bereiche von metallischem Indium, die möglicherweise während der ersten H_2 -Phase und unter Reaktionsbedingungen gebildet wurden, in Gegenwart von Luft zurückoxidiert sein könnten und daher durch die vorliegende ex situ-XRD-Analyse nicht ausgeschlossen werden können.

Um das Reduktionsverhalten von In_2O_3 weiter zu untersuchen, wurde analog zu den oben beschriebenen Messungen auch das Röntgenpulverdiffraktogramm nach CO -Exposition (4 vol%) und vorangegangener Sauerstoffbehandlung aufgenommen. Es zeigt sich, dass in Gegenwart von CO deutlich mehr metallisches Indium gebildet wurde und die Kristallitgröße nur auf 21 nm anwuchs, im Gegensatz zu den beobachteten 27 nm bei H_2 . Somit ist Wasserstoff ein schwächeres Reduktionsmittel für In_2O_3 als CO , was mit der Literatur übereinstimmt.^[12] Außerdem muss Wasserstoff einen zusätzlichen Effekt auf die Probe haben, da die Kristallitgröße im Vergleich zu CO deutlich stärker zunimmt. Um einen Einblick in die Veränderungen der elektronischen Struktur während der CO -Reduktion zu erhalten, wurden in situ-UV/Vis-Spektren aufgenommen (siehe Abbildung S4), die eine höhere Absorption im sichtbaren Bereich während der CO -Exposition zeigen, was auf eine bessere Reduktion durch CO hindeutet. Es soll zudem betont werden, dass die Anwesenheit von CO stark zu den verstärkten elektronischen induktiven Effekten in den Impedanzspektren in Abbildung 3B im Vergleich zu der rein reduktiven H_2 -Behandlung beiträgt (Abbildung S6, Tabelle S2). Interessanterweise kehrt die Absorption der Probe bei anschließender CO_2 -Behandlung fast auf ihren ursprünglichen Wert (gemessen in O_2) zurück. In_2O_3 kann also durch CO_2 reoxidiert werden, wobei unabhängig vom Reduktionsmittel (H_2 oder CO) CO freigesetzt wird. Außerdem sind für die Oxidation durch CO_2 keine Wasserstoffspezies an der Oberfläche erforderlich, was darauf hindeutet, dass keine wasserstoffhaltigen Zwischenprodukte am Reoxidationsprozess beteiligt sind.

Zur Aufklärung des Ladungs- und Massentransports in den In_2O_3 -Nanopartikeln wurden operando-Spektren mittels potentiostatischer elektrochemischer Impedanzspektroskopie (p-EIS) aufgenommen. Es ist zu erwähnen, dass aufgrund der Probenform (kein Pellet) eine Mott-Schottky-Analyse durch Gaseinschlüsse und eine erhöhte Anzahl von Korngrenzen gestört wird und nicht vollständig reproduzierbar ist. Aus diesem Grund wurde eine solche Analyse in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die ungleichmäßige Probenverteilung wirkt sich auch auf die p-EIS-Spektren aus, die um ca. 10% vom idealen Verhalten abweichen, was durch Kramers-Kronig-Beziehungen bestätigt wird (siehe Hintergrundinformationen). Alle Spektren (siehe Abbildung 3 und Abbildungen S5–S11) wurden unter der gleichen Gasabfolge und -zusammensetzung wie in Abbildung 2 aufgezeichnet. Bei allen Behandlungen wurde ein erheblicher Einfluss der Gasphase auf die Impedanzspektren festgestellt, was sich im Profil der Nyquist-Plots widerspiegelt. Da es jedoch keine grundlegenden Unterschiede zwischen den unter der gleichen Gasatmosphäre aufgenommenen Spektren gibt, werden nur die Spektren der ersten Behandlung

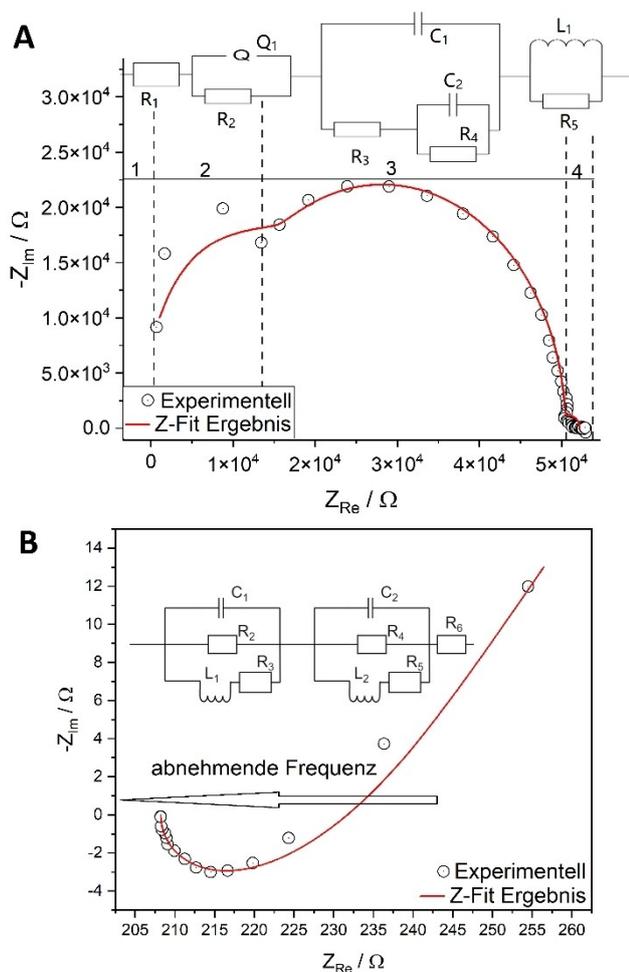


Abbildung 3. Nyquist-Diagramme auf Grundlage von operando p-EIS-Spektren von In_2O_3 , dargestellt zusammen mit Fits gemäß der entsprechenden Ersatzschaltbilder. A) Während der CO_2 -Gasbehandlung (2 Vol%; Gesamtfluss: 50 mL min^{-1}) bei 250°C mit den verschiedenen Bereichen im Nyquist-Plot und der entsprechenden Zuordnung im Ersatzschaltbild. Bereich 1: Volumenwiderstand der Elektrode; Bereich 2: Reorganisation der Leerstellen; Bereich 3: kapazitives Verhalten von nichtreduziertem In_2O_3 ; Bereich 4: Gasdiffusion in die In_2O_3 -Nanopartikel. B) Während der CO_2/H_2 -Behandlung (2 Vol% CO_2 , 4 Vol% H_2 ; Gesamtflussrate: 50 mL min^{-1}) bei 250°C . Die experimentellen Daten zeigen ein umgekehrtes Verhalten, wobei sich die Hochfrequenzpunkte auf der rechten Seite befinden. R: Widerstand, C: Kapazität, L: Induktivität, Q: nicht-ideale Kapazität. Die aus der Fit-Analyse resultierenden Werte sind in Tabelle S2 zusammengefasst.

mit einer bestimmten Gasphase diskutiert, beginnend mit dem Spektrum in Gegenwart von O_2 (siehe Abbildung S5).

Da es sich bei In_2O_3 um einen Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 3 eV handelt,^[30] ist aufgrund von Polarisierung eine Anhäufung von geladenem Oberflächensauerstoff zu erwarten.^[31] Die Polarisierung äußert sich in einem starken und vertikalen Anstieg der Impedanz im Nyquist-Plot, und sowohl der Imaginär- als auch der Realteil der Impedanz erreichen Werte im Megohm-Bereich (siehe Abbildung S5), was für eine sehr geringe bzw. fehlende Leitfähigkeit von In_2O_3 während der Sauerstoffbehandlung spricht. Das Spektrum, welches in der O_2 -Atmosphäre

erhalten wurde, kann daher als das Verhalten der reinen In_2O_3 -Nanopartikel aufgefasst werden und dient als Referenz für die Diskussion der bei den folgenden Gasbehandlungen beobachteten Veränderungen.

Was die Aufladung der Oberfläche betrifft, so wurde ein ähnliches Verhalten zuvor für CeO_2 bei Raumtemperatur beobachtet.^[32] Das Vorhandensein eines begrenzten Diffusionsbereichs resultiert aus der erschwerten Sauerstoffanreicherung auf der In_2O_3 -Oberfläche. Die an die Probe angelegte Spannung bewirkt aufgrund des nichtleitenden Charakters von In_2O_3 bei Raumtemperatur eine externe Polarisierung, und die Aktivierungsenergie von 137 kJ mol^{-1} aus dem temperaturabhängigen Leitfähigkeitsverhalten wird nicht durch eine einfache Polarisierung erreicht, sondern erfordert höhere Temperaturen.^[33]

Die größte Reduktion von In_2O_3 wurde während der Wasserstoffbehandlung beobachtet (siehe Abbildung S6). Der ausgeprägte Beitrag des induktiven Teils ($L = 2.03 \times 10^{-5} \text{ H}$ während der ersten H_2 -Behandlung), der im operando-p-EIS-Spektrum zu beobachten ist, wird auf die Perkolation von In_2O_3 -Nanopartikeln mit Wasserstoffspezies zurückgeführt,^[34] d.h. das Eindringen dieser Spezies in den Festkörper. Dies stimmt mit früheren IR- und DFT-Studien an In_2O_3 überein, die die Erhöhung der Leitfähigkeit durch Diffusion von interstitiellem Wasserstoff nachgewiesen haben.^[23–25] Dabei dringt Wasserstoff in den Bulk eines Nanopartikels ein und erzeugt eine induktive Reaktion im EIS-Spektrum, die für die Gasdiffusion im Bulk eines Materials typisch ist.^[34] Es wird vorgeschlagen, dass die Reduktion von In_2O_3 -Nanopartikel nach der Reaktion $\text{In}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{In}^0 + 3 \text{H}_2\text{O}$ abläuft. So zeigen die ersten beiden H_2 -Phasen zu Beginn des Nyquist-Plots ein rein resistives Verhalten, was auf die Bildung von metallischem Indium hinweist. In der dritten Phase ist dieses Verhalten weniger ausgeprägt, was aber auch mit unseren UV/Vis-Ergebnissen übereinstimmt (geringste Absorption bei 532 nm).

Es wurde spekuliert, dass die Zersetzung von H_2 in Protonen beim In_2O_3 durch einen homolytischen oder einen heterolytischen Spaltprozess erfolgt, wie von García-Melchor und López erörtert.^[35] In diesem Zusammenhang haben theoretische Studien gezeigt, dass beide Szenarien denkbar sind, aber stark vom Grad der Reduktion abhängen.^[13] Unter unseren Bedingungen ist aufgrund des hohen Reduktionsgrades des Indiumoxids eine heterolytische Dissoziation wahrscheinlicher.^[13] Zur Beschreibung des Spektrums in Abbildung S6 ist ein erheblicher Beitrag des Warburg-Elements erforderlich (siehe Tabelle S2), das für die Verteilung des Wasserstoffgases auf der Oberfläche spricht. Das Warburg-Element wird üblicherweise zur Beschreibung von Massentransportprozessen verwendet; daher führt die Kopplung mit induktiven Anteilen bewusst zur Beschreibung eines gasförmigen Beitrags zur Impedanzantwort.^[36]

Nach der Wasserstoffbehandlung wurde In_2O_3 CO_2 ausgesetzt und ein operando-p-EIS-Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 3A). Das in Abbildung 3A dargestellte Ersatzschaltbild ist in vier Teile unterteilt. Der erste Teil stellt den Volumenwiderstand der Elektrode (R_1) dar, der im Ohm-Bereich liegt (siehe Tabelle S2), was für eine verbesserte Leitfähigkeit im Vergleich zum unbehandelten

Material (mit R_1 -Werten im Megohm-Bereich) spricht; dennoch verbleiben aktive Leerstellen, die durch die H_2 -Phase induziert wurden, wie unsere Raman-Spektren unten zeigen. Im zweiten Teil findet eine Reorganisation der Leerstellen statt,^[37] der dritte Teil trägt hauptsächlich zum p-EIS-Spektrum bei und wird nichtreduzierten In_2O_3 zugeordnet, während bei niedrigen Frequenzen (L_1R_5 -Region) eine Gasdiffusion stattfindet, wie sie z. B. bei polykristallinem Zinnoxid beobachtet wird.^[38,39] Die Regionen werden auf Grundlage der Frequenzbereiche zugeordnet, in denen Impedanzdaten aufgezeichnet wurden, beginnend mit dem Hochfrequenzbereich und der Bulk-Impedanz, gefolgt von der internen elektronischen Struktur im Mittelfrequenzbereich und endend mit der Diffusionsreaktion in den Niederfrequenzbereichen.^[40]

Während der Reaktionsbedingungen (siehe Abbildung 3B) nimmt der Wasserstoffstrom, der in das Innere des In_2O_3 eindringt, das CO_2 -Gas mit, wie aus dem Induktivitätsbeitrag ($L = 1.03 \times 10^{-5}$ H) hervorgeht, der sich von dem für die erste H_2 -Behandlung erhaltenen Wert ($L = 2.03 \times 10^{-5}$ H) unterscheidet. Die Reaktion findet aufgrund der Perkolations des Gases im Bulk statt und nicht an der Oberfläche wie im Falle einer reinen CO_2 -Behandlung. In diesem Zusammenhang schlagen wir vor, dass die höhere Induktivität durch die Reaktion $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ und somit durch das Vorhandensein von CO, das auch in der Gasphase nachgewiesen wird, verursacht wird. Daher entsprechen die jeweiligen Teile der dreifachen Ersatzschaltbilder in Abbildung 3B der Wechselwirkung von In_2O_3 mit H_2 (rechter Teil des Schaltbilds) und CO_2 (linker Teil des Schaltbilds). Es ist zu beachten, dass das EIS-Spektrum wie bei der H_2 -Behandlung umgekehrt ist, was bedeutet, dass die Hochfrequenzpunkte im Bereich hoher imaginärer und realer Impedanzen liegen, was auf die Gasperkolation und die Induktion der Gasimpedanz zurückzuführen ist.^[34] Im Gegensatz zu reinem Wasserstoff gibt es zu Beginn des Spektrums kein reines Widerstandsverhalten, was darauf hindeutet, dass unter den Reaktionsbedingungen kein metallisches Indium gebildet wird. Dies wird durch unsere operando-UV/Vis-Ergebnisse bestätigt, die eine deutlich geringere Absorption im sichtbaren Bereich zeigen als unter H_2 -Atmosphäre.

Abbildung 4 zeigt quasi in situ-Raman-Spektren von In_2O_3 , die unter Argon bei $50^\circ C$ nach Behandlung mit O_2 , H_2 , H_2/CO_2 und CO_2 aufgenommen wurden. Die Banden bei 306 , 366 , 495 und 629 cm^{-1} können $\delta(InO_6)$ -, $\nu(InO_6)$ -, In–O–In- bzw. $\nu(InO_6)$ -Schwingungen von kubischem In_2O_3 zugeordnet werden, in Übereinstimmung mit der Literatur.^[16,41] Diese Banden werden mit zunehmender Anzahl von Defekten breiter (siehe H_2 und H_2/CO_2 -Behandlung, Abbildung 4), was mit früheren Studien übereinstimmt.^[42] Das Feature bei 595 cm^{-1} stammt ebenfalls von kubischem In_2O_3 und wird einer Schwingung mit E_g -Symmetrie zugeordnet.^[43] Diese zeigt unter Reaktionsbedingungen und in Gegenwart von H_2 eine Rotverschiebung als Folge der Defektbildung, was mit unserer früheren Ergebnissen übereinstimmt.^[16] Alle anderen Banden (415 , 531 und 559 cm^{-1}) hängen mit Sauerstoffdefekten zusammen, wie durch DFT bestätigt wurde.^[16] Insbesondere die Bande bei 306 cm^{-1}

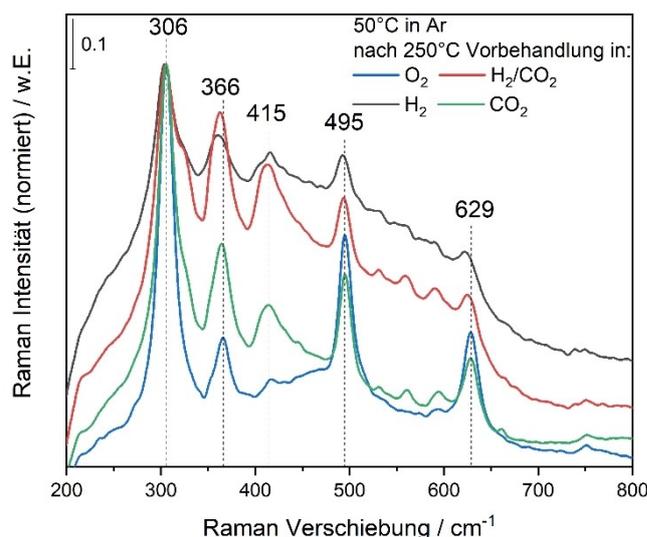


Abbildung 4. Quasi in situ-Raman-Spektren, aufgenommen in Argon bei $50^\circ C$ nach den angegebenen Gasexpositionen bei $250^\circ C$ und bei einem Gesamtdurchfluss von 100 $mL\ min^{-1}$. Die Spektren wurden auf die Bande mit der höchsten Intensität bei etwa 306 cm^{-1} normiert. Die Spektren wurden nacheinander in der Reihenfolge O_2 , H_2 , H_2/CO_2 und CO_2 aufgenommen. Die Probe wurde unter Argon auf $50^\circ C$ abgekühlt.

zeigt eine Schulter zu größeren Wellenzahlen, die durch Reduktion verursacht wird und auch in früheren Studien beobachtet wurde.^[21,42,44]

Der Vergleich der verschiedenen Gasphasen zeigt einen deutlich höheren Hintergrund für H_2 und Reaktionsbedingungen, der durch Fluoreszenz, Selbstabsorption des Lasers und eine erhöhte Reflektivität durch metallisches Indium verursacht wird (wie auch durch p-EIS nachgewiesen, siehe flache Linie für Z_{Re} zwischen 240 und 220 Ω in Abbildung S6). Eine genauere Betrachtung der nach der Exposition mit O_2 und CO_2 aufgezeichneten Spektren zeigt jedoch, dass die Bande bei 415 cm^{-1} bei O_2 weniger stark ausgeprägt ist, was darauf hindeutet, dass die Reoxidation durch CO_2 nicht so effizient ist wie durch Sauerstoff. Dieses Verhalten stimmt mit früheren Impedanzstudien überein,^[12] die zeigen, dass In_2O_3 am besten mit O_2 reoxidiert wird, gefolgt von H_2O und CO_2 . Bei den UV/Vis Messungen wurde ein solcher Unterschied aufgrund der geringeren Eindringtiefe nicht beobachtet, was bedeutet, dass die Oberfläche vollständig oxidiert ist, der Bulk jedoch nicht. Somit bleibt eine gewisse Anzahl von Defekten auch unter in Gegenwart von O_2 vorhanden.

Der obere Wellenzahlbereich der Raman-Spektren zeigt Banden bei 3647 und 3675 cm^{-1} (siehe Abbildung S12), die von verbrückenden Hydroxylgruppen^[44,45] stammen und unter Reaktionsbedingungen wieder auftauchen, nachdem sie in der reduzierenden Atmosphäre verbraucht wurden. Interessanterweise wird nach den Reaktionsbedingungen eine neue Bande bei 2867 cm^{-1} entdeckt, die der C–H-Streckschwingung einer formatähnlichen Spezies zugeordnet wird,^[44] was zeigt, dass unter den Reaktionsbedingungen ein stabiles Adsorbat gebildet wird, an dem Atome beider Reaktanten beteiligt sind. In diesem Zusammenhang ist

jedoch zu beachten, dass diese Beobachtung nicht auf das Vorhandensein eines Reaktionszwischenprodukts schließen lässt, da die entdeckte Bande auch von einer Beobachter-spezies herrühren kann. Zudem sei darauf hingewiesen, dass wir das Vorhandensein anderer Zwischenprodukte nicht ausschließen können. Möglicherweise können zukünftige operando-Raman-Experimente die Rolle von Formiat oder anderen Spezies klären; dies wird jedoch zurzeit durch den großen Hintergrund erschwert (siehe Einleitung).

Um zusätzliche Oberflächeninformationen zu erhalten, wurde Röntgen- und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS) eingesetzt (XPS-Daten und Diskussion siehe Hintergrundinformationen). Abbildung 5 zeigt die UP-Spektren von In_2O_3 unter Verwendung von He I-Strahlung nach Exposition gegenüber verschiedenen Gasatmosphären, analog zu den XP-Spektren. Alle UP-Spektren zeigen die typischen Valenzbandmerkmale bei 4,4, 6,1 und 8,7 eV.^[46,47] Für alle Gasatmosphären nehmen die Merkmale bei 5,7, 8,7 und 10,5 eV im Vergleich zum Spektrum nach O_2 -Exposition an Intensität zu, am deutlichsten jedoch bei CO_2 -Exposition und Reaktionsbedingungen. Frühere Studien haben vorgeschlagen, dass die Beiträge bei 5,7 und 10,5 eV durch modifizierte Valenzband-Zustände (VB), die der Adsorption von Molekülen unterliegen, bestimmt werden.^[46] In unserem Fall können im Prinzip Hydroxide und/oder kohlenstoffhaltige Adsorbate (z. B. Carbonate, Formate) zu den spektralen Veränderungen im Vergleich zum O_2 -Spektrum beitragen, aber das Vorhandensein von kohlenstoffhaltigen Adsorbaten scheint wahrscheinlicher zu sein,

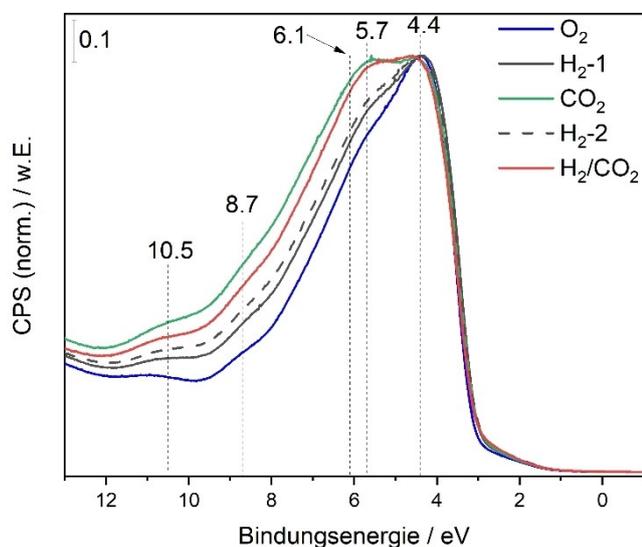


Abbildung 5. Quasi in situ aufgenommene Valenzband-Photoelektronenspektren nach Einwirkung der angegebenen Gasatmosphären bei 250°C und bei einer Gesamtdurchflussrate von 100 mL min^{-1} . Das blaue Spektrum wurde nach O_2 -Vorbehandlung (25%), das graue nach H_2 -Vorbehandlung (4%), das grüne nach CO_2 -Vorbehandlung (2%) und das rote nach H_2/CO_2 -Vorbehandlung (4%/2%) aufgenommen. Die Gasreihenfolge entspricht derjenigen der UV/Vis-Experimente in Abbildung 2 bis zur ersten Reaktionsphase, und die mit einem Bindestrich versehene Zahl gibt die Reihenfolge der Gasbehandlung an. Als Quelle wurde He I ($h\nu = 21.2\text{ eV}$) verwendet.

wenn man die erhöhte Intensität nach der Exposition mit CO_2 und der Reaktionsphase betrachtet. Dies wird auch durch die IR-Gasphasenmessungen unterstützt, die das Vorhandensein von wasserstoffhaltigen Adsorbaten auf der Oberfläche nach der H_2 -Behandlung zeigen (siehe Abbildung 2). In diesem Zusammenhang wurde in einer früheren NAP-UPS-Studie an In_2O_3 während der rWGS gezeigt, dass sowohl die Temperatur als auch das CO_2/H_2 -Verhältnis einen starken Einfluss auf den Valenzbereich haben,^[48] was sich in einer Linienverbreiterung widerspiegelt. Dies stimmt mit unseren Ergebnissen überein, dass die Oberfläche stark von der Gasumgebung beeinflusst wird, wobei ein höherer CO_2 -Gehalt zu größeren Veränderungen führt, was wiederum auf das Vorhandensein von kohlenstoffhaltigen Adsorbaten hinweist.

Fasst man die Ergebnisse der kombinierten Oberflächenanalyse durch Raman-, XP- und UP-Spektroskopie zusammen, so ergeben sich klare Hinweise auf Veränderungen der Oberflächenspezies, der Indiumzustände und der Anzahl der Sauerstofflücken beim Wechsel zwischen oxidativen, reduktiven und reaktiven Gasatmosphären. Der Zustand der Indium- und Trägeroberfläche nach der Einwirkung von Reaktionsbedingungen entspricht weitgehend dem Verhalten, das innerhalb der Grenzen oxidativer (CO_2) und reduktiver (H_2) Atmosphären erwartet wird, während insgesamt deutliche Veränderungen bei den adsorbierten Spezies (z. B. OH, Formiat) detektiert wurden, was dem beobachteten Verhalten nahe der Oberfläche bzw. im Bulk ähnelt (siehe Abbildung 2). Kombiniert man diese Ergebnisse mit den operando-UV/Vis- und Impedanz-Ergebnissen, so lässt sich der aktive Zustand des Katalysators als reduziert, d. h. sauerstoffdefekthaltiges (aber nicht metallisches) In_2O_3 spezifizieren, das von Reaktanten- und Produktgasen durchdrungen ist und Oberflächenspezies wie Hydroxide, Hydride und kohlenstoffhaltige Adsorbate aufweist. Obwohl die Redoxprozesse separat ablaufen können, bietet die gleichzeitige Anwesenheit von H_2 und CO_2 eindeutig Synergieeffekte für die CO_2 -Umwandlung. Unsere Ergebnisse unterstreichen insbesondere die Bedeutung der Dynamik zwischen Suboberfläche und Bulk für die Aktivität in reduzierbaren Oxidkatalysatoren, zusätzlich zu den Oberflächenprozessen.

Zusammenfassung

In dieser Studie konnten wir ein tieferes Verständnis des Mechanismus der rWGS über $\text{c-In}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren gewinnen, indem die operando-UV/Vis Spektroskopie und die (im Kontext der thermischen Katalyse) neu entwickelte operando-Impedanzspektroskopie sowie quasi in situ-Spektroskopien (Raman, XPS, UPS) angewandt wurden. Der neue mechanistische Einblick in die Funktionsweise von In_2O_3 wurde durch eine systematische Untersuchung der zugehörigen Reduktions- und Oxidationsprozesse und deren Vergleich mit den Reaktionsbedingungen unterstützt. Unsere Studie zeigt zum Beispiel, dass trotz Oberflächenreduktion die Diffusion von Sauerstofflückenstellen zu einer Bulkreduktion führt. Während reduzierte $\text{c-In}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel an

der Oberfläche durch CO₂ reoxidiert werden können, ist eine vollständige Bulk-Oxidation nur mit O₂ möglich. Dieses Verhalten ist unabhängig vom Reduktionsmittel (H₂ oder CO), wobei CO zu einer stärkeren In₂O₃-Reduktion führt.

Auf Grundlage der temperaturabhängigen UV/Vis-Analyse unter Reaktionsbedingungen wird die Oxidation durch CO₂ als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die rWGSR identifiziert, was durch operando-Impedanzspektren unterstützt wird, die eine Dominanz des Wasserstoffbeitrags zeigen. Die signifikante Entwicklung von CO und H₂O, auch nach separater Behandlung mit CO₂ oder H₂, steht in vollem Einklang mit Redox-Prozessen, aber da die Umsätze unter Reaktionsbedingungen etwas höher sind, wird vorgeschlagen, dass wasserstoffhaltige Oberflächenspezies (z.B. Hydroxide, Hydride) eine fördernde Wirkung auf die CO₂-Umsetzung haben und/oder wasserstoffhaltige Zwischenprodukte (z.B. COOH*) eine Rolle spielen könnten. Ein solches Verhalten würde mit Ergebnissen aus theoretischen Studien übereinstimmen, die die CO₂-Umwandlung mit frustrierten Lewis-Paaren in Verbindung bringen.^[14,15]

Die obige Analyse der (Sub)Oberflächen- und Bulk-Eigenschaften während der rWGSR zeigt, dass das gesamte In₂O₃-Nanopartikel an der Reaktion beteiligt ist, was nur durch den Einsatz zusätzlicher in situ/operando-Techniken zugänglich ist. Die Kombination unserer neuen experimentellen Erkenntnisse mit Ergebnissen aus der Theorie ermöglicht es uns, ein konsistentes mechanistisches Bild der rWGSR über c-In₂O₃ zu entwickeln. Unsere Ergebnisse sind von unmittelbarer Bedeutung für ein detailliertes Verständnis der CO₂-Hydrierung und anderer damit zusammenhängender katalytischer Prozesse über In₂O₃, dürften aber angesichts der wachsenden Bedeutung von Katalysatoren auf der Basis reduzierbarer Oxidmaterialien auch von allgemeinerer Bedeutung sein.

Danksagung

Wir danken Stefan Lauterbach und Hans-Joachim Kleebe für die TEM-Messungen, Martin Brodrecht für die Stickstoff-Adsorptions/Desorptions-Experimente, Kathrin Hofmann für die XRD-Analyse und Karl Kopp für die technische Unterstützung und hilfreiche Diskussionen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: CO₂-Aktivierung · In₂O₃ ·

Operando-Spektroskopie · Reaktionsmechanismus · Reverse Wasser-Gas-Shift

- [1] A. Tsoukalou, P. M. Abdala, D. Stoian, X. Huang, M.-G. Willinger, A. Fedorov, C. R. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13497–13505.
- [2] M. S. Frei, M. Capdevila-Cortada, R. García-Muelas, C. Mondelli, N. López, J. A. Stewart, D. Curulla Ferré, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* **2018**, *361*, 313–321.
- [3] J. Wang, G. Zhang, J. Zhu, X. Zhang, F. Ding, A. Zhang, X. Guo, C. Song, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1406–1423.
- [4] N. Rui, F. Zhang, K. Sun, Z. Liu, W. Xu, E. Stavitski, S. D. Senanayake, J. A. Rodriguez, C.-J. Liu, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11307–11317.
- [5] N. Rui, K. Sun, C. Shen, C. J. Liu, *J. CO₂ Util.* **2020**, *42*, 101313.
- [6] B. Qin, Z. Zhou, S. Li, P. Gao, *J. CO₂ Util.* **2021**, *49*, 101543.
- [7] P. Gao, S. Li, X. Bu, S. Dang, Z. Liu, H. Wang, L. Zhong, M. Qiu, C. Yang, J. Cai, et al., *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1019–1024.
- [8] J. Wang, C.-Y. Liu, T. P. Senftle, J. Zhu, G. Zhang, X. Guo, C. Song, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3264–3273.
- [9] W. Wang, Y. Zhang, Z. Wang, J. Yan, Q. Ge, C. Liu, *Catal. Today* **2016**, *259*, 402–408.
- [10] J.-I. Makiura, T. Higo, Y. Kurosawa, K. Murakami, S. Ogo, H. Tsuneki, Y. Hashimoto, Y. Sato, Y. Sekine, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2108–2113.
- [11] Q. Sun, J. Ye, C. Liu, Q. Ge, *Greenhouse Gase Sci. Technol.* **2014**, *4*, 140–144.
- [12] T. Bielz, H. Lorenz, P. Amann, B. Klötzer, S. Penner, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6622–6628.
- [13] B. Qin, S. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 3390–3399.
- [14] M. Ghossoub, S. Yadav, K. K. Ghuman, G. A. Ozin, C. V. Singh, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7109–7117.
- [15] K. K. Ghuman, T. E. Wood, L. B. Hoch, C. A. Mims, G. A. Ozin, C. V. Singh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 14623–14635.
- [16] M. Ziemba, L. Schumacher, C. Hess, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 3749–3754.
- [17] A. I. Serykh, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 21436–21440.
- [18] J. Y. Y. Loh, N. P. Kherani, *Molecules* **2019**, *24*, 3818.
- [19] J. Y. Y. Loh, Y. Ye, N. P. Kherani, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 2234–2242.
- [20] L. Wang, Y. Dong, T. Yan, Z. Hu, A. A. Jelle, D. M. Meira, P. N. Duchesne, J. Y. Y. Loh, C. Qiu, E. E. Storey, et al., *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2432.
- [21] T. Bielz, H. Lorenz, W. Jochum, R. Kaindl, F. Klauser, B. Klötzer, S. Penner, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9022–9029.
- [22] N. Siedl, P. Gügel, O. Diwald, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20722–20729.
- [23] Y. Qin, P. Weiser, K. Villalta, M. Stavola, W. B. Fowler, I. Biaggio, L. Boatner, *J. Appl. Phys.* **2018**, *123*, 161506.
- [24] S. Limpijumnong, P. Reunchan, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 193202.
- [25] W. Yin, K. Smithe, P. Weiser, M. Stavola, W. B. Fowler, L. Boatner, S. J. Pearton, D. C. Hays, S. G. Koch, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 075208.
- [26] Y. Qi, L. Song, S. Ouyang, X. Liang, S. Ning, Q. Zhang, J. Ye, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1903915.
- [27] W. J. Kim, D. Pradhan, Y. Sohn, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 10193.
- [28] A. Posada-Borbón, H. Grönbeck, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 16193–16202.
- [29] A. Posada-Borbón, H. Grönbeck, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 21698–21708.

- [30] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S.-H. Wei, C. Körber, A. Klein, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 167402.
- [31] V. Balasubramani, S. Chandraleka, T. S. Rao, R. Sasikumar, M. R. Kuppusamy, T. M. Sridhar, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 037572.
- [32] M. M. El-Nahass, A. M. Hassanien, A. A. Atta, E. M. A. Ahmed, A. A. Ward, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 1501–1507.
- [33] M. Radtke, C. Hess, *J. Mater. Eng. Perform.* **2022**, <https://doi.org/10.1007/s11665-022-06653-3>.
- [34] S. Cruz-Manzo, R. Chen, P. Rama, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **2012**, *9*, 051002.
- [35] M. García-Melchor, N. López, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10921–10926.
- [36] J. Huang, Y. Gao, J. Luo, S. Wang, C. Li, S. Chen, J. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 166503.
- [37] T.-M. Pan, Y.-S. Huang, J.-L. Her, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 12902.
- [38] M. Labeau, U. Schmatz, G. Delabouglise, J. Roman, M. Vallet-Regi, A. Gaskov, *Sens. Actuators B* **1995**, *26*, 49–52.
- [39] T. Yang, J. Liu, H. Finklea, S. Lee, W. K. Epting, R. Mahbub, T. Hsu, P. A. Salvador, H. W. Abernathy, G. A. Hackett, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 15445–15456.
- [40] J. Stankiewicz, M. P. Lozano, F. Villuendas, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 125306.
- [41] S. Elouali, L. G. Bloor, R. Binions, I. P. Parkin, C. J. Carmalt, J. A. Darr, *Langmuir* **2012**, *28*, 1879–1885.
- [42] F. Gu, C. Li, D. Han, Z. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 933–942.
- [43] C. Kranert, R. Schmidt-Grund, M. Grundmann, *Phys. Status Solidi RRL* **2014**, *8*, 554–559.
- [44] S. Sänze, C. Hess, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25603–25613.
- [45] A. N. Kharlanov, O. A. Turakulova, V. V. Lunin, *Kinet. Catal.* **2004**, *45*, 260–265.
- [46] V. Brinzari, G. Korotcenkov, M. Ivanov, V. Nehasil, V. Matolin, K. Mašek, M. Kamei, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 5585–5594.
- [47] V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Matolin, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *243*, 335–344.
- [48] N. B. Mhamane, S. Chetry, R. Ranjan, T. Raja, C. S. Gopinath, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 3521–3531.

Manuskript erhalten: 27. Juni 2022

Akzeptierte Fassung online: 14. Juli 2022

Endgültige Fassung online: 18. August 2022