

Selektivitätskontrolle in elektrokatalytischen Oxidationsreaktionen durch Ionische Flüssigkeiten

Tian Yang, Juntao Yang, Xin Deng, Evanie Franz, Lukas Fromm, Nicola Taccardi, Zhi Liu, Andreas Görling, Peter Wasserscheid, Olaf Brummel,* und Jörg Libuda*

Abstract: Der so genannte SCILL-Katalysator (englisch: solid catalyst with ionic liquid layer) beschreibt ein neues, äußerst erfolgreiches Konzept im Bereich der heterogenen Katalyse. Hierbei besteht die Grundidee darin, die Selektivität eines Katalysators durch die Beladung mit ionischen Flüssigkeiten drastisch zu erhöhen. In dieser Arbeit zeigen wir, dass das Konzept auf die Elektrokatalyse übertragbar ist und zur selektiven Umsetzung von organischen Verbindungen genutzt werden kann. Bei der hier untersuchten Elektrooxidation von 2,3-Butandiol können zwei Produkte entstehen. Das einfach oxidierte Acetoin und das zweifach oxidierte Diacetyl. Durch die Zugabe einer ionischen Flüssigkeit (1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat, [C₂C₁Im][OTf]) kann die Selektivität des Katalysators zu Gunsten der Acetoinbildung drastisch erhöht werden. Der zugrundeliegende Mechanismus wurde dabei spektroskopisch *in situ* untersucht: Die Adsorption des Anions der ionischen Flüssigkeit verhindert die Wasseraktivierung. Dies unterbindet den zweiten Oxidationsschritt vom Acetoin zum Diacetyl und erhöht damit die Selektivität. Unsere Studie zeigt das große Potential elektrochemischer SCILL-Katalysatoren für die selektive Umsetzung von organischen Verbindungen.

Eine der größten Herausforderungen im Bereich der Katalyse ist die Verbesserung der Selektivität.^[1] Die Selektivität eines katalytischen Prozesses beeinflusst die Materialeffizienz, die Energieeffizienz sowie die Kosten für die Aufreinigung und ist damit entscheidend für die wirtschaftliche Wettbewerbsfähigkeit. Im Feld der heterogenen Katalyse wurde kürzlich ein neues Konzept zur Verbesserung der Selektivität entwickelt, der so genannte SCILL-Katalysator (englisch: “solid catalyst with ionic liquid layer”).^[2] Dabei wird die Selektivität eines heterogenen Katalysators modifiziert, indem dieser mit einer ionischen Flüssigkeit (englisch: ionic liquid, IL) überzogen und der Reaktionsverlauf in eine gewünschte Richtung gelenkt wird. Die enorme chemische Vielfalt ionischer Flüssigkeiten, häufig einhergehend mit hoher thermischer und chemischer Stabilität,^[3] ermöglicht es, das katalytische System genau an spezifische Anwendungen anzupassen. Die kürzlich erfolgte Freigabe des ersten kommerziell erhältlichen SCILL-Katalysators in industriellem Maßstab durch die Clariant AG, ist ein Beispiel für die herausragende Erfolgsgeschichte des SCILL Konzepts.^[4]

In der heterogenen Katalyse werden SCILL-Katalysatoren für die selektive Umsetzung von organischen Verbindungen eingesetzt. Nun stellt sich die Frage, ob dieses Konzept auf elektrokatalytische Reaktionen übertragbar ist. Einige Arbeitsgruppen konnten bereits zeigen, dass ionische Flüssigkeiten einen aktivitätsfördernden Effekt bei der Umsetzung von kleinen Molekülen haben (z.B. bei der Reduktion des molekularen Sauerstoffs, ORR).^[5] Das größte Potential von SCILL-Systemen liegt jedoch in der Kontrolle der Selektivität in der Katalyse organischer Reaktionen bei milden Bedingungen. Dieses Potential war bis jetzt in der Elektrokatalyse unerforscht. Wir zeigen nun, dass die Selektivität von elektrokatalytischen Reaktionen durch die Zugabe einer ionischen Flüssigkeit kontrolliert werden kann und liefern das dazugehörige mechanistische Verständnis.

Dabei wurde die selektive Elektrooxidation des Dialkohols 2,3-Butandiol (Abbildung 1a) als Testreaktion genutzt. Diese kann zu zwei Produkten, dem einfach oxidierten Acetoin und dem zweifach oxidierten Diacetyl führen. Die selektive Oxidation von komplexen Alkoholen ist aus folgenden Gründen von höchster Relevanz: Erstens ermöglichen selektive Elektrooxidations- und Reduktionsreaktionen die Produktion von Feinchemikalien durch elektrische Energie aus erneuerbaren Quellen.^[6] Zweitens können sekundäre Alkohole als wiederaufladbare Elektrokräftstoffe verwendet werden, um erneuerbare Energie zu speichern.^[7] In dieser Arbeit zeigen wir, dass es möglich ist, durch die

[*] T. Yang, J. Yang, X. Deng, E. Franz, O. Brummel, J. Libuda
Lehrstuhl für katalytische Grenzflächenforschung
FAU Erlangen-Nürnberg (Deutschland)
E-mail: olaf.brummel@fau.de
joerg.libuda@fau.de

T. Yang, Z. Liu
School of Physical Science and Technology
Shanghai Tech University (China)

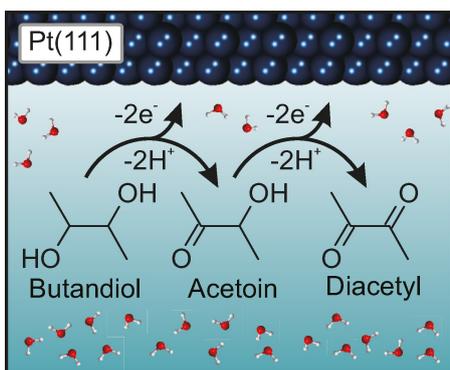
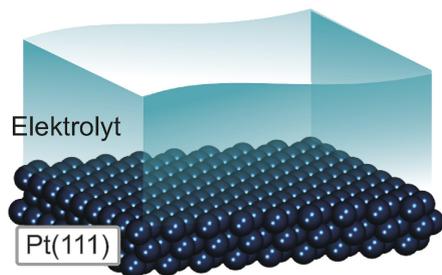
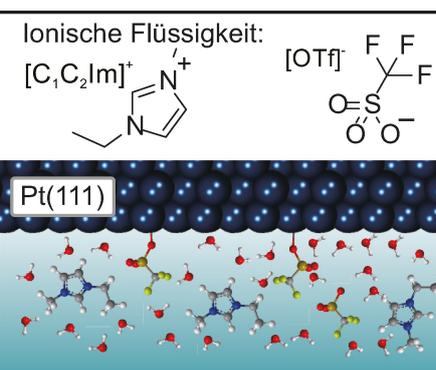
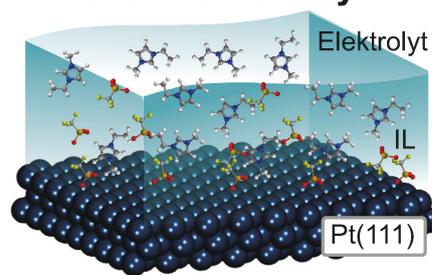
L. Fromm, A. Görling
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
FAU Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

N. Taccardi, P. Wasserscheid
Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik
FAU Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

P. Wasserscheid
Helmholtz-Institut Erlangen-Nürnberg for Renewable Energy
(Deutschland)

© 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.

a Modellelektrokatalysator

b SCILL-
Modellelektrokatalysator

Selektivitätsänderung

ionische Flüssigkeit

GE AE RE

IR-Strahl

Abbildung 1. In dieser Arbeit untersuchte Katalysatoren und Reaktionen. a) Die Pt(111)-Einkristallelektrode und die Oxidation von 2,3-Butandiol an Pt(111) in saurem Milieu. Zwei Produkte werden dabei gebildet: Acetoin, mit einer zum Keton oxidiert Alkoholgruppe und Diacetyl mit zwei oxidierten Alkoholgruppen. b) Modellsystem eines elektrochemischen SCILLs: Die ionische Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OTf}]$ wurde zum Elektrolyten hinzugegeben, adsorbiert auf der Pt(111) Oberfläche und modifiziert diese.

Zugabe einer ionischen Flüssigkeit zwischen zwei möglichen Reaktionsprodukten zu wechseln, und wir erklären detailliert den zugrundeliegenden Mechanismus.

Unsere Strategie wurde dabei von den Grundkonzepten durch Jess et al.^[2a] und den resultierenden Folgearbeiten anderer Arbeitsgruppen^[2b-f] inspiriert. Die ionische Flüssigkeit kann die Aktivität und Selektivität auf zwei Arten beeinflussen: Erstens kann die Löslichkeit der Edukte und Produkte in der ionischen Flüssigkeit deren Konzentration an den aktiven Zentren beeinflussen. Zweitens können spezifische Wechselwirkungen der Ionen mit der Katalysatoroberfläche die Selektivität beeinflussen. Dies geschieht durch elektronische Effekte oder indem aktive Zentren des Katalysators blockiert werden.^[2g,h] Auf diesen Überlegungen aufbauend, erstellen wir folgende Arbeitshypothese: Für die elektrokatalytische Oxidation von Alkoholen müssen OH Gruppen an der Elektrodenoberfläche gebildet werden. Wenn dies durch ionische Flüssigkeiten mit starker Wechselwirkung unterdrückt wird, führt dies auch zur entsprechenden Unterdrückung der Reaktion. Sind die blockierenden Effekte für zwei konkurrierende Reaktionen unterschiedlich, ändert sich damit die Selektivität. In dieser Arbeit wurde zur katalytischen Modifikation die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OTf}]$) genutzt und als Arbeitselektrode diente ein atomar definierter Pt(111)-Einkristall (Abbildung 1b). Wir wählten diese ionische Flüssigkeit, da das $[\text{OTf}]^-$ -Anion im relevanten Potentialbereich spezifisch auf

der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert.^[8] Des Weiteren ist die ionische Flüssigkeit unter den Anwendungsbedingungen thermisch^[9] und elektrochemisch stabil.^[3b] Butandiol wird in zwei Schritten oxidiert, wobei die beiden Schritte bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen stattfinden und sich die Adsorption vom $[\text{OTf}]^-$ -Anion zwischen diesen Potentialen ändert. Aus diesem Grund erwarten wir, dass die ionische Flüssigkeit einen starken Einfluss auf die Selektivität der Reaktion hat. Diese Arbeit beweist, dass dies in der Tat der Fall ist. Hierbei wurde die elektrochemische Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (EC-IRRAS) genutzt, die es erlaubt, sowohl die Selektivität der elektrokatalytischen Reaktion als auch die Ionenadsorption an der Elektroden-grenzfläche in situ zu verfolgen.

Im ersten Schritt wurde die Elektrooxidation von Butandiol in Abwesenheit der ionischen Flüssigkeit mittels EC-IRRAS untersucht (Abbildung 1a, Pt(111)-Elektrode, 0.2 M 2,3-Butandiol, wässrige Lösung, 0.1 M HClO_4 , pH 1). Die IR-Spektren des Edukts (2,3-Butandiol) und der zwei Reaktionsprodukte (Acetoin und Diacetyl) wurden durch einen Vergleich mit den entsprechenden IR-Spektren (gemessen in abgeschwächter Totalreflexion, englisch: attenuated total reflection, ATR) und mittels von über Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechneten Spektren ausgewertet. Eine detaillierte Zuordnung der Banden ist in den Hintergrundinformationen (Abschnitt 2) enthalten. Für die aktuelle Diskussion fokussieren wir uns ausschließlich auf vier Banden: Auf die $\delta(\text{CH}_3)$ -Bande ($1454\text{--}1458\text{ cm}^{-1}$), welche sowohl in

den Spektren des Butandiols als auch des Acetoinis vorkommt, auf die $\nu_{\text{as}}(\text{CC})\delta(\text{CH}_3)$ -Bande ($1357\text{--}1362\text{ cm}^{-1}$) und die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande ($1713\text{--}1715\text{ cm}^{-1}$), welche in den Spektren des Acetoinis und Diacetyls vorkommen und, als wichtigste Quelle, auf die $\nu(\text{CC})$ -Bande bei 1200 cm^{-1} , welche spezifisch für das einfach oxidierte Acetoin ist.

Wir untersuchten die elektrokatalytische Umsetzung von Butandiol zu Acetoin und Diacetyl mit in situ EC-IRRAS in dem Potentialbereich zwischen 0.05 und $1.1\text{ V}_{\text{RHE}}$. Durch die Aufnahme von IR-Spektren in p-Polarisation (siehe Hintergrundinformationen) und in s-Polarisation ist es uns mög-

lich, zwischen Spezies, die auf der Oberfläche adsorbiert sind und Spezies in Lösung zu unterscheiden. In Abbildung 2b zeigen wir die Spektren, die mit s-polarisiertem Licht gemessen wurden, und eine Quantifizierung der Spezies in Lösung erlauben.^[10] In den gezeigten Differenzspektren kennzeichnen positive Banden (nach oben zeigend) verbrauchte Spezies und negative Banden (nach unten zeigend) gebildete Spezies. Die positive Bande bei 1457 cm^{-1} , die sich bei Potentialen über $0.3\text{ V}_{\text{RHE}}$ bildet, zeigt den Verbrauch von Butandiol an. Bei 1713 cm^{-1} und 1359 cm^{-1} erscheinen Banden, die die Bildung von Acetoin

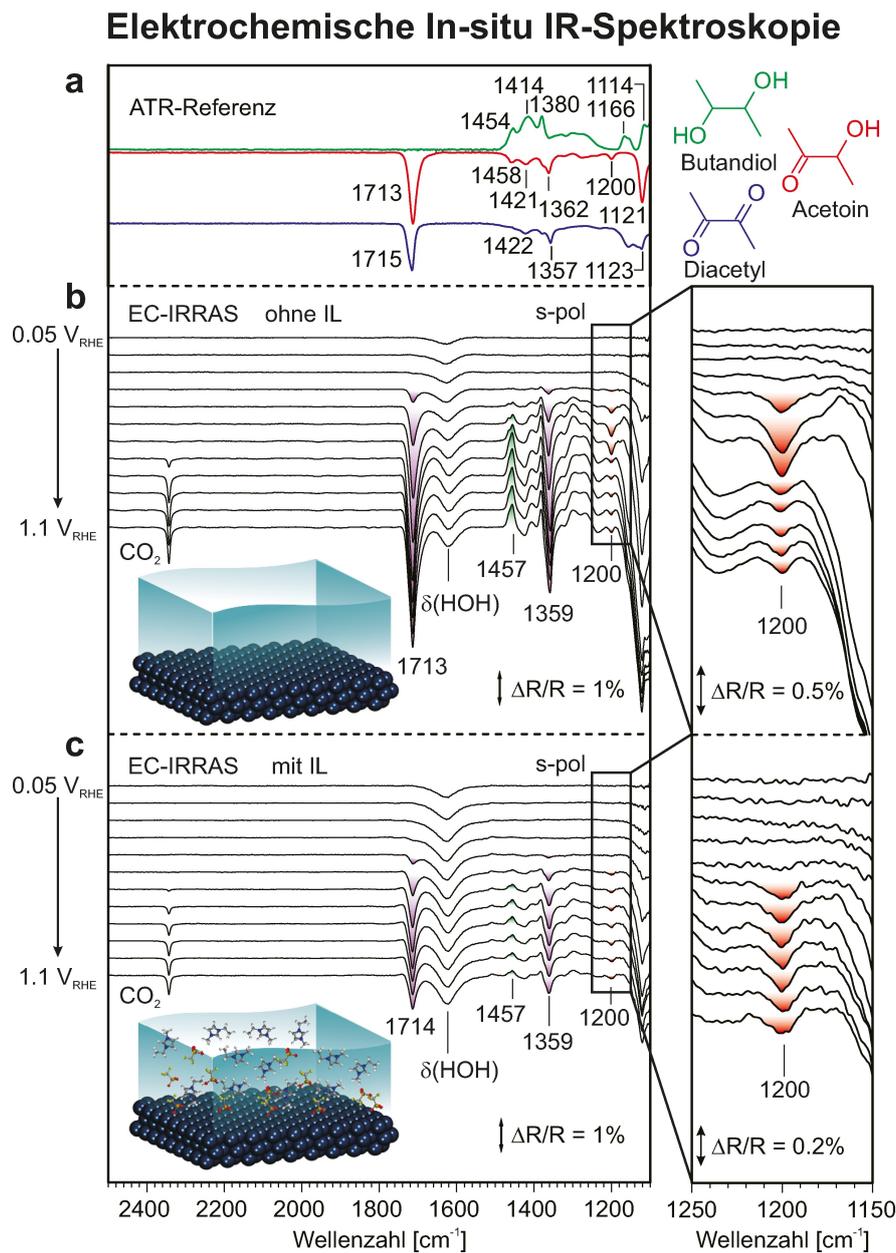


Abbildung 2. In situ IR Spektren. Diese wurden während der Elektrooxidation von 2,3-Butandiol mit und ohne ionischer Flüssigkeit aufgenommen. a) ATR IR Referenzspektren von 2,3-Butandiol, Acetoin und Diacetyl. b) In situ IR Spektren in Abwesenheit der ionischen Flüssigkeit [$\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}$][OTf] (1 mM). Die rot markierte Bande ist charakteristisch für das einfach oxidierte Produkt Acetoin (weitere Erläuterungen s. Text). Alle Spektren wurden mit s-polarisiertem Licht aufgenommen. Die Referenzspektren wurden bei $0.05\text{ V}_{\text{RHE}}$ gemessen.

und Diacetyl zeigen. Bei 1200 cm^{-1} befindet sich eine besonders wichtige Bande, die charakteristisch für das einfach oxidierte Acetoin ist. Die Intensität dieser Bande zeigt bei $0.6\text{ V}_{\text{RHE}}$ ein Maximum und nimmt bei höheren Potentialen wieder ab. Daraus schließen wir, dass sich zunächst Acetoin mit einer hohen Selektivität bildet und bei Potentialen über $0.6\text{ V}_{\text{RHE}}$ zu Diacetyl weiterreagiert. Das zeigt, dass die Selektivität bezüglich des Acetoin durch die Folgereaktion zu Diacetyl limitiert ist.

Eine weitere, schwache Bande bei 2343 cm^{-1} weist außerdem darauf hin, dass eine geringe Menge CO_2 als Nebenprodukt gebildet wird. Darüber hinaus konnten keine weiteren Nebenprodukte detektiert werden. Die IR Messungen in p-Polarisation zeigen, dass kein adsorbiertes CO_{ads} gebildet wird (siehe Hintergrundinformationen). Dies stimmt mit vorherigen Beobachtungen an sekundären Alkoholen überein^[7b,11] und ist sehr wichtig, da gebildetes CO_{ads} den Katalysator vergiften würde.^[12]

Im zweiten Schritt wurde die Reaktion unter identischen Bedingungen durchgeführt. Dieses Mal wurde aber eine kleine Menge der ionischen Flüssigkeit (0.001 M) hinzugegeben. Es ist anzumerken, dass $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OTf}]$ wasserlöslich und im untersuchten Potentialfenster stabil ist.^[3b] Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 2c dargestellt. Wir

beobachten, dass dieselben Banden, die in der Abwesenheit der ionischen Flüssigkeit gebildet wurden, auch hier sichtbar sind. Das deutet auf den Verbrauch von Butandiol und die Bildung von Acetoin und Diacetyl hin. Die Spektren unterscheiden sich jedoch drastisch in den Bandenintensitäten. Die Bandenintensitäten der Produkte (1714 cm^{-1} , 1359 cm^{-1}) sind kleiner, was auf eine reduzierte Aktivität des Katalysators hindeutet. Der deutlichste Unterschied ist im Verhalten der Acetoin-Bande bei 1200 cm^{-1} zu erkennen. Wir sehen, dass sich diese Bande bei 0.4 und $0.5\text{ V}_{\text{RHE}}$ bildet. Im deutlichen Gegensatz zu dem System ohne ionische Flüssigkeit, nimmt die Intensität jedoch ab $0.6\text{ V}_{\text{RHE}}$ nicht wieder ab. Qualitativ bedeutet dies, dass die Folgereaktion von Acetoin zu Diacetyl durch die ionische Flüssigkeit unterdrückt und dadurch die Selektivität zur Bildung von Acetoin erhöht wird. Um quantitative Informationen über die Selektivität zu erhalten, wurden die Konzentrationen von Butandiol, Acetoin und Diacetyl aus den IR Spektren, die mit s-polarisiertem Licht aufgenommen wurden (sensitiv gegenüber Spezies in Lösung, Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen), bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3a dargestellt. In beiden Fällen, mit und ohne ionische Flüssigkeit, beginnt die Reaktion zwischen 0.3 und $0.4\text{ V}_{\text{RHE}}$. Durch die Zugabe der ionischen Flüssigkeit verrin-

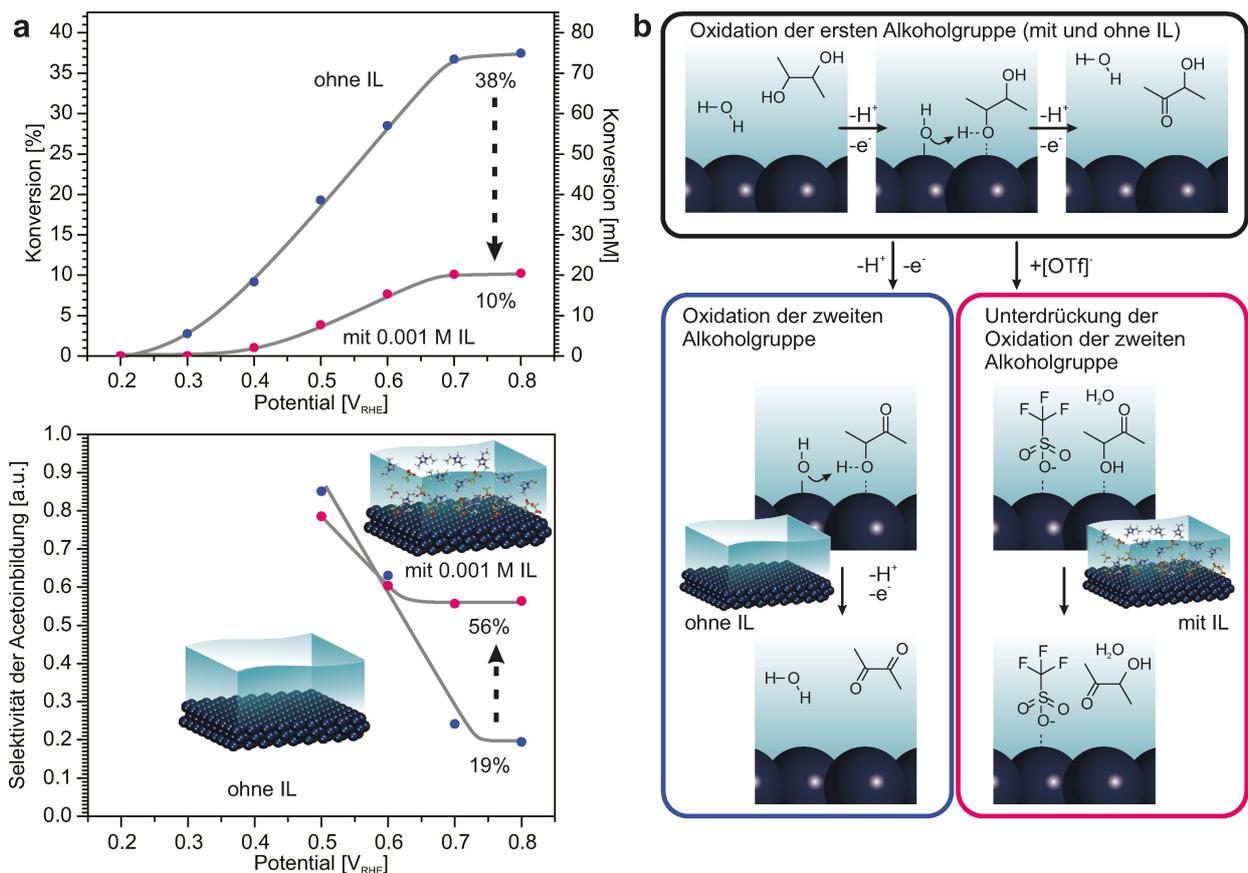


Abbildung 3. Effekt der ionischen Flüssigkeit auf die Aktivität und Selektivität und vorgeschlagener Mechanismus für die Selektivitätskontrolle. a) Konversion von 2,3-Butandiol an der Pt(111)-Elektrode und Selektivität von Acetoin als Funktion des Elektrodenpotentials in Abwesenheit und Anwesenheit der ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OTf}]$ (1 mM) (siehe auch Hintergrundinformationen). b) Vorgeschlagener Mechanismus der Selektivitätskontrolle des elektrochemischen SCILs zur selektiven Oxidation.

gert sich die Konversion von 38 % auf 10 %, was einer Verringerung der Aktivität entspricht. Dieser Effekt wird von einem dramatischen Anstieg der Selektivität von 19 % zu 56 % in Anwesenheit der ionischen Flüssigkeit begleitet. Wir weisen an dieser Stelle darauf hin, dass eine detaillierte kinetische Analyse der vorliegenden Daten dadurch erschwert wird, dass sich Umsatz und Reaktionsgeschwindigkeit gleichzeitig ändern. Idealerweise sollte die anfängliche Selektivität bei jedem Elektrodenpotential erfasst werden. Dies war jedoch aufgrund der Nachweisgrenze der angewandten experimentellen Methode nicht möglich. Die Tatsache, dass die beiden Teilreaktionen unterschiedliche Anfangspotentiale zeigen, legt jedoch nahe, dass eine echte Selektivitätskontrolle durch die ionische Flüssigkeit möglich ist.

Dieser Effekt ist sehr ähnlich zu dem, der bei SCILL-Systemen in der heterogenen Katalyse beobachtbar ist.^[2d] Hier nimmt die Aktivität häufig ab, wobei die Abnahme mit einer verbesserten Selektivität einher geht. Für einen technischen Prozess überwiegt der Vorteil der Zunahme der Selektivität deutlich die Nachteile des Aktivitätsverlustes.

Um unsere Arbeitshypothese zum Mechanismus der Selektivitätskontrolle zu beweisen, wurde die potentialabhängige Adsorption der ionischen Flüssigkeit mit in situ EC-IRRAS bei den gleichen Bedingungen untersucht (siehe Hintergrundinformationen). Die IR-Daten zeigen, dass das [OTf]⁻-Anion innerhalb des untersuchten Potentialbereichs auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert. Dabei steigt mit höheren Potentialen die Oberflächenbedeckung. Die Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen unserer vorherigen Arbeit überein, in welcher wir zeigten, dass das [OTf]⁻-Ion über die SO₃-Gruppe auf Pt(111) bindet. Die gekippte Geometrie des Ions unterdrückt dabei teilweise die Bildung von OH-Spezies auf der Elektrodenoberfläche.^[8]

Diese Beobachtung erklärt den Effekt der ionischen Flüssigkeit: Die Koadsorption von OH auf der Elektrodenoberfläche wird benötigt, um die Alkoholfunktion zu oxidieren (siehe Abbildung 3b).^[13] Durch eine Erhöhung des Potentials erhöht sich die Bedeckung des [OTf]⁻-Anions. Dadurch reduziert sich die Oberflächenkonzentration von OH und die Aktivität für die Acetoinbildung nimmt ab.

Für die Oxidation von Acetoin zu Diacetyl verstärkt sich dieser Effekt noch weiter, da diese Reaktion eine zweite OH Gruppe benötigt und bei höheren Potentialen stattfindet, bei denen eine höhere [OTf]⁻-Bedeckung vorliegt. Dadurch wird die Bildung von Diacetyl sehr effektiv unterdrückt und die Selektivität bezüglich der Acetoinbildung erhöht sich.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass es durch die Zugabe ionischer Flüssigkeit möglich ist, die Selektivität der elektrokatalytischen Umwandlung von organischen Verbindungen zu kontrollieren. Bei der selektiven Oxidation von 2,3-Butandiol mittels einer Pt(111)-Elektrode kann der Katalysator durch [C₂C₁Im][OTf] modifiziert werden und damit wechselt das gebildete Produkt von Diacetyl zu Acetoin. Wir zeigen, dass der Effekt durch die Adsorption des [OTf]⁻-Anions auf der Elektrodenoberfläche verursacht wird, die im relevanten Potentialbereich stattfindet. Das [OTf]⁻-Anion unterdrückt die Bildung der OH-Oberflä-

chenspezies und die daraus resultierende Umwandlung von Acetoin zu Diacetyl. Dadurch wird die Selektivität zum einfach oxidierten Produkt Acetoin drastisch erhöht. Unsere Ergebnisse demonstrieren eindrücklich das Potential des elektrochemischen SCILLs für die selektive Elektrooxidation. Daraus ergibt sich ein Leitprinzip für Folgeentwicklungen: Durch Nutzung der enormen chemischen Vielfalt ionischer Flüssigkeiten kann die Wechselwirkungsstärke der ionischen Flüssigkeit mit der Elektrode so angepasst werden, dass der Grad der Wasseraktivierung im relevanten Reaktionsfenster optimiert wird. Wir sind überzeugt, dass dieses Konzept neue Möglichkeiten eröffnet, selektive Elektrokatalysatoren für die Energieumwandlung und die chemische Produktion maßzuschneidern. Für zukünftige Anwendungen wird es notwendig sein, dieses Konzept mit realen Katalysatormaterialien zu testen. Hierbei liegt ein besonderer Fokus auf Tests der Langzeitstabilität der ionischen Flüssigkeit und des Elektrodenmaterials.

Danksagung

Die Autoren danken für die finanziellen Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) durch den Sonderforschungsbereich SFB 1452 – Catalysis at Liquid Interfaces (project 431791331) und durch die DFG durch die Projekte 322419553 und 453560721. Die Autoren danken für zusätzliche finanzielle Unterstützung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, Project Combined Infrared and X-Ray Analytics of Energy Materials, CIXenergy 05K19WE1) und durch das bayerische Staatsministerium für Wirtschaft, Landesentwicklung und Energie. Wir bedanken und für die Unterstützung durch das China Scholarship Council (CSC) während der Aufenthalte von T.Y. und J.Y. an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. 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: Elektrochemie · Grenzflächen · Ionische Flüssigkeiten · Reaktionsmechanismen · Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer

[1] H. Mistry, A. S. Varela, S. Kühl, P. Strasser, B. R. Cuenya, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16009.

[2] a) A. Jess, C. Kern, W. Korth, *Oil Gas-European Magazine* **2012**, *38*, 38–45; b) U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess,

- Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 985–994; c) J. D. Scholten, B. C. Leal, J. Dupont, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 184–200; d) H.-P. Steinrück, P. Wasserscheid, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 380–397; e) J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, *Chem. Commun.* **2008**, 4058–4060; f) J. Arras, E. Paki, C. Roth, J. Radnik, M. Lucas, P. Claus, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10520–10526; g) M. Sobota, M. Happel, M. Amende, N. Paape, P. Wasserscheid, M. Laurin, J. Libuda, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2617–2621; h) M. Babucci, A. S. Hoffman, L. M. Debeve, S. F. Kurtoglu, S. R. Bare, B. C. Gates, A. Uzun, *J. Catal.* **2020**, *387*, 186–195.
- [3] a) C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954–964; b) M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- [4] N. Szesni, A. Hagemeyer, F. Grossmann, R. Fischer, M. Urbancic, C. Lugmair, M. Sun, H. C. Hou, D. M. Lowe, WO 2013/057244A1, **2013**.
- [5] a) J. Snyder, K. Livi, J. Erlebacher, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5494–5501; b) J. Snyder, T. Fujita, M. Chen, J. Erlebacher, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 904–907; c) G. R. Zhang, B. J. M. Etzold, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2010977; d) S. Favero, I. E. L. Stephens, M. M. Titirici, *Adv. Energy Sustainability Res.* **2021**, *2*, 2000062.
- [6] C. Dai, L. Sun, H. Liao, B. Khezri, R. D. Webster, A. C. Fisher, Z. J. Xu, *J. Catal.* **2017**, *356*, 14–21.
- [7] a) G. Sievi, D. Geburtig, T. Skeledzic, A. Bösmann, P. Preuster, O. Brummel, F. Waidhas, M. Montero, P. Khanipour, I. Katsounaros, J. Libuda, K. Mayrhofer, P. Wasserscheid, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2305–2314; b) F. Waidhas, S. Haschke, P. Khanipour, L. Fromm, A. Görling, J. Bachmann, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, O. Brummel, J. Libuda, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6831–6842.
- [8] O. Brummel, F. Faisal, T. Bauer, K. Pohako-Esko, P. Wasserscheid, J. Libuda, *Electrochim. Acta* **2016**, *188*, 825–836.
- [9] A. V. Orchillés, P. J. Miguel, E. Vercher, A. Martínez-Andreu, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1669–1674.
- [10] T. Iwasita, F. C. Nart, *Prog. Surf. Sci.* **1997**, *55*, 271–340.
- [11] S.-G. Sun, Y. Lin, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 693–700.
- [12] R. Gisbert, G. García, M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2443–2449.
- [13] L. D. Burke, W. A. O’Leary, *Proc. R. Ir. Acad. Sect. B* **1989**, *89*, 389–398.

Manuskript erhalten: 23. Februar 2022

Akzeptierte Fassung online: 20. April 2022

Endgültige Fassung online: 24. Mai 2022