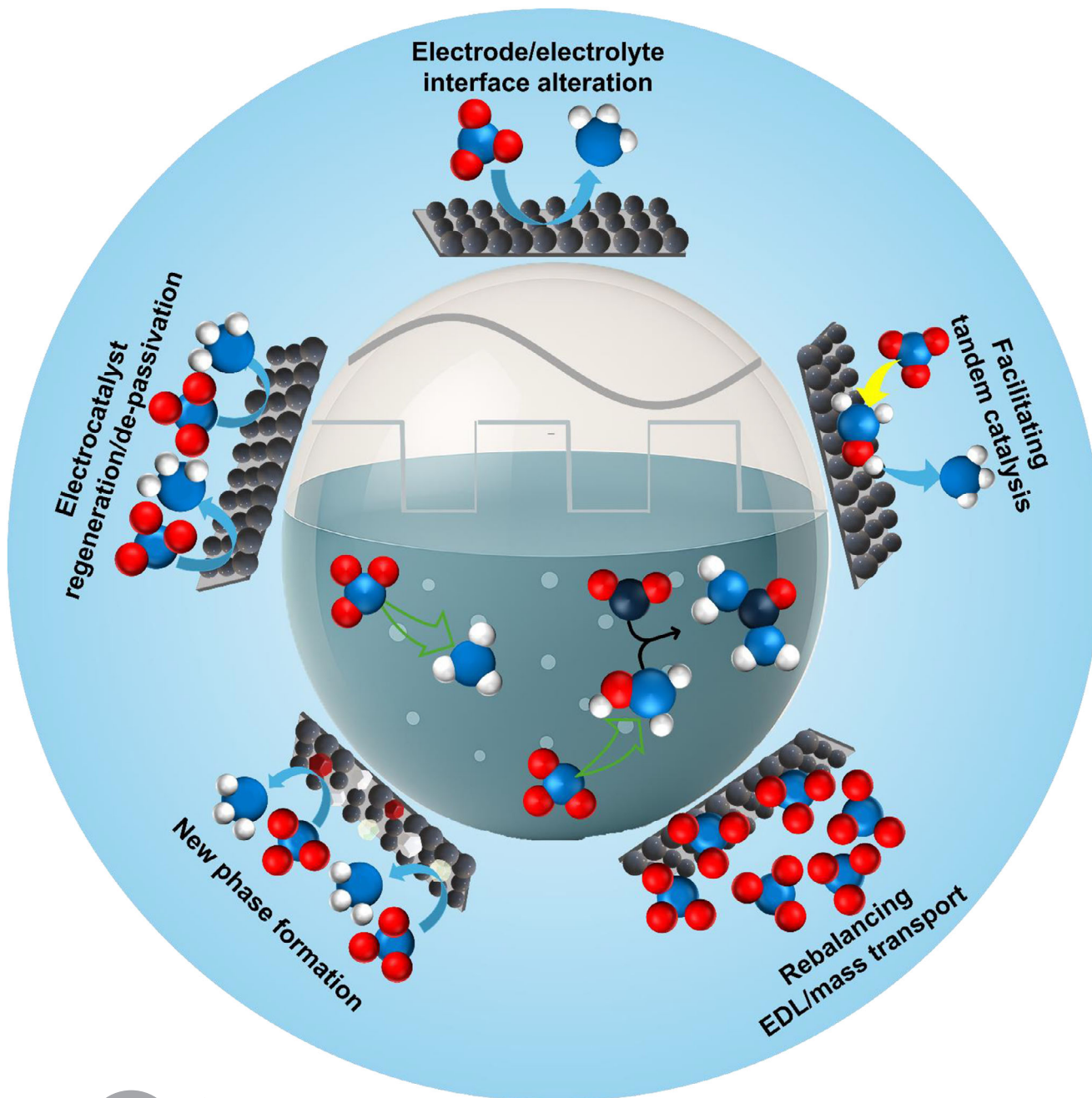


Stickstoffaktivierung

**Aktivierung reduktiver Stickstoffspezies durch gepulste Elektrolyse:
Aktuelle Fortschritte und Zukunftsaussichten**

Kiarash Torabi, Rongji Liu, David Leander Troglauer, Christean Nickel, Guillermo Corea, Tiansheng Bai, Deping Li,* Lijie Ci, Bahareh Feizi Mohazzab,* und Dandan Gao*



Zusammenfassung: Die elektrochemische Reduktion von Stickstoffverbindungen bietet einen nachhaltigen Ansatz zur Minderung der Stickstoffbelastung der Umwelt und ermöglicht gleichzeitig die Herstellung wertvoller Chemikalien wie Ammoniak, Hydroxylamin und C–N-gekoppelter organischer Stickstoffverbindungen. Die praktische Umsetzung herkömmlicher potentiostatischer Verfahren wird jedoch durch eine geringe Produktselektivität und die konkurrierende Wasserstoffentwicklung behindert. Die gepulste Elektrolyse hat sich als transformative Strategie erwiesen, um diese Herausforderungen zu bewältigen, indem sie die Dynamik der Katalysatoroberfläche mit lokalen mikroumweltbedingten Veränderungen und der Reaktionskinetik synchronisiert. Diese Mini-Übersicht beleuchtet die jüngsten Fortschritte in der gepulsten Elektrolyse zur Reduktion von Stickstoffverbindungen, mit besonderem Fokus darauf, wie dynamische Potenziale das Verhalten von Elektrokatalysatoren und die Reaktionsumgebung beeinflussen. Wichtige mechanistische Erkenntnisse und innovative Forschungsergebnisse werden diskutiert, gefolgt von einem Ausblick auf etablierte Systeme und zukünftige Entwicklungen hin zu einer skalierbaren und energieeffizienten Stickstoffaktivierung.

1. Einleitung

Der Stickstoffkreislauf ist ein Eckpfeiler globaler Ökosysteme und menschlicher Industrien, doch sein Missmanagement führt zu eskalierenden ökologischen und gesellschaftlichen Herausforderungen.^[1–3] Insbesondere der übermäßige Abfluss von Nitrat (NO_3^-) und Nitrit (NO_2^-) aus landwirtschaftlichen und industriellen Abwässern hat zu Eutrophierung und giftigen Algenblüten geführt.^[4,5] Darüber hinaus trägt die Emission von Lachgas (N_2O), einem Nebenprodukt der industriellen Stickstofffixierung, erheblich zum Klimawandel bei, da es ein etwa 300-mal höheres Treibhauspotenzial als CO_2 besitzt.^[6,7] Gleichzeitig sind stickstoffreiche Verbindungen wie Hydroxylamin (NH_2OH),^[8,9] Ammoniak

(NH_3)^[10,11] und Harnstoff ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)^[12,13] für Düngemittel, Energiespeicherung und Industriechemikalien unverzichtbar.

In diesem Zusammenhang hat sich die elektrochemische Reduktion von Stickstoffspezies als vielversprechende Strategie zur Wiederherstellung des gestörten Stickstoffkreislaufs durch die „Umwandlung von Abfall in Wertstoffe“ unter Umgebungsbedingungen herausgestellt,^[14] insbesondere wenn sie durch erneuerbare „grüne“ Stromquellen angetrieben wird. Dieser Ansatz bietet einen nachhaltigen Weg zur Umwandlung stickstoffbasierter Schadstoffe in wertschöpfende Produkte. In Verbindung mit der Reduktion geeigneter Kohlenstoffquellen (z. B. CO_2 , CO, Ketone oder Ketosäuren) ermöglicht er darüber hinaus die Bildung von C–N-Bindungen und erweitert so das Spektrum der produzierten wertvollen Chemikalien wie Amide, Amine, Aminosäuren und Oxime.^[5,15–18]

Trotz bemerkenswerter Fortschritte in den letzten Jahren wird die konventionelle Reduktion von Stickstoffspezies typischerweise unter potentiostatischen Bedingungen (konstantes Potential) durchgeführt, was erhebliche Herausforderungen hinsichtlich der Katalysatorstabilität und Produktselektivität mit sich bringt.^[4] Beispielsweise kann ein längerer kathodischer Betrieb in alkalischen oder sauren Elektrolyten zur Degradation der Elektrode, zur Agglomeration von Komponenten und zur Auflösung von Elementen führen, was letztlich die Lebensdauer des Katalysators verkürzt.^[19,20] Darüber hinaus führen die komplexen, protonengekoppelten Mehrfach-Elektronentransferpfade häufig zur Bildung mehrerer N-haltiger Zwischenprodukte und eines Produktgemischs, wodurch die Selektivität (SE) eingeschränkt wird.^[21] Diese Herausforderungen werden zusätzlich durch die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) verschärft, die in wässrigen Medien mit der Reduktion von Stickstoffspezies konkurriert – insbesondere bei negativeren Potentialen – und zu einer verringerten Faraday-Effizienz (FE) sowie einer reduzierten Ausbeute (YR) führt.^[22] Insgesamt ergeben sich diese Einschränkungen aus statischen elektrochemischen Bedingungen, die weder die Katalysatorentwicklung dynamisch modulieren noch die Reaktionspfade gezielt steuern können, was den dringenden Bedarf an fortschrittlichen ingenieurtechnischen Strategien unterstreicht.

Zu diesem Zweck bietet die gepulste Elektrolyse – eine Technik, bei der Spannung oder Strom periodisch variiert wird – eine transformative Synergie zwischen Katalysatorentwicklung und elektrochemischem Engineering.^[23] Durch die zyklische Modulation des angelegten Potentials kann der gepulste Betrieb die Lebensdauer des Katalysators verlängern, indem er die Katalysatoroberflächen dynamisch umstrukturiert, konkurrierende Reaktionen wie die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) unterdrückt und die Kinetik der Adsorption bzw. Desorption von Zwischenprodukten verbessert.^[24] Darüber hinaus steht die gepulste Elektrolyse im Einklang mit den Prinzipien der Kreislaufwirtschaft, da sie eine energieeffiziente Integration mit erneuerbaren Energiequellen ermöglicht.^[25] Dennoch fehlt derzeit eine umfassende Zusammenfassung der elektrokatalytischen Mechanismen, die der gepulsten Polarisierung im aufstrebenden Forschungsfeld der reduktiven Aktivierung von Stickstoffspezies zugrunde liegen.

[*] K. Torabi, Dr. R. Liu, D. L. Troglauer, C. Nickel, G. Corea, Dr. B. F. Mohazzab, Dr. D. Gao
Department of Chemistry, Johannes Gutenberg University Mainz,
Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz, Germany
E-mail: bahareh.feizimohazzab@uni-mainz.de
dandan.gao@uni-mainz.de

T. Bai, Prof. Dr. D. Li, Prof. Dr. L. Ci
State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, School of
Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology
(Shenzhen), Shenzhen 518055, People's Republic of China
E-mail: lideping@hit.edu.cn

© 2025 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.

Diese Mini-Übersicht untersucht, wie die gepulste Elektrolyse als entscheidende Schnittstelle zwischen grundlegender Katalysatormodulation, der Reaktionsmikroumgebung und der Elektrochemie fungiert, wodurch skalierbare und nachhaltige Ansätze zur Steuerung des Stickstoffkreislaufs ermöglicht werden. Zunächst geben wir einen prägnanten Überblick über die Grundprinzipien der gepulsten Elektrolyse bei der Reduktion von Stickstoffspezies. Zweitens erörtern wir wegweisende Studien, die mechanistische Einblicke liefern, gefolgt von Strategien zur C–N-Bindungsbildung. Abschließend heben wir aufkommende Forschungsrichtungen hervor, die aus Sicht der Autoren erhebliches Potenzial bergen, um sowohl das Grundverständnis als auch die anwendungsorientierte Entwicklung in diesem sich rasch

2. Grundlagen der gepulsten Elektrolyse zur Weiterentwicklung der Reduktion von Stickstoffspezies

Die Strategie der gepulsten Elektrolyse besitzt das Potenzial, die elektrochemische Leistung zu regulieren, was eine Optimierung und Feinabstimmung der Pulsparameter (Abbildung 1a) erfordert, die in zwei Hauptkategorien unterteilt werden: zeit- und potenzialabhängige Parameter.^[23,25] Konkret umfassen zeitabhängige Faktoren die Pulsperiode, die Frequenz und das Tastverhältnis (Duty Cycle), welche die Verweilzeit in jedem Zustand, den Massentransport und die Lebensdauer von Zwischenprodukten sowie das Gleichge-

wicht zwischen Umsatz und Relaxation, bestimmen.^[26–28] Potenzialabhängige Faktoren umfassen die Amplitude, die Pulsform (z. B. Rechteck, Dreieck, Sägezahn, Sinus, Abbildung 1a) und die Richtung.^[29,30] Die Amplitude – also die Potenzialdifferenz zwischen anodischer und kathodischer Phase – bestimmt die antreibende Kraft für den Elektronentransfer, während Pulsform und Richtung festlegen, wie Potenzialänderungen das Verhalten von Adsorbaten und die Dynamik an der Grenzfläche modulieren.

Im Allgemeinen steigert die gepulste Elektrolyse die Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität und senkt gleichzeitig vorteilhaft den Energieverbrauch.^[23,31,32] Dieser Abschnitt konzentriert sich auf die Grundlagen der gepulsten Elektrolyse zur Förderung der Reduktion von Stickstoffspezies, mit besonderem Fokus auf die Modulation des Elektrokatalysators (Abbildung 1b) sowie auf die Regulierung der Reaktionsmikroumgebung durch räumliche Verteilung und zeitliche Trennung (Abbildungen 1c,d). In dieser Übersicht beziehen sich die Begriffe „anodisches Potenzial“ und „kathodisches Potenzial“ ausschließlich auf die jeweils positiveren bzw. negativeren Spannungen im Profil der gepulsten Elektrolyse, ohne notwendigerweise einen spezifischen Oxidations- oder Reduktionsprozess anzuzeigen.

Elektrokatalysatormodulation (Abbildung 1b): Gepulste Potentiale ermöglichen eine dynamische Rekonfiguration der Katalysatoroberfläche, wodurch frische aktive Zentren freigelegt oder instabile Oxidationszustände unter stationären Bedingungen stabilisiert werden können. Während der Kathodenphase adsorbieren Reaktionsintermediate auf



Kiarash Torabi hat einen Master-Abschluss in Materialwissenschaften und Ingenieurwesen. Seine Forschung konzentriert sich auf die atomare Untersuchung von Nanomaterialoberflächen mit dem Ziel, deren strukturelle und chemische Eigenschaften sowie ihre Rolle in katalytischen Prozessen aufzuklären. Durch die Weiterentwicklung der Oberflächenwissenschaft trägt seine Arbeit zur Entwicklung innovativer und nachhaltiger Lösungen in den Material- und Energietechnologien bei.



Bahareh Feizi Mohazzab ist derzeit Postdoktorandin an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, gefördert durch die Alexander von Humboldt-Stiftung. Ihre aktuelle Forschung im Gao-Labor konzentriert sich auf die Biomasseverwertung und nachhaltige Energieumwandlung. Sie widmet sich der Weiterentwicklung effizienter Technologien für nachhaltige Chemie- und Energiesysteme, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf der Reduzierung des globalen CO₂-Fußabdrucks liegt.



Deping Li ist derzeit außerordentlicher Professor an der Fakultät für Materialwissenschaft und Werkstofftechnik des Harbin Institute of Technology (HIT) in Shenzhen, China. Er promovierte 2019 an der Shandong University im Fach Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Seine aktuelle Forschung konzentriert sich auf Sekundärbatterien mit hoher Energiedichte, darunter Festkörperbatterien und Lithium-Luft-Batterien, und weist über 4400 Zitate sowie einen h-Index von 39 auf.



Dandan Gao ist unabhängige Forschungsgruppenleiterin und Walter-Benjamin-Stipendiatin (gefördert durch die DFG) am Fachbereich Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz. Sie erwarb ihren Master of Science in Metallwerkstofftechnik an der Shandong University in China und promovierte 2021 unter der Betreuung von Prof. Dr. Carsten Streb an der Universität Ulm. Ihre aktuelle Forschung konzentriert sich auf funktionelle Materialsysteme für nachhaltige Chemie sowie auf die Aufklärung von Reaktionsmechanismen auf atomarer und molekularer Ebene.

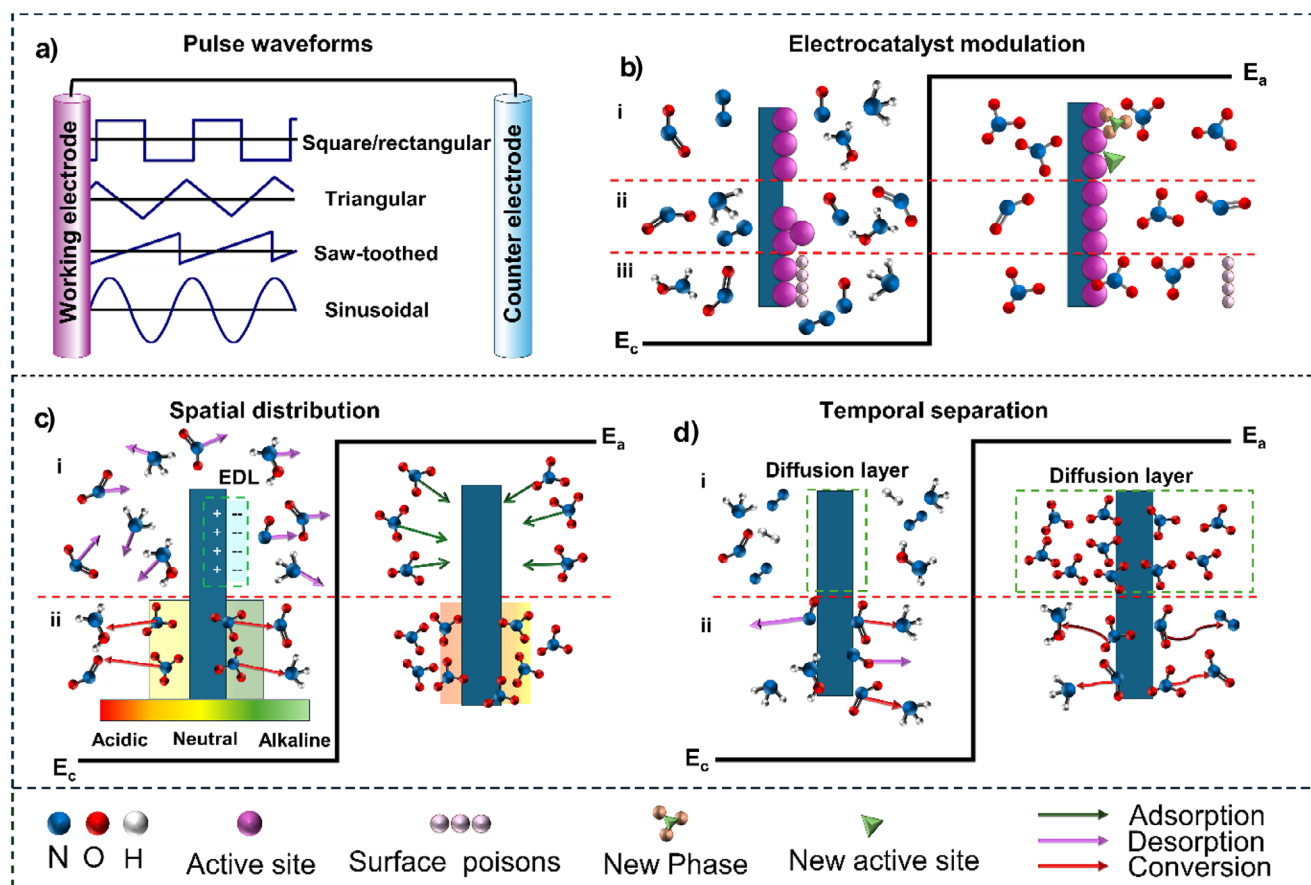


Abbildung 1. Schematische Darstellung von (a) verschiedenen Impulsformen, (b) Elektrokatalysatormodulation, (c) räumlicher Verteilung und (d) zeitlicher Trennung.

der Oberfläche, wohingegen anodische Pulse (i) neue Phasen bzw. aktive Zentren generieren, (ii) bestehende aktive Zentren regenerieren und (iii) oberflächengebundene Inhibitoren oder akkumulierte unerwünschte Zwischenprodukte entfernen, wodurch eine Depassivierung erreicht wird. Dies fördert die Adsorption von Stickstoffspezies-Reaktanten im nachfolgenden kathodischen Zyklus.^[33,34]

Räumliche Verteilung (Abbildung 1c): (i) Die Modulation der elektrischen Doppelschicht (EDL) spielt eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung der lokalen Konzentration von Stickstoffspezies und Protonen für die Hydrierung in unmittelbarer Nähe zur Elektrodenoberfläche. Die Anwendung von Aus-/Ruhezeiten kann zur Entladung der EDL führen,^[23,35] während ein anodisches Potential die verbleibende Ladung in der EDL nutzt, um die partielle Reduktion adsorbierter N-haltiger Zwischenprodukte voranzutreiben und gleichzeitig eine Ionenumverteilung zu fördern, die die Grenzfläche für den nächsten kathodischen Zyklus vorbereitet.^[29,36] Diese dynamische Kontrolle der Grenzflächenumgebung erhöht die Effizienz der mehrstufigen Elektronentransferprozesse, die für die vollständige Stickstoffreduktion erforderlich sind. (ii) Die Veränderung des lokalen pH-Werts an der Grenzfläche ist von höchster Bedeutung, da der pH-Wert in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche den Reduktionspfad von Stickstoffspezies

maßgeblich beeinflusst.^[37] Ein herausragendes Beispiel ist die Nitratreduktion zu Ammoniak unter leicht sauren bis neutralen Bedingungen, während übermäßige Alkalinität die Protonenverfügbarkeit einschränken kann.^[38] Diese Kontrolle stellt einen leistungsstarken Hebel dar, um das System gezielt in Richtung gewünschter Produkte mit verbesserter Effizienz und Selektivität zu lenken – im Vergleich zur konventionellen stationären Elektrolyse.

Zeitliche Trennung (Abbildung 1d): (i) Die Rebalancierung des Stofftransports ist entscheidend für die Reduktion von Stickstoffspezies, um eine lokale Verarmung der Reaktanten in der Nähe der Elektrodenoberfläche zu vermeiden – insbesondere bei hohen Stromdichten. In diesem Zusammenhang kann die gepulste Elektrolyse das nachteilige Konzentrationsgefälle, das die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt, deutlich abschwächen, indem die anodische Phase zur Erneuerung der Diffusionsschicht beiträgt und die Versorgung der Katalysatoroberfläche mit Stickstoffspezies wiederherstellt.^[25] Dieser Effekt ist besonders wertvoll für die Entfernung eingeschlossener Gasblasen (z. B. H_2 oder N_2) in der Nähe der Katalysatoroberfläche, die die Diffusion der Spezies behindern. (ii) Die Trennung aufeinanderfolgender Reaktionsschritte ermöglicht eine dynamische Steuerung der Oberflächenadsorption durch präzise Kontrolle von Potential und Timing im Rahmen der gepulsten Elektrolyse. In diesem

Zusammenhang entstehen reaktive Zwischenprodukte während der kathodischen Phase, die in der anodischen Phase reorganisiert, stabilisiert oder desorbiert werden, wodurch eine Überreduktion oder unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden.^[29,39]

3. Aktivierung reduktiver Stickstoffspezies: Mechanismen und Systeme

3.1. Elektrokatalysatormodulation

Die Modulation des Elektrokatalysators während der gepulsten Elektrolyse spielt eine entscheidende Rolle bei der Verbesserung der katalytischen Leistung, indem sie die Katalysatoroberfläche und ihre lokale chemische Umgebung dynamisch verändert. Die Anwendung wechselnder anodischer und kathodischer Potentiale induziert verschiedene Modifikationen des Elektrokatalysators, die grob in drei Kategorien eingeteilt werden können: Bildung einer neuen aktiven Phase, Regeneration des Elektrokatalysators und Depassivierung des Elektrokatalysators.

3.1.1. Bildung neuer aktiver Phasen

Die in-situ-Bildung einer neuen aktiven Phase wird häufig während der gepulsten Elektrolyse beobachtet und zeichnet sich durch überlegene elektronische Strukturen sowie Bindungseigenschaften aus, wodurch eine effizientere Adsorption von Zwischenprodukten und eine selektive Umwandlung gefördert wird. In diesem Zusammenhang wurden insbesondere Cu-basierte Katalysatoren umfassend untersucht, darunter oxidabgeleitete Cu-Katalysatoren^[40–44] sowie Cu-Oxid-basierte Verbundkatalysatoren.^[45–50]

In einer Studie wurde die in-situ-Bildung einer CuO/Cu₂O-Grenzfläche auf der Cu-Folienkathode beobachtet, die für die verbesserte NO₃-RR unter gepulster Elektrolyse eingesetzt wurde.^[51] Konkret fördert CuO die Adsorption von NO₃⁻ und initiiert dessen Reduktion zu NO₂⁻, während Cu₂O zur Hydrierung von NO₂⁻ zu NH₃ beiträgt (Abbildung 2a). Die gepulste Elektrolyse erhöhte die NO₃⁻-Entfernung signifikant von ~5 % auf 95 % innerhalb von 3 h und verbesserte die NH₄⁺-SE von 72 % auf 95 %. In einer verwandten Arbeit wurde ebenfalls die Bildung einer aktiven Cu/Cu₂O-Heterostruktur (Abbildung 2b) auf Cu-Nanokristallen beobachtet, die unter gepulstem Potential auf Cu-Folie abgeschieden wurden.^[52] Insbesondere bei Verwendung einer Cu₅₀Ni₅₀-Legierungskathode führte die optimierte Pulsbedingung zur in-situ-Bildung von Cu/Cu₂O und Ni/Ni(OH)₂-Zentren, die jeweils den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der NO₃⁻ zu NO₂⁻-Umwandlung bzw. die Adsorption aktiver Wasserstoffspezies beschleunigen (Abbildung 2c). Infolgedessen wurde eine beeindruckende NH₃-YR von 583,6 μmol cm⁻² h⁻¹ und eine FE von 88,0 % erzielt, während unter konstantem Potential die maximale NH₃-YR lediglich 104,8 μmol cm⁻² h⁻¹ betrug, bei einer unbefriedigenden FE von 54,5 %.

In einer weiteren Arbeit verwendeten Zhou et al. die gepulste Elektrolyse zur Modulation des chemischen Zustands eines Cu/Cu₂O-Würfelskatalysators durch periodische Anwendung oxidativer Potentialpulse.^[53] Unter stationären Bedingungen wurde eine NH₃-FE von 93,9 % erzielt. Im Gegensatz dazu verringerte die gepulste Elektrolyse die FE von NH₃ auf 70 % und erhöhte die SE von NO₂⁻ auf 3,9 %. Bemerkenswert ist, dass das Cu₂O des hergestellten Cu/Cu₂O während der Potenzialzyklen eine strukturelle Umwandlung zu oxidabgeleitetem Cu⁰ (0D-Cu) durchlief. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass sowohl die Produktauswahl als auch die aktive Phase potenzialabhängig sind: Bei niedrigeren Potentialen erleichtert die Cu/Cu₂O-Grenzfläche bevorzugt die Reduktion von NO₃⁻ zu NO₂⁻, während bei höheren Potentialen 0D-Cu als aktive Phase für die tiefgreifende Hydrierung von NO₂⁻ zur NH₃-Erzeugung dient (Abbildung 2d).

In einer weiteren repräsentativen Studie wurde bei einem Co-basierten Elektrokatalysator eine reversible Oberflächenrekonstruktion unter gepulster Elektrolyse beobachtet, die die in-situ-Bildung aktiver Co(III)-Spezies sowie Co₃O₄/CoOOH-Phasen an Arbeits- bzw. Gegenelektrode ermöglichte.^[54] In diesem Zusammenhang steigerte die dynamische Modulation die NO₃-RR-Aktivität und unterdrückte gleichzeitig konkurrierende Reaktionen. Im Vergleich zur stationären Elektrolyse erzielte der gepulste Modus mit dem Co-basierten Elektrokatalysator in einer Einkomponentenzelle eine signifikant verbesserte maximale YR von 1500,9.

3.1.2. Regeneration des Elektrokatalysators

Bei langanhaltenden elektrochemischen Reaktionen nimmt die Leistung des Elektrokatalysators häufig aufgrund der Akkumulation von toxischen Zwischenprodukten oder Nebenprodukten ab.^[55,56] Die periodische Modulation des angelegten Potentials kann die Katalysatoroberfläche durch Oxidation und Entfernung oberflächengebundener Spezies regenerieren und so aktive Zentren wiederherstellen, die unter stationären Bedingungen deaktiviert würden.^[57,58] Ein überzeugendes Beispiel hierfür ist der NiPr-TPA-COF-Katalysator, synthetisiert aus 2D kovalenten organischen Netzwerken (2D COF) und Nickelporphyrin.^[59] Unter statischer Elektrolyse führte die Ansammlung von Nebenprodukten auf der Katalysatoroberfläche zur Blockierung aktiver Zentren und einem anschließenden Rückgang der Stromdichte. Zur Abhilfe wurde eine Strategie mit gepulstem Potential eingesetzt, bestehend aus einem reduktiven Schritt bei -1,38 V für 1000 s (ermöglicht NO₃-RR) und einem kurzen oxidativen Schritt bei +0,4 V für 1 s (oxidiert und entfernt akkumulierte Nebenprodukte). Dieser Ansatz ermöglichte eine periodische Oberflächenregeneration ohne Beeinträchtigung der Stromdichte oder NH₃-Selektivität, da die Stromdichte nach jedem anodischen Puls konsistent auf ihren Ausgangswert zurückkehrte. Infolgedessen wurden eine herausragende SE (90 %), YR (2,5 mg h⁻¹ cm⁻²), Turnover-Frequenz (bis zu 3,5 s⁻¹) und Stabilität (20.000 s) erreicht.

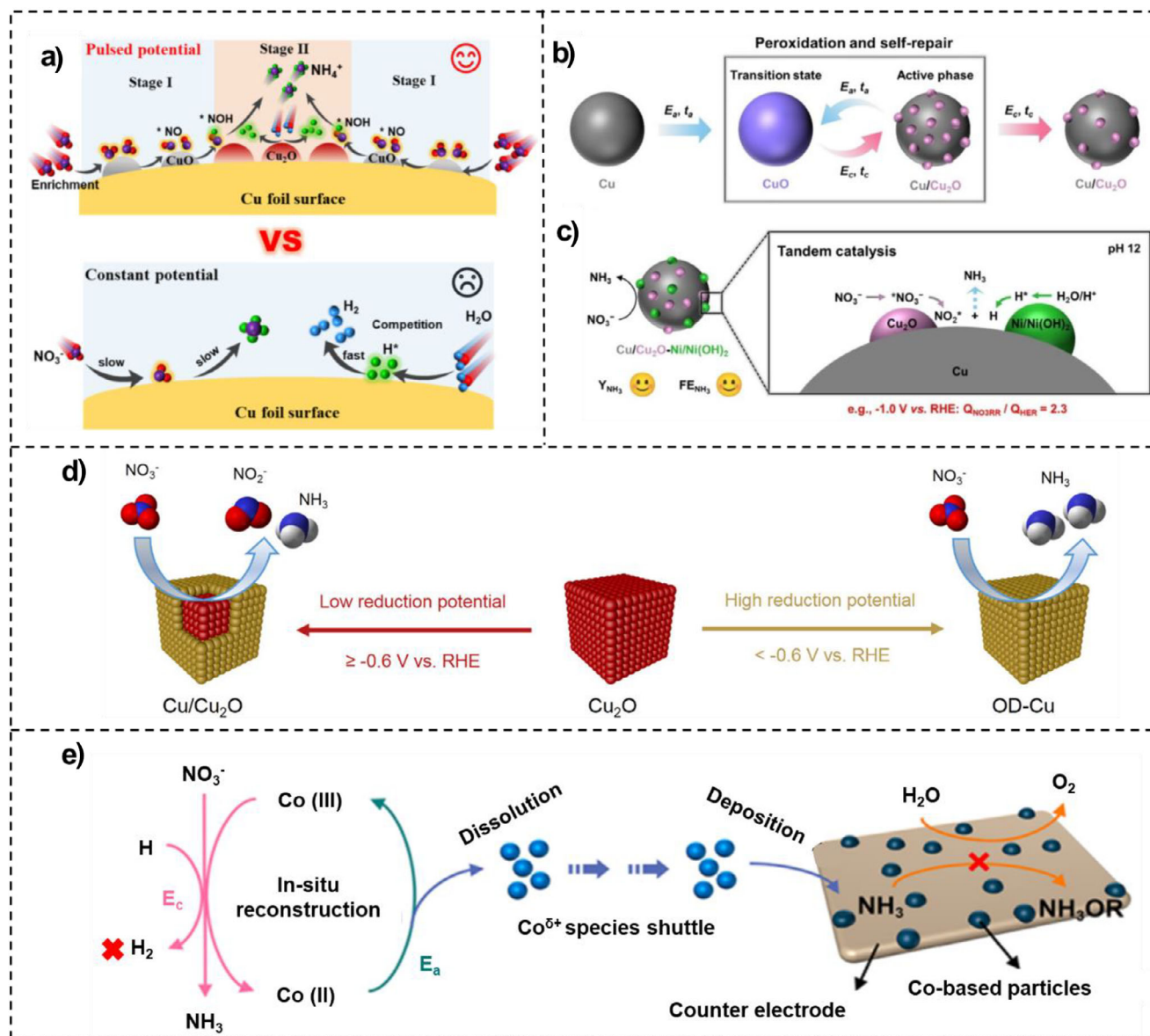


Abbildung 2. Darstellung von (a) gepulster und stationärer Elektrolyse von NO_3^- zu NH_4^+ auf Cu-Folie (wiedergegeben mit Genehmigung von.^[51] Copyright © 2025 Elsevier), (b) in-situ elektrochemische Peroxidation und Selbstreparatur von Cu unter gepulster NO_3^- -RR bei pH 14, (c) Tandem-Reaktionsschema für $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ unter gepulster NO_3^- -RR bei pH 12 (wiedergegeben mit Genehmigung von.^[52] Copyright © 2023 Wiley-VCH), (d) potenzialgetriebene elektrochemische Umstrukturierung von Cu_2O -Würfeln (wiedergegeben mit Genehmigung von.^[53] Copyright © 2024 American Chemical Society (ACS)), und (e) Mechanismus der gepulsten NO_3^- -RR auf Co-basierten Katalysatoren (übernommen mit Genehmigung von.^[61] Copyright © 2024 ACS).

3.1.3. Entpassivierung des Elektrokatalysators

Während elektrochemischer Reaktionen kann es durch Oxidbildung und Metallauflösung zur Passivierung der Elektrokatalysatoroberfläche kommen, was zu einer Verringerung der Aktivität führt. Die gepulste Elektrolyse bietet eine effektive Strategie zur Minderung der Passivierung, indem sie periodisch Oberflächenverunreinigungen und lösliche Zwischenprodukte entfernt und dadurch aktive Zentren der Katalysatoroberfläche freisetzt.^[60] Ein exemplarisches Beispiel ist die Untersuchung des Co(II)/Co(III)-Redoxzyklus

bei der NO_3^- -RR unter gepulster Elektrolyse.^[61] Das alternierende Potential unterdrückte die Wiederabscheidung von Kobaltspezies ($\text{Co}^{\delta+}$) an der Gegenelektrode, die andernfalls zur Passivierung und zu Nebenreaktionen wie HER und NH_3OR führen würde. Die Ergebnisse zeigen eine hohe NH_3 -YR von $1,4 \text{ mmol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und eine FE von 91,7 %. Diese Resultate verdeutlichen die entscheidende Rolle des pulsgesteuerten Co(II)/Co(III)-Redoxzyklus für die verbesserte NO_3^- -RR-Elektrolyse sowie die Bedeutung der Auflösung und Kobaltspezies ($\text{Co}^{\delta+}$) zur Blockierung der anodischen NH_3OR (Abbildung 2e).

3.2. Optimierung des Reaktionsmikroumfelds

3.2.1. Steuerung von Schlüsselintermediaten und Unterdrückung von Nebenreaktionen

Die elektrochemische Grenzfläche stellt eine dynamische Umgebung dar, in der die räumliche und zeitliche Verteilung von Ionen, Reaktionsintermediaten und dem lokalen pH-Wert die Reaktionspfade und die Produktselektivität entscheidend beeinflusst.^[62,63] Die gepulste Elektrolyse bietet eine wirkungsvolle Strategie zur dynamischen Steuerung des Grenzflächenmilieus, indem sie die Verfügbarkeit und Reaktivität von Schlüsselintermediaten erhöht und gleichzeitig unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt.^[64,65]

Li et al. entwickelten einen Cu-Einzelatom-Gel-Katalysator (Cu SAG), der die NO_2^- -Selektivität isolierter Cu-Zentren sowie die hierarchische Porosität des Aerogels nutzt, um die NO_3^- -RR-Leistung zu optimieren.^[66] Unter potentiostatischer Elektrolyse (Abbildung 3a,b) verläuft die Reaktion über zwei aufeinanderfolgende Schritte: NO_3^- zu NO_2^- (mit der Geschwindigkeitskonstante k_1) und NO_2^- zu NH_4^+ (mit der Geschwindigkeitskonstante k_2), wobei niedrige Überspannungen (E_L) k_1 begünstigen und hohe Überspannungen (E_H) k_2 fördern. Ein hohes E_H begünstigt jedoch auch die HER durch übermäßige Bildung aktiver H-Spezies infolge der Wasserspaltung. Die gepulste Elektrolyse mit alternierendem E_L und E_H ermöglicht die Akkumulation und Umwandlung von NO_2^- innerhalb der Cu-SAG-Kanäle, wobei das lokal angereicherte NO_2^- die HER durch bevorzugte eigene Reduktion unterdrückt (Abbildung 3c,d). Ein optimiertes Pulsprotokoll führte zu einer maximalen FE von etwa 97 %, nahezu doppelt so hoch wie bei potentiostatischer Elektrolyse, indem es die NO_2^- -Umwandlung effektiv kaskadierte und gleichzeitig die HER-Nebenreaktion minimierte. In einer verwandten Studie mit einem Co@Cu-Nanodraht-Katalysator^[67] wurde die gepulste Elektrolyse als Strategie zur zeitlichen Entkopplung der NO_3^- -RR-Schritte über Cu- und Co-Phasen eingesetzt, um Selektivität und Leistung zu optimieren (Abbildung 3e,f). Bei niedrigem Potential akkumuliert die Cu-Phase NO_2^- , das anschließend bei hohem Potential durch die Co-Phase zu NH_3 umgewandelt wird, wodurch eine zeitlich getrennte Tandemkatalyse ermöglicht wird. Bemerkenswerterweise lassen sich die NH_3 -Ausbeute (YR) und FE durch Modulation der Hochpotential-Dauer gezielt einstellen.

In einer weiteren Studie berichteten Dou et al. über $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Pd}$ als Tandem-Elektrokatalysator für die NO_3^- -Reduktion,^[39] wobei unter optimierten gepulsten Bedingungen eine FE von 81,2 %, eine YR von 1,08 mg $\text{h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ und eine SE von 81,5 % erzielt wurden. Die verbesserte Leistung resultiert aus den synergistischen Rollen von Cu bei der NO_3^- -Aktivierung und Pd bei der Wasserstoffadsorption (Abbildung 3g,h). Bemerkenswert ist, dass in-situ Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)-Untersuchungen unter gepulster Betriebsweise erhöhte Intensitäten von N-haltigen Intermediaten zeigten, was auf eine verbesserte Stabilisierung und stufenweise Umwandlung im Vergleich zur potentiostatischen

Elektrolyse hinweist. Diese Ergebnisse stützen einen Tandemmechanismus, der Desoxygenierungsschritte durch die Cu(100)-Facette auf dem in-situ erzeugten Cu/Cu₂O sowie tiefgreifende Hydrierungsschritte durch Pd zur Erzeugung aktiver Wasserstoffspezies über Wasserspaltung umfasst. In einer separaten Arbeit entwickelten Yang et al. einen $(\text{Co}_{0.83}\text{Ni}_{0.16})_2\text{Fe}$ -Layered-Double-Oxide (LDO)-Elektrokatalysator durch Substitution von Ni^{2+} in Co/Fe-LDOs und erzielten unter gepulster Elektrolyse eine hohe NH_3 -YR von 50,4 mg $\text{h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ sowie eine FE von 97,8 %.^[68] In-situ Raman-Spektroskopie und rechnergestützte Analysen zeigten, dass die Ni-Integration die elektronische Struktur von Co moduliert, die *H-Adsorption verbessert und die Wasserspaltung beschleunigt, wodurch die Hydrierung von NO_2^- gefördert wird. Die gepulste Elektrolyse verbesserte zudem die NO_3^- -Verteilung in der Nähe der Katalysatoroberfläche und synchronisierte die Kinetik der Schritte NO_3^- zu NO_2^- und NO_2^- zu NH_3 , was zur überlegenen Leistung beitrug.

Darüber hinaus zeigte eine aktuelle Studie, dass die gepulste Elektrolyse die Stickstofffixierung insgesamt deutlich verbessert und die gleichzeitige Produktion von HNO_3 und NH_3 ermöglicht.^[33] Atomar dispergiertes Fe auf TiO_2 (Fe-TiO₂) zeigte unter gepulsten Bedingungen eine überlegene Leistung mit einer HNO_3 -Ausbeute von 7055,81 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ und einer 44,94-fachen Steigerung der FE im Vergleich zur stationären Elektrolyse. Ebenso erreichte die NH_3 -Produktion 12 868,33 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, begleitet von einer 7,8-fachen Verbesserung der FE. Diese Leistungssteigerungen sind auf die Unterdrückung konkurrierender HER- und OER-Prozesse, die verbesserte Zugänglichkeit von N_2 sowie die Aktivierung eines nicht-elektrokatalytischen Pfads während niederpotenzieller Pulse zurückzuführen, bei dem *OOH-Intermediate mit *N₂ ohne Elektronentransfer reagieren (Abbildung 3i).

3.2.2. Verbesserter Stofftransport

Die gepulste Elektrolyse verbessert den Stofftransport für die NO_3^- -RR durch periodische Stromunterbrechungen, wodurch Konzentrationspolarisation gemindert und die Auffrischung der Diffusionsschicht erleichtert wird.^[69] Abwechselnde Ein-/Aus-Phasen (zur Förderung der NO_3^- -Ionendiffusion bzw. zur Erzielung hoher Stromdichten ohne Polarisierung) optimieren die Verfügbarkeit von Reaktanten an aktiven Zentren und steigern die Reaktionsausbeute und Selektivität.^[39] Dieser Ansatz unterdrückt parasitäre Reaktionen wie die HER, wobei die Leistung stark von maßgeschneiderten Pulsparametern (Frequenz, Tastverhältnis) abhängt, um Diffusionskinetik und Elektronentransfer zu harmonisieren und eine systemabhängige Optimierung zu ermöglichen.^[38]

In einer Studie wurde planare polykristalline Ti-Folie in Durchflusszellen mit variierenden Volumenstromraten (5–115 mL min^{-1}) eingesetzt, um den Einfluss des Stofftransports und der Grenzflächenumgebung zu untersuchen.^[70] Elektrochemische Untersuchungen, Kontinuumsmodellierung und in-situ FT-IR-Spektroskopie zeigten, dass ein besserer

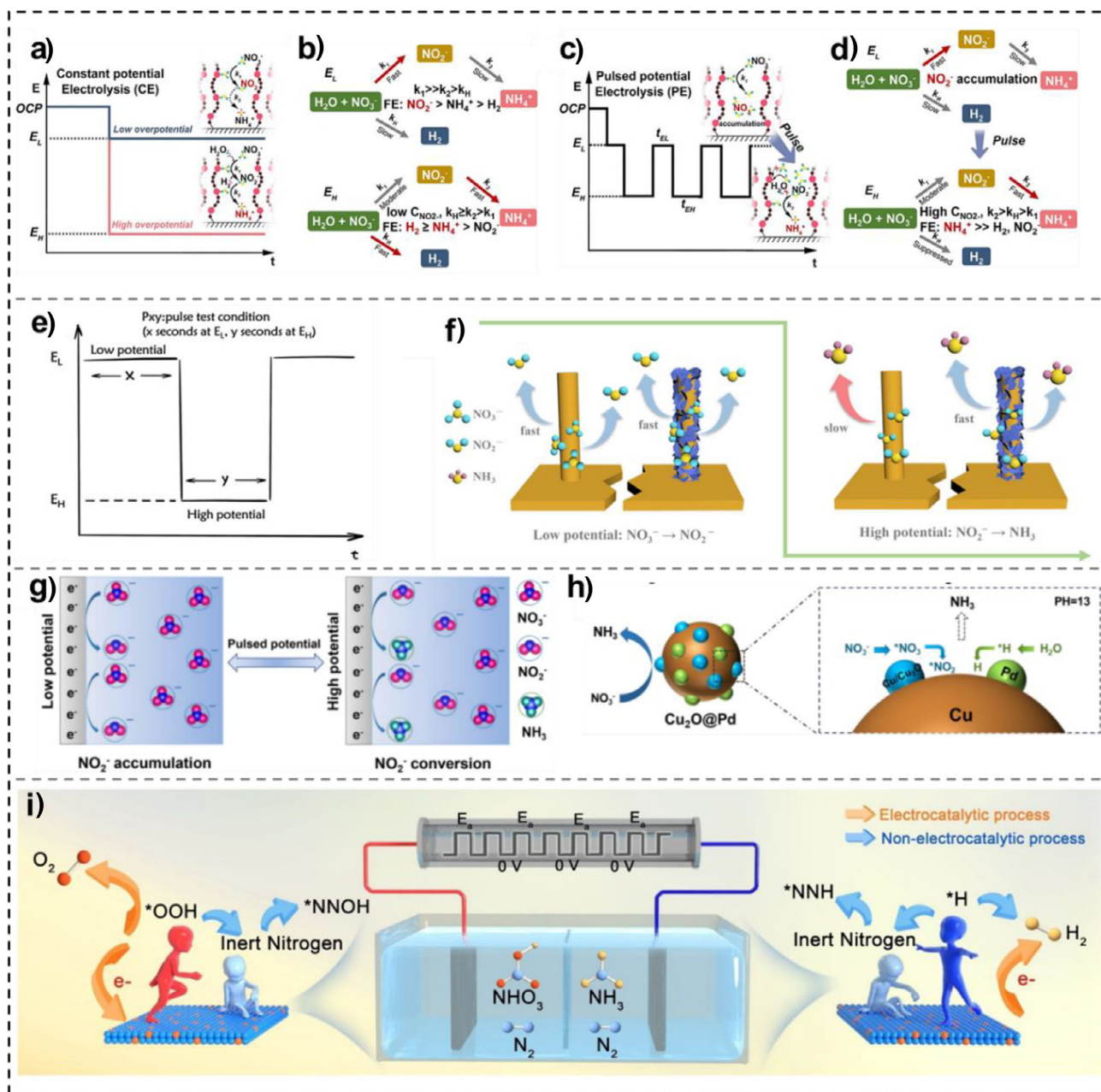


Abbildung 3. Schematische Darstellung von (a, c) Reaktionspfaden und (b, d) Reaktionsmechanismen unter stationärer und gepulster Elektrolyse (wiedergegeben mit Genehmigung aus^[66] Copyright © 2023 ACS), (e) Schema des Pulstests, (f) vorgeschlagener Mechanismus der NO_3^- -RR auf Co@Cu-NW und Cu-NW (wiedergegeben mit Genehmigung aus^[67] Copyright © 2024 ACS), (g) Einfluss des gepulsten Potentials auf die Umgebung des Elektrokatalysators, (h) vorgeschlagene Tandemreaktion auf Cu₂O@Pd bei pH 13 (wiedergegeben mit Genehmigung aus^[39] Copyright © 2024 Elsevier), und (i) Diagramm des Stickstofffixierungsprozesses bei der Herstellung von NH_3 und HNO_3 (wiedergegeben mit Genehmigung aus^[33] Copyright © 2023 Wiley-VCH).

Stofftransport die NO_3^- -RR-Aktivität erhöht, während der Grenzflächen-pH die Produktauswahl bestimmt. Die gepulste Elektrolyse senkte den Grenzflächen-pH durch Modulation der Hydroxidakkumulation während der kathodischen Phasen, wodurch die Protonenverfügbarkeit stieg und die NH_3 -Bildung begünstigt wurde. Im Vergleich zur potentiostatischen Elektrolyse verschob der gepulste Betrieb das Hauptprodukt von NO_3^- zu NH_3 und erzielte eine 3,4-fache Steigerung der SE. Darüber hinaus wurden

Cu_xRu_y-Legierungskatalysatoren auf Kohlenstoffträger für die NO_3^- -RR sowohl in H-Zellen als auch in Membran-Elektrodeneinheiten mit Anionenaustauschmembran (MEA-AEM) untersucht (Abbildung 4a).^[71] Die gepulste Elektrolyse verbesserte die NO_3^- -RR-Leistung in beiden Konfigurationen deutlich: in der H-Zelle mit einer FE von 92,9 % und einer YR von 0,15 mmol h⁻¹ cm⁻² sowie im MEA-AEM-System mit einer FE von 94,94 % und einer YR von 0,141 mmol h⁻¹ cm⁻². Bemerkenswert ist,

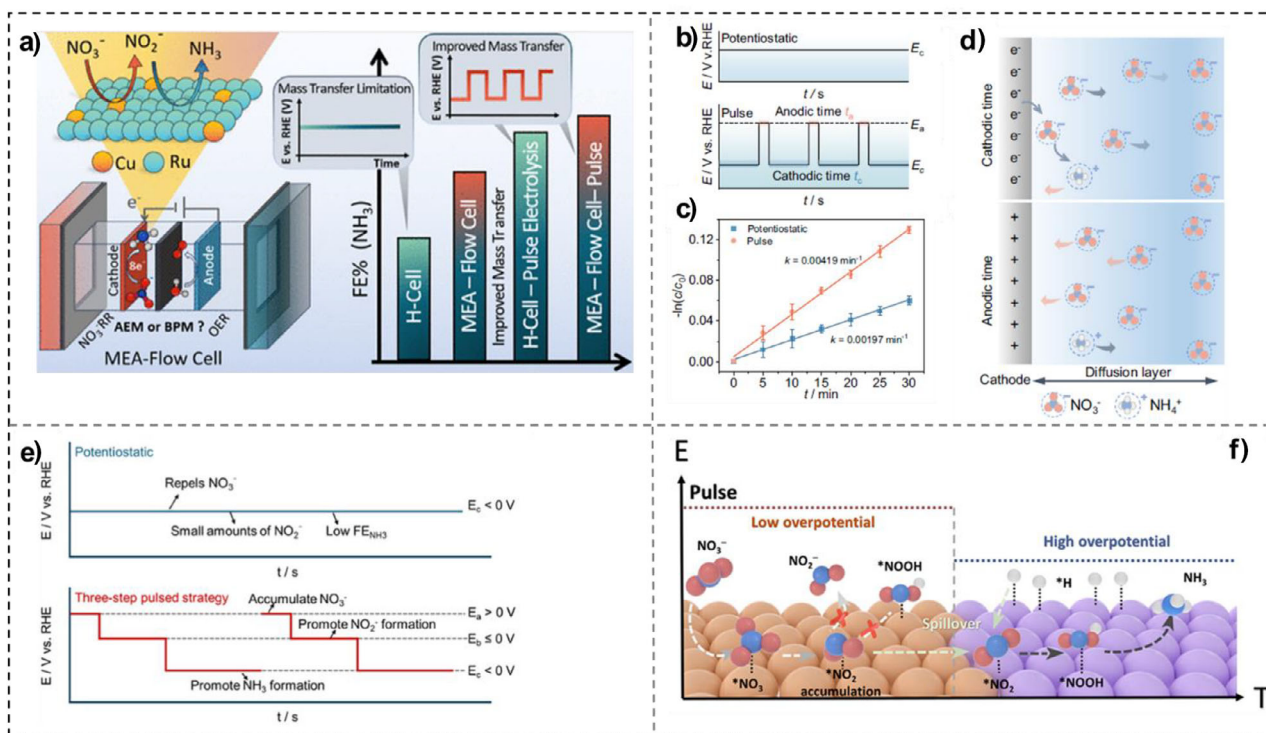


Abbildung 4. (a) Schematische Darstellung des Aufbaus einer MEA-Durchflusszelle und Vergleich zwischen statischer und gepulster Nitratrelektrolyse (mit Genehmigung aus^[71] reproduziert. Copyright © 2024 ACS), (b) statischer und gepulster Aufbau, (c) linearisierte kinetische Profile erster Ordnung unter statischen und gepulsten Bedingungen, (d) Darstellung des Einflusses der gepulsten Elektrolyse auf den Stofftransport (reproduziert aus^[34] veröffentlicht 2023, unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License (CC BY 4.0)), (e) Schematische Darstellung der Ionenverteilung zusammen mit den Schritten (mit Genehmigung aus^[72] veröffentlicht im Jahr 2025, unter den Bedingungen der CC BY 4.0), und (f) Illustration der Elektrolyse von Ammoniak unter gepulstem Potential (mit Genehmigung aus^[73] Copyright © 2025 Wiley-VCH).

dass MEA-AEM-Zellen im Allgemeinen niedrigere Zellspannungen als H-Zellen aufweisen, was auf den verbesserten NO_3^- -Ionen-Transport an der Katalysator-/Elektrolyt-Grenzfläche zurückgeführt wird. Die verbesserte NO_3^- zu NH_3 -Umwandlung resultiert aus der Förderung der Tandemkatalyse durch gepulste Elektrolyse, einschließlich beschleunigter NO_2^- zu NH_3 -Umwandlung, dynamischer Phasenumwandlung von Ru zu RuO_x während der anodischen Phase, Modulation des Mikroumfelds und optimierter Adsorption von Reaktionsintermediaten.

In einer weiteren Studie zeigten kohlenstoffgestützte RuIn_3 -Intermetallverbindungen (RuIn_3/C)^[34] eine hervorragende NO_3^- -RR-Leistung unter optimierter gepulster Elektrolyse mit einer FE von 97,6 % und YR von $2,7 \text{ mmol h}^{-1} \text{ mg}_{\text{Ru}}^{-1}$, was dem Doppelten der potentiostatischen Bedingungen entspricht (Abbildung 4b). Die Einbindung von In moduliert die elektronische Struktur von Ru, während das gepulste Potential die Ionendiffusion an der Grenzfläche sowie die Reaktionskinetik verbessert (Abbildung 4c). Besonders verbessert die gepulste Elektrolyse den Stofftransport durch Auffrischung von NO_3^- in der Diffusionsschicht und erleichtert die Desorption des NH_3 -Produkts, während gleichzeitig die lokale NO_3^- -Konzentration erhöht und die Adsorption des $^*\text{NO}$ -Intermediats optimiert wird (Abbildung 4d). Insgesamt steigert der gepulste Betrieb die Kinetik, den Stofftransport, die Stabilisierung von Zwischenprodukten und die Produktauswahl erheblich, wäh-

rend Nebenreaktionen (z. B. HER) wirksam unterdrückt werden.

Darüber hinaus wurde kürzlich eine dreistufige Pulsstrategie vorgeschlagen, die die elektrochemische Reduktion von NO_3^- zu NH_3 deutlich verbessert (Abbildung 4e).^[72] Der Prozess umfasst: (1) Anwendung eines positiven Potentials (0,3 V vs. RHE) zur Anreicherung negativ geladener NO_3^- -Ionen an der Grenzfläche; (2) eine milde negative Spannung (0,0 V vs. RHE), die die selektive Reduktion des akkumulierten NO_3^- zu NO_2^- ermöglicht; und (3) starke negative Pulse (−0,6 bis −0,7 V vs. RHE), die die rasche Hydrierung der NO_2^- -Intermediate zu NH_3 antreiben. Das lokal ausgeprägte Akkumulations-/Depletionsverhalten von Reaktanten und Zwischenprodukten wird durch theoretische Simulationen und operando-Charakterisierungen bestätigt. In einem weiteren Beispiel zeigten Li et al., dass die gepulste Elektrolyse einen Spillover-Mechanismus auf einem Janus-Cu@Co/NC-Dual-Site-Elektrokatalysator fördern kann (Abbildung 4f).^[73] Während der Niedrigpotenzialphasen verbessert der gepulste Betrieb die NO_3^- -Verteilung, wodurch der Stofftransport verbessert und die $^*\text{NO}_2$ -Akkumulation an Cu-Zentren erleichtert wird. Die anschließende Potenzialumschaltung in Kombination mit der Janus-Grenzfläche ermöglicht das Spillover von $^*\text{NO}_2$ von Cu- zu Co-Zentren, optimiert die $^*\text{H}$ -Versorgung und beschleunigt die Hydrierung der Intermediate, was letztlich die NH_3 -Produktion maximiert. Insbesondere ist in Tabelle 1

Tabelle 1: Übersicht der NO_3^- -zu- NH_3 -Umwandlung mittels gepulster Elektrolyse. Die Faraday-Effizienz (FE) und Selektivität (SE) sind in Prozent (%) angegeben, die Produktionsrate (YR) in $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$.

	Elektrokatalysator	Pulsprofil		Statisches Potential (V vs. RHE)	Leistung unter gepulster Elektrolyse	Leistung unter statischem Potential	NO ₃ ⁻ -Konzentration (M) / Stützelektrolyt	Literaturstelle
		E _{ca} (V vs. RHE) / t _{ca} (s)	E _{an} (V vs. RHE) / t _{an} (s)					
Modulation des Elektrokatalysators								
New active phase formation	Bildung von CuO aus CuO/Cu ₂ O	-1.2 – 1.6 / 2	1.0 / 2	Unspecified	SE = 95 FE = 100	SE = 72	0.0015 – 0.0085 / 0.05 M Na ₂ SO ₄	[51]
	Bildung von Cu/Cu ₂ O und Ni/Ni(OH) ₂ aus Cu- und Cu–Ni-Legierungen	-1 / 5	1.4 / 5	-0.5	FE = 88.0 YR = 583.6	FE = 54.5 YR = 104.8	0.1 / 0.01 M KOH + 0.5 M Na ₂ SO ₄	[52]
	Bildung von OD-Cu aus Cu/Cu ₂ O-Nanowürfeln	-0.8 / 180	0.7 / 180	-0.9	FE = 80	FE = 93.9 YR = 219.8	0.1 / 0.1 M PBS	[53]
	Bildung von Co ₃ O ₄ /CoOOH aus Co–Ni-Legierungen	-0.9 / 5	1.2 / 5	-0.9	FE = 92.6 YR = 1500.9	FE = 94 YR = 679.0	0.1 / 1 M KOH	[54]
	NiPr–TPA-COF	-1.38 / 1000	0.4 / 1	-1.46	FE ~ 73 %	YR = 147 SE = 90	0.1 / 0.5 M K ₂ SO ₄	[59]
Regeneration des Elektrokatalysators	Co-based catalysts	-0.5 / 5	0.4 - 1.4 / 5	-0.5	FE = 91.7 YR = 1400	FE = 52.5 YR = 179.3	0.1 / 1 M KOH	[61]
Optimierung des Reaktionsmikromilieus								
Steuerung zentraler Zwischenprodukte und Unterdrückung von Nebenreaktionen	Cu SAG	-0.5 / 1.0	-0.8 / 1.0 – 5.0	-0.8	FE = 97 YR = 30.84	FE = 78 YR = 25.84	0.02 / 0.1 M PBS	[66]
	Co@Cu-Nanodraht	-0.2 / 1	-0.7 / 1 – 5	-0.4	FE = 88.6 YR = 302.37	FE = 90	0.1 / 0.5 M Na ₂ SO ₄	[67]
	Cu ₂ O@Pd	0.12 / 5	-0.48 / 8	-0.53	FE = 81.2 YR = 63.42	FE = 37.4 YR = 36.40	0.01 / 0.1 M NaOH	[39]
	(Co _{0.83} Ni _{0.16}) ₂ Fe LDOs	-0.42 / 20	1.24 / 0.2	-0.42	SE = 81.5 FE = 97.8 YR = 2959.31	SE = 48.7 FE = 90 YR = 2436.73	0.1 / 1 M KOH	[68]
	Fe–TiO ₂	0 V vs. SHE / 0.25	3.5 V vs. SHE / 0.25	3.5	FE NH ₃ = 8.85 YR NH ₃ = 12868.33 μmol h ⁻¹ g ⁻¹	FE NH ₃ = 1.13 YR NH ₃ = 7185.00 μmol h ⁻¹ g ⁻¹	N ₂ -gesättigt/ 3 M H ₂ SO ₄	[33]
Verbesserter Stofftransport	Ti foil	-1.0 / 10	0.6 / 10	-1.0	FE NO ₃ ⁻ = 8.09 % YR NO ₃ ⁻ = 7055.81 μmol h ⁻¹ g ⁻¹	FE NO ₃ ⁻ = 0.18 % YR NO ₃ ⁻ = 673.33 μmol h ⁻¹ g ⁻¹		
	Cu _x Ru _y	-0.2 / 9.5	0.6 / 1	-0.4	SE _{NH₃} / SE _{NO₂⁻} = 1.7 FE = 94.94 YR = 141	SE _{NH₃} / SE _{NO₂⁻} = 0.5 YR = 40	0.01 / 0.01 M NaClO ₄ 0.01 – 0.5 / 0.1 M KOH	[70] [71]
	RuIn ₃ /C	-0.1 / 4	0.6 / 0.5	0	FE = 97.6 YR = 2.7 mmol h ⁻¹ mg _{Ru} ⁻¹	FE = 65.8 YR = 1.1 mmol h ⁻¹ mg _{Ru} ⁻¹	0.01 / 0.1 M KOH	[34]
	CuNW/Cu –Schaum	0.3 / 1	-0.6 – -0.7 / 20	-0.7	FE = 90	FE = 25.09	10 mM / 1.0 M KOH	[72]
	Janus Cu@Co/NC (I–Cu@Co/NC	0.1 / 2	-0.3 / 0.5–3	-0.4	FE = 98.32 YR = 748.39	FE = 73.62 YR = 500.88	0.01 / 0.1 M KOH	[73]

eine Zusammenfassung der Umwandlung von NO_3^- zu NH_3 mittels gepulster Elektrolyse für diesen Abschnitt aufgeführt.

4. Kopplung der reduktiven Aktivierung von Stickstoffspezies mit der Reduktion von Kohlenstoffspezies zur C–N-Bindungsbildung

Die gepulste Elektrolyse zur C–N-Kopplung durch gleichzeitige Aktivierung reduktiver Stickstoffspezies und Reduktion von Kohlenstoffspezies stellt ein noch junges Forschungsfeld dar, zu dem bislang nur wenige Studien veröffentlicht wurden.^[29] Durch Modulation des angelegten Potentials ermöglicht diese Technik eine dynamische Kontrolle der Reaktionsumgebung, hauptsächlich über die Steuerung von Zwischenprodukten. Angesichts des frühen Entwicklungsstadiums in diesem Kontext sind potenzielle Vorteile gegenüber der Modulation von Elektrokatalysatoren bislang nicht umfassend untersucht worden. Diese unerforschten Aspekte stellen vielversprechende Perspektiven für zukünftige Studien dar, da sich das Forschungsfeld weiterentwickelt. Dieser Abschnitt bietet einen grundlegenden Überblick darüber, wie die gepulste Elektrolyse die C–N-Bindungsbildung durch dynamische Modulation der Reaktionsumgebung beeinflusst (Tabelle 2).

4.1. Elektrosynthese von Amiden (mit Schwerpunkt auf Harnstoff)

In einer repräsentativen Studie wurde Fe-Tetraphenylporphyrin (Fe-TPP) als molekularer Katalysator für die Elektrosynthese von Harnstoff über C–N-Kopplung aus NO_3^- -RR und CO_2 -Reduktionsreaktion (CO_2RR) eingesetzt.^[74] Die Anwendung gepulster Potentiale erhöhte die Selektivität (SE) gegenüber Schlüsselintermediaten (*CO aus CO_2RR und * NH_2 aus NO_3^- -RR, Abbildung 5a,b) und unterdrückte gleichzeitig Nebenreaktionen (z. B. HER). Zudem wurde die Aktivierungsenergie für die C–N-Bindungsbildung gesenkt, was die Kinetik und die Harnstoffausbeute verbesserte. Unter optimierten Bedingungen wurde eine maximale FE von 27,70 % und eine Harnstoff-YR von $53,86 \mu\text{g mg}^{-1} \text{C}^{-1}$ erreicht. Im Vergleich dazu ergab ein konstantes Potential von $-0,8 \text{ V vs. RHE}$ eine niedrigere FE von 19,15 %. Die ATR-SEIRAS-Analyse im Bereich von 0 bis $-1,2 \text{ V vs. RHE}$ (Abbildung 5c) zeigte ein Signal bei 1455 cm^{-1} (C–N-Bindung), das bei $-0,8 \text{ V}$ ein Maximum erreichte und mit der höchsten FE übereinstimmt, während das * NH_2 -assoziierte Signal bei 1538 cm^{-1} bei negativeren Potentialen abnahm, was auf dessen Verbrauch während der C–N-Kopplung hinweist.

In einer weiteren verwandten Studie wurde eine polykristalline Gold-Elektrode als Elektrokatalysator für die Harnstoffsynthese über Tandem-Elektrolyse von NO_3^- -RR und CO_2RR eingesetzt.^[75] Die Ergebnisse zeigten, dass die gepulste Elektrolyse die elektrochemische Doppelschicht stört und dadurch den Stofftransport der Reaktanten (z. B. CO_2 und NO_3^-) zur Katalysatoroberfläche verbessert. Insbesondere wurde festgestellt, dass NO_3^- -Ionen effizienter zur Elektrode migrieren und so die lokale Reaktionsumgebung

Tabelle 2: Übersicht zur C–N-Kopplung mittels gepulster Elektrolyse. FE und SE sind in Prozent (%). In Literaturstelle^[36] ist YR ebenfalls in Prozent (%).

Elektrokatalysator	Pulsprofil		Statisches Potential (V vs. RHE)	Product	Leistung unter gepulster Elektrolyse	Leistung unter statischem Potential	Elektrolyt	Literaturstelle
	E_{ca} (V vs. RHE) / t_{ca} (s)	E_{an} (V vs. RHE) / t_{an} (s)						
Elektrosynthese von Amid								
FeTPP/CNTs	-0.8 / 2	-0.2 / 2	-0.8	Urea	YR = 53.86 $\mu\text{g mg}^{-1} \text{C}^{-1}$ FE = 27.70 FE = 60.4	FE = 19.16	0.2 M KHCO_3 + 0.1 M KNO_3 mit CO_2 gesättigt	[74]
polykristalline Goldelektrode	-0.4 / 1	0.2 / 0.2	-0.3	Urea	FE = 60.4	FE = 30.8	0.1 M KNO_3 + 0.1 M KHCO_3 mit CO_2 gesättigt	[75]
CuSiO_x	0 / 20	OCP / 10	-0.6	Urea	FE = 80 SE = 79.01 % YR = 1606.1 $\mu\text{gh}^{-1} \text{mg}_{\text{cat.}}^{-1}$	FE = 57 YR = 656.4 $\mu\text{gh}^{-1} \text{mg}_{\text{cat.}}^{-1}$	0.1 M KNO_3 + KHCO_3 mit CO_2 gesättigt	[76]
Elektrosynthese von Amin								
niedrig koordinierter Cu-Nanokoralle (LC-Cu NC)	-0.7 V vs. Hg/HgO / 1	0.6 V vs. Hg/HgO / 2	-1.1 V vs. Hg/HgO	Aniline	YR = 72 %	YR = 50 %	0.25 M PBS + MeOH (2:1 v/v) 2.0 mmol NaNO_2 0.1 mmol Phenylboronsäure	[36]

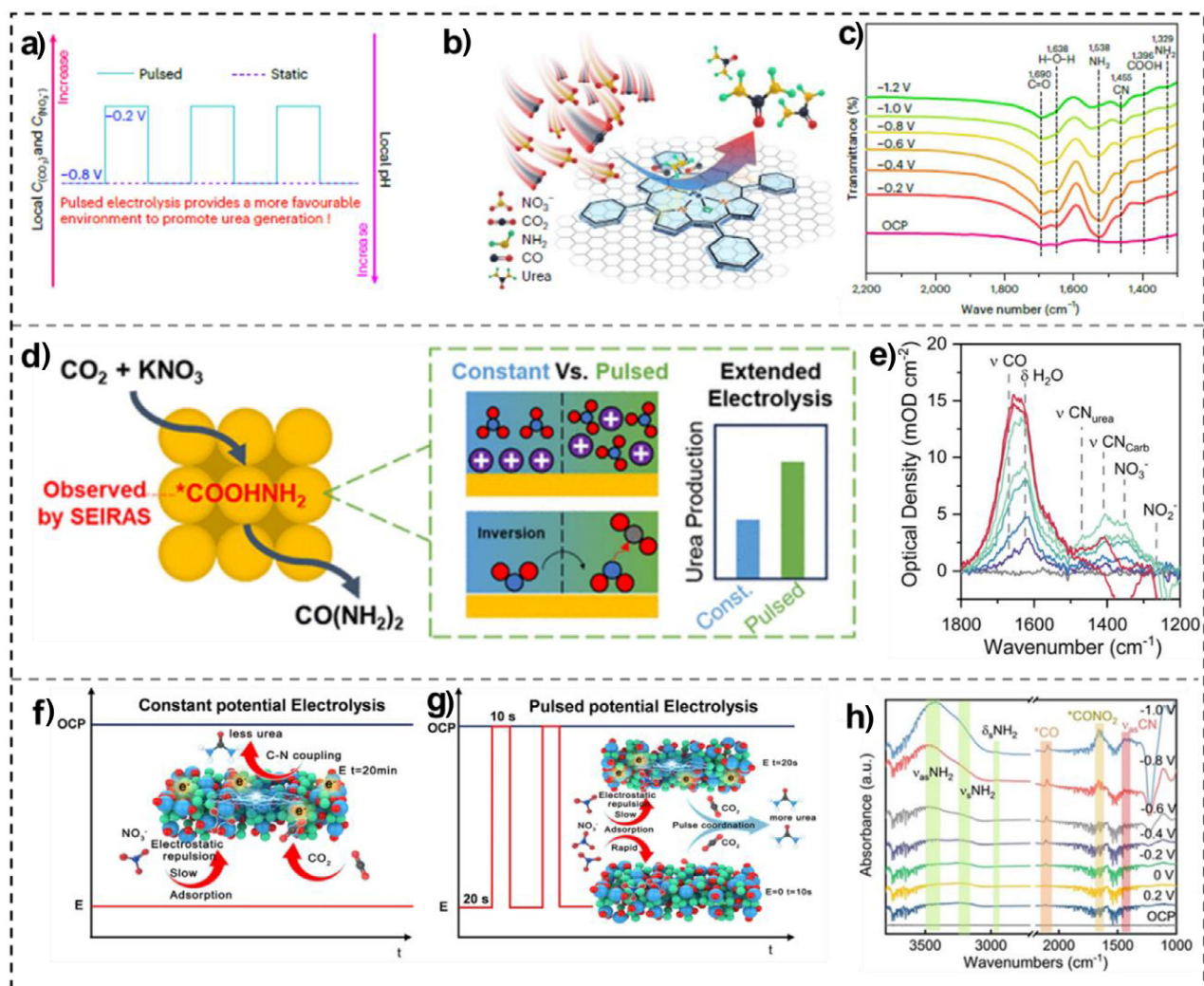


Abbildung 5. (a) Schematische Darstellung des Einflusses des gepulsten Versuchsaufbaus auf die Reaktionsumgebung, (b) schematische Darstellung der C–N-Kopplung über Fe-TPP/CNTs unter gepulster Elektrolyse, (c) operando ATR-SEIRAS-Spektroskopiemessungen zur C–N-Kopplung (wiedergegeben mit Genehmigung aus^[74] Copyright © 2024 Springer Nature), (d) Vergleich der C–N-Kopplung unter stationären und gepulsten Bedingungen, (e) in-situ SEIRAS bei verschiedenen Potentials (wiedergegeben mit Genehmigung aus^[75] Copyright © 2023 ACS), (f) schematische Darstellung der C–N-Ko-Reduktion unter stationärem Potential, (g) unter gepulstem Potential, und (h) in-situ SEIRAS auf CuSiOx bei unterschiedlichen Spannungen (wiedergegeben mit Genehmigung aus^[76] Copyright © 2024 Wiley-VCH).

verändern (Abbildung 5d). Unter gepulsten Bedingungen wurde eine hohe FE von 60,4 % erreicht, während mit kaliumbasierten Elektrolyten (K^+) bei –0,3 V vs. RHE eine maximale Harnstoff-FE von 30,8 % erzielt wurde. Zeitaufgelöste SEIRAS-Spektroskopie bestätigte, dass gepulste Potentials den NO_3^- -Transport durch elektrostatische Anziehungs- und Abstoßeffekte zwischen der polarisierten Elektrode und den Elektrolytspezies verbessern (Abbildung 5e). DFT-Berechnungen zeigten ferner, dass die Potentialmodulation die Desorption adsorbierter Spezies, insbesondere der NO_3^- - und NO_2^- -Anionen, durch erhöhte elektrostatische Abstoßung erleichtert und dadurch aktive Zentren für die C–N-Kopplung auf der Elektrodenoberfläche freilegt.

Darüber hinaus entwickelten Qiu et al. einen $CuSiO_x$ -Nanotubenkatalysator mit zahlreichen atomaren Cu^0 -O–Si-Grenzflächenzentren für die Elektrosynthese von Harnstoff aus NO_3^- -RR und CO_2 -RR unter

gepulsten Elektrolysebedingungen.^[76] Elektrostatische Wechselwirkungen behindern typischerweise die Reduktion von Anionen an der Kathode (Abbildung 5f); dieses Problem kann jedoch durch periodische Änderung des angelegten Potentials wirksam überwunden werden (Abbildung 5g). Die Studie berichtete über eine Harnstoff-YR von ca. $1606,1 \mu g h^{-1} mg_{cat}^{-1}$, eine SE von 79,01 % und eine FE-Stabilität von 80 % über 80 Stunden Betrieb. Unter potentiostatischen Bedingungen wurde eine FE von 57 % bei –0,2 V vs. RHE erreicht, während die höchste Harnstoff-YR von $656,4 \mu g h^{-1} mg_{cat}^{-1}$ bei –0,6 V vs. RHE erzielt wurde. Theoretische Berechnungen und in-situ ATR-SEIRAS-Analysen zeigten, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Harnstoffbildung die C–N-Kopplung zwischen dem hydrierten $*NO_2$ -Intermediat aus NO_3^- -RR und dem $*CO$ -Intermediat aus CO_2 -RR auf der $CuSiO_x$ -Oberfläche umfasst (Abbildung 5h). Die gepulste

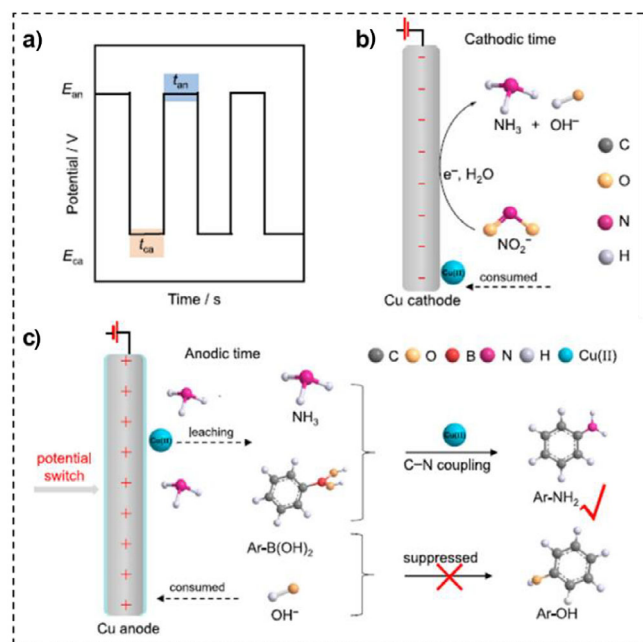


Abbildung 6. a) Profil des gepulsten Potentials, (b) Reduktion von NO_2^- vor Beginn der Pulsung, (c) Bildung von Cu(II) und Chan–Lam-Kopplung beim anodischen Potential (E_{an}) (wiedergegeben aus^[36] veröffentlicht 2023 unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution-Lizenz, CC BY 4.0).

Elektrolyse erwies sich als wirksam zur Überwindung von Stofftransportbegrenzungen durch Erhöhung der lokalen NO_2^- -Konzentration in der Nähe der Elektrode. Die überlegene Leistung wird der dynamischen Modulation der elektrochemischen Umgebung unter gepulsten Bedingungen zugeschrieben, die die NO_3^- -Ionenmigration verbessert und den entscheidenden C–N-Kopplungsschritt erleichtert.

4.2. Elektrosynthese von Aminen

He et al. schlugen die Verwendung einer niedrig koordinierten Kupfer-Nanokoralle (LC-Cu NC) als Kathode für die elektrochemische Umwandlung von NO_2^- zu NH_3 vor, gefolgt von einer C–N-Kopplung mit Arylboronsäuren zur Synthese von Arylaminen.^[36] Unter optimierten gepulsten Bedingungen wurde eine maximale Arylamin-Ausbeute (YR) von etwa 72 % erzielt (Abbildung 6a), wobei Cu in-situ zu Cu(II) oxidiert wird — einer bekannten aktiven Spezies in der Chan–Lam-Kopplungsreaktion.^[77,78] Die elektrochemische ATR-FTIR-Spektroskopie in-situ identifizierte NO_2^- , NO und NH_2 als zentrale Intermediate, die an der Elektrosynthese von Arylaminen beteiligt sind. Zudem bestätigte die Elektronenspinresonanzspektroskopie (EPR) die Bildung eines katalytischen $\text{Cu(II)}\text{--NH}_3$ -Komplexes, der entscheidend für die Ermöglichung des Chan–Lam-Mechanismus ist. Diese Ergebnisse unterstreichen die multifunktionale Rolle der gepulsten Elektrolyse (Abbildung 6b,c), die Folgendes umfasst: (1) die in-situ-Erzeugung des Cu(II) -Katalysators, (2) die Unterdrückung der Phenol-Nebenproduktbildung, und (3) die Modulation der Konzentrationen von Sub-

strat und Zwischenprodukten innerhalb der EDL durch schnelle Polarisationswechsel. Darüber hinaus hebt der reversible Übergang zwischen Cu(II) -Freisetzung während der anodischen Pulse und der Wiederabscheidung während der kathodischen Pulse die dynamische Natur dieses Ansatzes besonders hervor.

5. Ausblick und zukünftige Entwicklungen

5.1. Etablierte Systeme der gepulsten Elektrolyse

Maschinelles Lernen (ML) zur Steuerung der Katalysatormanipulation und Optimierung der Pulsparameter: Die gepulste Elektrolyse stellt besondere Anforderungen an Struktur und Leistung von Katalysatoren, da diese schnelle Potentialzyklen ohne Degradation oder Verlust aktiver Zentren tolerieren müssen, während gleichzeitig Aktivität und Selektivität erhalten bleiben.^[23,79] Neben der Zusammensetzung des Katalysators beeinflussen insbesondere die Oberflächenstruktur und -morphologie die Adsorption und Umwandlung von Zwischenprodukten, was die Notwendigkeit robuster Materialien mit stabiler und anpassungsfähiger Oberflächenchemie unterstreicht.^[29] Zudem sind Pulsparameter eng mit den katalytischen Eigenschaften verknüpft, wodurch maßgeschneiderte Designs erforderlich werden, die nicht gleichgewichtige Zustände und flüchtige Zwischenprodukte berücksichtigen können. Der Wechsel von traditionellen Trial-and-Error-Ansätzen zu ML-gestützten Methoden bietet leistungsstarke Werkzeuge – nicht nur zur Leistungsoptimierung, sondern auch zur Verbesserung der Katalysatorstabilität. ML-Modelle können Korrelationen zwischen Pulsprofilen und Degradationspfaden aufdecken und so die Vorhersage und Entwicklung stressresistenter Katalysatorarchitekturen ermöglichen. Eine derart ML-gesteuerte Katalysatormanipulation reduziert den experimentellen Aufwand erheblich. Repräsentative Beispiele hierfür sind NORR-zu- NH_3 auf CuNi-Legierungen,^[80] Ag-basierte Einatomlegierungen,^[81] NRR auf BaH_2 ,^[82] MXen-basierte Einatomkatalysatoren,^[83] NO_3^- -RR auf CuPd-Nanowürfeln^[84] und CuCo-Legierungen^[85] sowie die durch theoretische Simulation beschleunigte Harnstoffsynthese.^[86] Für zukünftige Entwicklungen sind systematische Untersuchungen zur Kompatibilität spezifischer Katalysatormanipulationen mit maßgeschneiderten Pulsmodulationsstrategien unerlässlich. In diesem Zusammenhang bietet die Einbindung von Design-of-Experiments-Methoden (DoE) in den Pulsmodulationsrahmen besondere Vorteile. In Kombination mit ML kann DoE die Optimierung sowohl des Katalysatordesigns als auch der Pulssteuerung weiter beschleunigen und verfeinern und ermöglicht so eine umfassende und effiziente Erforschung des multidimensionalen Parameterraums.

Rolle der Potentialpolarität und des Elektrolyten: Jüngste Fortschritte in der gepulsten Elektrolyse haben gezeigt, dass sowohl die Leistungsfähigkeit als auch die Selektivität stark von der elektrochemischen Umgebung und den Parametern des Wellenformdesigns abhängen. Das Umschalten zwischen unipolaren und bipolaren Pulsmodi (z. B. positiv/positiv oder negativ/negativ) ermöglicht dabei eine dynamische

Steuerung der elektrochemischen Grenzfläche, wodurch das lokale Reaktionsmikromilieu gezielt feinabgestimmt, konkurrierende Nebenreaktionen unterdrückt und die Produktauswahl verbessert werden können.^[33,51,74] Parallel dazu hat die gezielte Regulierung der Elektrolyt-Mikroumgebung – insbesondere der Einfluss von Kationen^[87] – zunehmende Aufmerksamkeit erlangt, da sie die NRR durch Erleichterung der N≡N Bindungsspaltung^[88] sowie die NO₃-RR durch elektrostatische Stabilisierung der NO₃-Adsorption und die Beschleunigung der Wasserdissoziation für die Hydrierung verbessern kann.^[89–91] Zusammengenommen verdeutlichen diese Erkenntnisse die entscheidende Bedeutung einer rationalen Gestaltung sowohl der Potentialwellenform als auch der Elektrolytumgebung, um neue Selektivitätsmechanismen zu erschließen und die elektrokatalytische Leistung unter gepulsten Bedingungen zu optimieren.

In-situ-Methoden zur mechanistischen Entschlüsselung:

Das Verständnis der mechanistischen Feinheiten bei der Aktivierung reduktiver Stickstoffspezies ist entscheidend für das rationale Design künftiger Elektrokatalysesysteme. In diesem Zusammenhang bietet der Einsatz spektroskopischer und mikroskopischer elektrochemischer in-situ-Techniken unter gepulsten Elektrolysebedingungen eine leistungsstarke Möglichkeit, Reaktionsdynamiken in Echtzeit zu erfassen. Spektrale Methoden wie FTIR^[92,93] und Raman-Spektroskopie^[93,94] liefern strukturelle Einblicke in oberflächengebundene Spezies und Adsorbate, ergänzt durch differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS).^[95,96] Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)^[97] zeigt die elementare Zusammensetzung der Oberfläche und Änderungen des Oxidationszustands während des Betriebs, während Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)^[40,98] lokale chemische Umwandlungen, einschließlich elektronischer Struktur, Bindungslängen, Oxidationszustände und Koordinationsumgebungen, aufklärt. Weitere Ansätze sind elektrochemische Rastermikroskopie (SECM),^[99] die Informationen über Oberflächenadsorbate liefert, sowie Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM),^[100] die dynamische strukturelle und morphologische Entwicklungen im Nano- bis Atommaßstab verfolgt. Zusätzlich ermöglichen in-situ-Isotopenmarkierungsstrategien – unter Verwendung isotopeangereicherter Spezies wie ¹³CO₂, ¹⁵NO₃–, ¹⁵NO₂–, ¹⁵N₂O, ¹⁵NO und ¹⁵N₂ – in Kombination mit sorgfältig gestalteten Kontrollversuchen eine detaillierte Verfolgung der Entstehung, Umwandlung und Wechselwirkung reaktiver Zwischenprodukte unter gepulsten Bedingungen. Diese Methoden sind essenziell, um die Mechanismen der Stickstoffreduktion umfassend zu verstehen und die Entwicklung effizienterer Elektrokatalysatoren gezielt voranzutreiben.

5.2. Neue Themen für die gepulste Elektrolyse

Integration mit oxidativen Biomasseprozessen: Der Ersatz der typischerweise trägen anodischen Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)^[101] durch thermodynamisch günstige elektrochemische Oxidationsreaktionen von Biomasse bietet eine überzeugende Möglichkeit, den Gesamtener-

gieverbrauch zu senken und gleichzeitig an der Anode wertschöpfende Produkte zu erzeugen.^[102] Jüngste Beispiele wurden für NRR in Verbindung mit der Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF),^[103,104] NO₃-RR in Verbindung mit der Oxidation von Ethylenglykol,^[105] Glycerin,^[106–109] Formaldehyd,^[110,111] Methanol^[112] und Glukose berichtet.^[113] In diesem Zusammenhang ist die Anwendung der gepulsten Elektrolyse in solchen gekoppelten Systemen vielversprechend, um die Synchronisation zwischen den kathodischen und anodischen Halbzellenreaktionen zu verbessern und damit die Gesamtleistung, insbesondere hinsichtlich der Produktselektivität, weiter zu steigern. Diese Hypothese wird durch eine aktuelle Arbeit zur Gesamtstickstofffixierung weiter untermauert, in der die gepulste Elektrolyse eine effiziente Kopplung der NRR für NH₃ mit der NOR für die HNO₃-Produktion ermöglichte.^[33]

Elektrosynthese von Hydroxylamin als Produkt oder wichtigem Zwischenprodukt:

Wie bereits erwähnt, ist Hydroxylamin ein wichtiger industrieller Rohstoff. Seine Elektrosynthese bleibt jedoch aufgrund der Neigung von Stickstoffverbindungen zur Überreduktion zu NH₃ eine Herausforderung.^[8] Die meisten Pionierarbeiten haben sich auf die elektrochemische Reduktion von NO unter Verwendung von Katalysatoren mit einer einzigen Metallstelle konzentriert,^[114–116] wodurch ein erhebliches Potenzial für die Anwendung der gepulsten Elektrolyse in einem breiteren Spektrum von industriell relevanten Elektrokatalysatoren und alternativen stickstoffhaltigen Schadstoffen (z. B. NO₃–^[117] / NO₂–^[118]) verbleibt. Darüber hinaus wird erwartet, dass die gepulste Elektrolyse durch die Regulierung von Hydroxylamin als wichtigem Zwischenprodukt aus stickstoffhaltigen Verbindungen Kaskadenwege für die elektrochemische C–N-Kopplung erleichtert. Dies könnte beispielsweise die selektive Herstellung von Aminosäuren durch Co-Reduktion mit Ketsäuren^[119–123] und von Oximen durch Co-Reduktion mit Ketonen oder Aldehyden^[124–128] ermöglichen und somit die synthetische Verwendbarkeit von Hydroxylamin unter kontrollierten elektrochemischen Bedingungen erweitern. Bemerkenswert ist, dass bei der organischen Stickstoff-Elektrosynthese aus CO₂ und stickstoffhaltigen Quellen die elektrokatalytischen C–N Kupplungsreaktionen stark von der Gas-Flüssig-Fest-Dreiphasengrenzfläche und der Grenzflächenwasserstruktur abhängen,^[129] was darauf hindeutet, dass die Kontrolle der Mikroumgebung unter gepulsten Bedingungen die Aktivität und Selektivität entscheidend beeinflussen kann.

Photo-(elektro-)chemische Reduktion von Stickstoffspezies: Obwohl zahlreiche Fortschritte mit zufriedenstellenden YR und FE bei der NH₃-Produktion erzielt wurden, erfordert der elektrokatalytische NO₃-RR-Prozess in den meisten Fällen weiterhin hohe angelegte Spannungen, was zu einem hohen Stromverbrauch führt. Dieser Energiebedarf kann jedoch durch die Entwicklung von Photoelektroden deutlich reduziert werden.^[130] Insbesondere erzeugen halbleitende Photoelektroden unter Sonnenlicht eine eingebaute Photospannung, die genutzt werden kann, um das Betriebspotential in einen positiveren Bereich zu verschieben. Dieses Prinzip wurde bereits erfolgreich bei Photoelektroden für die

Tabelle 3: Vergleich zwischen statischer und gepulster Elektrolyse zur Reduktion von Stickstoffspezies.

Aspekt	Statische Elektrolyse	Literaturstelle	Gepulste Elektrolyse	Literaturstelle
Steuerung des Reaktionspfads	Begrenzt; durch stationäre Kinetik bestimmt	[138]	Erweitert; dynamische Modulation ermöglicht selektive Reaktionspfade	[66]
Stabilisierung von Zwischenprodukten	Führt häufig zu Akkumulation oder Katalysatorvergiftung	[139]	Zeitliche Trennung erlaubt eine präzisere Kontrolle von Zwischenprodukten	[140]
Selektivität	Mittelmäßig; anfällig für Nebenreaktionen	[141]	Verbessert; geeignete Pulssteuerung kann unerwünschte Reaktionen unterdrücken	[33, 74]
Katalysatorstabilität / Reproduzierbarkeit	Begrenzung durch Deaktivierung bei längeren Redoxzyklen	[142, 143]	Potenziell verbessert durch Regeneration aktiver Zentren und Phasenbildung	[53]
Kompatibilität mit erneuerbaren Energiequellen	Erfordert Puffer- bzw. Speichersysteme	[144]	Vorteilhaft kompatibel mit intermittierenden Energiequellen	[145]
Mechanistisches Verständnis	Teilweise etabliert	[146]	Fortschreitende Entwicklung durch fortgeschrittene In-situ-Diagnostik und Reaktordesign	[23]

HER^[130] und die CO₂RR^[131] demonstriert. Nichtsdestotrotz befindet sich die Anwendung der photoelektrochemischen (PEC) Methode zur Umwandlung von Stickstoffspezies in NH₃ und verwandte Produkte noch in einem frühen Entwicklungsstadium. In einer entsprechenden Arbeit haben Zhang et al.^[132] die PEC-Umwandlung von NO₃⁻ zu NH₃ unter Verwendung einer mit Gold dekorierten, geordneten Silizium-Nanodraht-Photokathode demonstriert. Dabei wurde eine NH₃ FE von 95,6 % bei 0,2 V vs. RHE erreicht — ein positiveres Potential als das thermodynamische Reduktionspotential von NO₃⁻, ermöglicht durch die Photospannung. Die Autoren führen die hohe FE darauf zurück, dass sowohl die Si- als auch die Au-Oberflächen für konkurrierende HER-Prozesse inaktiv sind.

Darüber hinaus wurde durch die Integration von CO₂RR mit NO₃⁻RR gezeigt, dass halbleitende Photoelektroden unter Sonneneinstrahlung eine effiziente photoelektrochemische (PEC) Harnstoffsynthese ermöglichen. In einer entsprechenden Arbeit berichteten Xu et al.^[133] über ein effektives PEC-Verfahren zur Harnstoffsynthese durch gleichzeitige Reduktion von CO₂ und NO₃⁻ an einer Cu₂O-Photokathode unter AM 1.5G-Bestrahlung. Dabei wurde eine Harnstoffbildungsrate von etwa 30 μmol g⁻¹ h⁻¹ und eine FE von 13 % bei einem niedrigen externen Potential von -0,017 V vs. RHE erzielt. Experimentelle Daten in Kombination mit theoretischen Berechnungen deuteten darauf hin, dass die adsorbierten CO* und NO₂*-Spezies als Schlüsselintermediate wirken, wobei die damit verbundene C–N-Kopplung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

5.3. Nachhaltigkeit und Skalierbarkeit

Übertragung vom Labor- zum industriellen Maßstab: Trotz vielversprechender Fortschritte bei der gepulsten elektrochemischen Reduktion von Stickstoffspezies erfordert die Umsetzung im großtechnischen Maßstab ein vertieftes mechanistisches Verständnis.^[134] Die zuvor beschriebenen zeitaufgelösten in-situ-Charakterisierungsmethoden, in Kombination mit ML-basierten Frameworks, sind entscheidend für die Etablierung prädiktiver Designprinzipien für Pul-

sprotokolle. Aus anwendungstechnischer Sicht erreichen die derzeitigen Demonstrationen Leistungswerte und Betriebsdauern, die deutlich unter den industriellen Benchmarks liegen (z. B. Stromdichten > 500 mA cm⁻² und Betriebsstabilität > 1000 h). Die Schließung dieser Lücke erfordert eine systematische Bewertung von Katalysatorstabilität, Reproduzierbarkeit und Selektivität unter praxisnahen Bedingungen — ergänzt durch standardisierte Protokolle sowie eine sorgfältige Optimierung von Zellarchitektur und Pulsparametern, um unerwünschte Nebenreaktionen zu minimieren und eine breitere Anwendbarkeit zu ermöglichen.^[73,111] Darüber hinaus erlaubt die gepulste Elektrolyse zwar eine zeitliche Trennung von Adsorptions-, Aktivierungs- und Desorptionschritten, jedoch müssen die Herausforderungen bei der Aufrechterhaltung einer konsistenten Leistung unter dynamisch wechselnden Potentialen sorgfältig adressiert werden. In diesem Zusammenhang bietet Tabelle 3 einen umfassenden Vergleich zwischen statischer und gepulster Elektrolyse.

Techno-ökonomische Analyse (TEA): Trotz erheblicher Fortschritte in Selektivität und Energieeffizienz sind gepulste elektrochemische Systeme bislang weitgehend im Hinblick auf ihre techno-ökonomische (TEA) Tragfähigkeit unerforscht. Frühphasige Bewertungen stationärer NH₃-Syntheseprozesse — etwa der NRR zu NH₃,^[135] NO₃⁻RR zu NH₃^[42,136] sowie NO₃⁻RR zu NH₃ gekoppelt mit der Glycerin-zu-Ameisensäure-Oxidation^[108] oder von C–N-Kopplungsreaktionen^[137] — deuten darauf hin, dass hoher Energiebedarf, Katalysatordegradation und Prozesskomplexität zu den zentralen Kostentreibern zählen. Der gepulste Betrieb bringt zusätzliche Herausforderungen hinsichtlich Energieversorgung und Systemsteuerung mit sich, die potenziell zu erhöhten Kapital- und Betriebskosten führen können, sofern sie nicht durch integrierte und modulare Systemdesigns kompensiert werden. Vor diesem Hintergrund sind standardisierte Bewertungsmetriken sowie dynamische TEA-Frameworks, die variable Eingangsdaten und Pulsparameter berücksichtigen, dringend erforderlich.

Hybride solar-/windbetriebene Impulsreaktoren: Die Integration der gepulsten Elektrolyse mit intermittierenden erneuerbaren Energiequellen (z. B. Solar- und Windenergie) stellt einen vielversprechenden Ansatz für eine

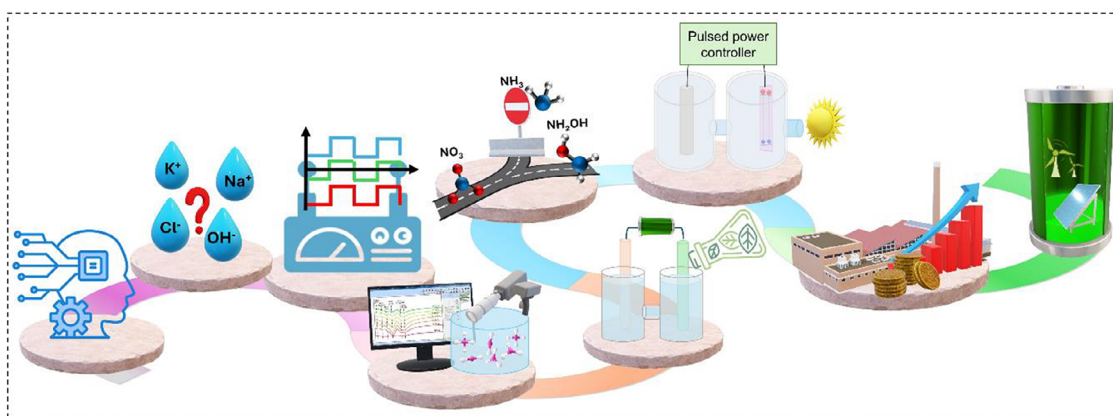


Abbildung 7. Schematische Darstellung der Perspektiven für etablierte Ansätze und zukünftige Entwicklungen im Bereich der gepulsten Elektrolyse.

nachhaltige Stickstoffumwandlung dar. Die variable Natur erneuerbarer Elektrizität ergänzt den dynamischen Betrieb gepulster Systeme und ermöglicht eine reaktionsschnelle Lastverteilung sowie eine effizientere Energienutzung. Fortschritte in der Leistungselektronik und in intelligenten Steuerungssystemen können die Pulsprofile in Echtzeit weiter optimieren, um sie an die jeweiligen Energieversorgungsbedingungen anzupassen. Darüber hinaus könnten dezentral betriebene, erneuerbar gespeiste Elektrolyseure die lokale Produktion stickstoffbasierter Chemikalien in netzfernen oder landwirtschaftlichen Umgebungen ermöglichen.^[118–120] Die Gewährleistung einer stabilen Systemleistung unter schwankenden Energiezuführungen bleibt jedoch eine zentrale Forschungspriorität.

6. Zusammenfassung

Diese Übersicht hebt die gepulste Elektrolyse als vielversprechende Strategie hervor, um zentrale Einschränkungen konventioneller potentiostatischer Verfahren zur Aktivierung von Stickstoffspezies zu überwinden, insbesondere durch gezielte Modulation von Elektrokatalysatoren und mikrostrukturelles Reaktionsdesign. Obwohl sich dieses Forschungsfeld noch in einem frühen Entwicklungsstadium befindet, birgt die datengetriebene Optimierung von Pulsparametern in Kombination mit fortgeschrittenen experimentellen und theoretischen Ansätzen erhebliches Potenzial zur Aufklärung grundlegender Struktur–Aktivitäts–Beziehungen unter dynamischen Bedingungen. Die Analyse neuer Forschungsperspektiven unterstreicht das transformative Potenzial der gepulsten Elektrolyse für eine nachhaltige, steuerbare und skalierbare Synthese stickstoffbasierter Chemikalien (Abbildung 7).

Danksagung

Die Johannes Gutenberg-Universität Mainz wird für die finanzielle Unterstützung dankend anerkannt. D.G. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für ein Walter-Benjamin-Stipendium (Projektnummer 510966757). C.N. und

D.G. danken der Carl-Zeiss-Stiftung für die finanzielle Förderung im Rahmen des Projekts (Halocycles P2021-10-007). R.L. und B.F.M. danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für Postdoktorandenstipendien (Projektnummern 1186323 und 1231127). G.C. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein Kurzzeitforschungsstipendium (57760550). T.B. und D.L. danken der National Natural Science Foundation of China (Projektnummer 52002094), der Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (Projektnummer 2025A1515011995) sowie dem State Key Laboratory of Precision Welding & Joining of Materials and Structures (Projektnummern 24-Z-17 und 24-T-08) für die finanzielle Unterstützung. R.L. und D.G. danken für die Förderung durch den Top-Level-Forschungsbereich SusInnoScience des Landes Rheinland-Pfalz.

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren nennen keine Interessenkonflikte.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Data sharing is not applicable to this article as no new data were created or analyzed in this study.

Schlüsselwörter: C–N-Bindungskopplung • Elektrokatalysatormodulation • Gepulste Elektrolyse • Reaktionsmikroumgebung • Stickstoffaktivierung

- [1] B. Gu, X. Zhang, S. K. Lam, Y. Yu, H. J. M. van Grinsven, S. Zhang, X. Wang, B. L. Bodirsky, S. Wang, J. Duan, C. Ren, L. Bouwman, W. Vries, J. Xu, M. Sutton, D. Chen, *Nature* **2023**, 613, 77–84.
- [2] H. Xu, Y. Ma, J. Chen, W. X. Zhang, J. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51, 2710–2758.
- [3] P. H. van Langevelde, I. Katsounaros, M. T. M. Koper, *Joule* **2021**, 5, 290–294.

- [4] H. Zhang, K. Fang, J. Yang, H. Chen, J. Ning, H. Wang, Y. Hu, *Coord. Chem. Rev.* **2024**, 506, 215723.
- [5] E. Murphy, Y. Liu, I. Matanovic, M. Rüschler, Y. Huang, A. Ly, S. Guo, W. Zang, X. Yan, A. Martini, J. Timoshenko, B.R. Cuenya, I. V. Zenyuk, X. Pan, E. D. Spoerke, P. Atanasov, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 4554.
- [6] H. Qian, Z. Yuan, N. Chen, X. Zhu, S. Huang, C. Lu, K. Liu, F. Zhou, P. Smith, H. Tian, X. Qu, J. Zou, S. Liu, Z. Song, W. Zhang, S. Wang, Z. Liu, G. Li, Z. Shang, Y. Ding, K. Groenigen, Y. Jiang, *Nat. Commun.* **2025**, 16, 2775.
- [7] B. Aryal, R. Gurung, A. F. Camargo, G. Fongaro, H. Treichel, B. Mainali, M. J. Angove, H. H. Ngo, W. Guo, S. R. Padel, *Environ. Pollut.* **2022**, 314, 120272.
- [8] M. Guo, Y. Zhang, C. Guo, Y. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202509053.
- [9] S. O. Simonetti, S. B. Beil, S. R. Waldvogel, *ACS Electrochem.* **2025**, 6, 805–818.
- [10] M. A. Nawaz, R. Blay-Roger, M. Saif, F. Meng, J. González-Arias, B. Miao, L. F. Bobadilla, T. Ramirez-Reina, J. A. Odriozola, *ACS Catal.* **2023**, 13, 14415–14453.
- [11] J. Lim, C. A. Fernández, S. W. Lee, M. C. Hatzell, *ACS Energy Lett.* **2021**, 6, 3676–3685.
- [12] G. F. Costa, M. Escudero-Escribano, *JACS Au* **2025**, 5, 1538–1548.
- [13] M. Jiang, M. Zhu, M. Wang, Y. He, X. Luo, C. Wu, L. Zhang, Z. Jin, *ACS Nano* **2023**, 17, 3209–3224.
- [14] J. John, D. R. MacFarlane, A. N. Simonov, *Nat. Catal.* **2023**, 6, 1125–1130.
- [15] Y. Xiong, Y. Wang, J. Zhou, F. Liu, F. Hao, Z. Fan, *Adv. Mater.* **2024**, 36, 2304021.
- [16] C. Lv, L. Zhong, H. Liu, Z. Fang, C. Yan, M. Chen, Y. Kong, C. Lee, D. Liu, S. Li, J. Liu, L. Song, G. Chen, Q. Yan, G. Yu, *Nat. Sustain.* **2021**, 4, 868–876.
- [17] Y. Liu, X. Yu, X. Li, X. Liu, C. Ye, T. Ling, X. Wang, Z. Zhu, J. Shan, *ACS Nano* **2024**, 18, 23894–23911.
- [18] D. Chen, J. Liu, J. Shen, Y. Zhang, H. Shao, C. Chen, S. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2024**, 14, 2303820.
- [19] K. Huang, K. Tang, M. Wang, Y. Wang, T. Jiang, M. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34, 2315324.
- [20] T. Hou, T. Shan, H. Rong, J. Zhang, *ChemSusChem* **2025**, 18, e202402331.
- [21] S. Meng, Y. Ling, M. Yang, X. Zhao, A. I. Osman, A. H. Al-Muhtaseb, D. W. Rooney, P. S. Yap, *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, 11, 109418.
- [22] F. Shafiq, L. Yang, W. Zhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, 26, 11208–11216.
- [23] Z. Masaud, G. Liu, L. E. Roseng, K. Wang, *Chem. Eng. J.* **2023**, 475, 145882.
- [24] F. Liu, R. Zhou, C. Zhang, Z. Wu, H. Ren, H. Y. Ng, *Chem. Eng. J.* **2024**, 479, 147588.
- [25] T. Liu, J. Wang, X. Yang, M. Gong, *J. Energy Chem.* **2021**, 59, 69–82.
- [26] R. C. DiDomenico, T. Hanrath, *ACS Energy Lett.* **2022**, 7, 292–299.
- [27] F. Rocha, J. Proost, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, 46, 28925–28935.
- [28] S. Zhang, X. Cao, B. Wang, J. Wei, L. Zhou, J. Han, J. Yun, *Int. J. Hydrogen Energy* **2025**, 109, 684–693.
- [29] W. Chen, Y. He, Y. Zou, S. Wang, *Natl. Sci. Open* **2024**, 3, 20240047.
- [30] T. Ito, J. Raj, T. Zhang, S. Roy, J. Wu, *EES Catal.* **2024**, 2, 997–1005.
- [31] H. Huang, R. Bi, J. Cui, M.-M. Hu, L. Tian, X. Yang, L. Zhang, *J. Energy Chem.* **2021**, 59, 405–418.
- [32] M. Garedew, C. H. Lam, L. Petitjean, S. Huang, B. Song, F. Lin, J. E. Jackson, C. M. Saffron, P. T. Anastas, *Green Chem.* **2021**, 23, 2868–2899.
- [33] M. Guo, L. Fang, L. Zhang, M. Li, M. Cong, X. Guan, C. Shi, C. Gu, X. Liu, Y. Wang, X. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202217635.
- [34] Y. Huang, C. He, C. Cheng, S. Han, M. He, Y. Wang, N. Meng, B. Zhang, Q. Lu, Y. Yu, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 7368.
- [35] Z. Wang, Y. Liu, S. Liu, Y. Cao, S. Qiu, F. Deng, *Catalysts* **2023**, 13, 1410.
- [36] M. He, Y. Wu, R. Li, Y. Wang, C. Liu, B. Zhang, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 5088.
- [37] J. M. McEnaney, S. J. Blair, A. C. Nielander, J. A. Schwalbe, D. M. Koshy, M. Cargnello, T. F. Jaramillo, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 2672–2681.
- [38] E. R. Corson, J. Guo, W. A. Tarpeh, *J. Electrochem. Soc.* **2024**, 171, 046503.
- [39] F. Dou, F. Guo, B. Li, K. Zhang, N. Graham, W. Yu, *J. Hazard. Mater.* **2024**, 472, 134522.
- [40] Y. Fu, S. Wang, Y. Wang, P. Wei, J. Shao, T. Liu, G. Wang, X. Bao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202303327.
- [41] Y. Wang, W. Zhou, R. Jia, Y. Yu, B. Zhang, *Angew. Chem.* **2020**, 132, 5388–5392.
- [42] Q. Wu, X. Fan, B. Shan, Y. Liu, *Nat. Commun.* **2025**, 16, 3479.
- [43] J. Zhang, L. Huang, W. W. Tjiu, C. Wu, M. Zhang, S. Bin Dolmanan, S. Wang, M. Wang, S. Xi, Z. Aabdin, Y. Lum, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 30708–30714.
- [44] L. Bai, F. Franco, J. Timoshenko, C. Rettenmaier, F. Scholten, H. S. Jeon, A. Yoon, M. Rüschler, A. Herzog, F. T. Haase, S. Kühn, S. Chee, A. Bergmann, R. Beatriz, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 9665–9678.
- [45] X. Yu, K. Li, F. Li, B. Wang, S. Sun, Y. Tang, Z. Li, K. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* **2025**, 686, 162078.
- [46] J. Zhou, F. Pan, Q. Yao, Y. Zhu, H. Ma, J. Niu, J. Xie, *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, 317, 121811.
- [47] Y. Xu, Y. Wen, T. Ren, H. Yu, K. Deng, Z. Wang, X. Li, L. Wang, H. Wang, *Appl. Catal. B Environ.* **2023**, 320, 121981.
- [48] X. Feng, J. Liu, Y. Kong, Z. Zhang, Z. Zhang, S. Li, L. Tong, X. Gao, J. Zhang, *Adv. Mater.* **2024**, 36, 2405660.
- [49] Y. Bai, Z. Fang, K. Jia, X. Jiang, Y. Gao, C. Lin, D. Ma, J. Li, H. Bai, W. Fan, *Small* **2024**, 21, 2408546.
- [50] Q. Chen, X. An, Q. Liu, X. Wu, L. Xie, J. Zhang, W. Yao, M. S. Hamdy, Q. Kong, X. Sun, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 517–520.
- [51] F. Liu, Z. Wu, D. Wang, H. Ren, R. Zhou, C. Zhang, *Chem. Eng. J.* **2025**, 507, 160652.
- [52] Y. Bu, C. Wang, W. Zhang, X. Yang, J. Ding, G. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202217337.
- [53] N. Zhou, Z. Wang, N. Zhang, D. Bao, H. Zhong, X. Zhang, *ACS Catal.* **2023**, 13, 7529–7537.
- [54] Y. Bu, W. Yu, Q. Yang, W. Zhang, Q. Sun, W. Wu, P. Cui, C. Wang, G. Gao, *Environ. Sci. Technol.* **2024**, 58, 12708–12718.
- [55] Z. Wei, S. Yu, C. Li, *Catal. Sci. Technol.* **2024**, 5128–5142.
- [56] K. W. Jeon, S. Huo, B. I. Espinosa, X. Wang, *Top. Catal.* **2024**, DOI 10.1007/s11244-024-01933-9.
- [57] Y. Chu, Y. Cheng, P. Wang, J. Bai, X. Guan, S. Wang, C. Lan, H. Wu, Z. Shi, S. Zhu, W. Liu, C. Liu, M. Xiao, W. Xing, *Sci. China Chem.* **2024**, 68, 1541–1549.
- [58] S. Xiang, X. Zhang, *Acta Metall. Sin. English Lett.* **2020**, 33, 281–289.
- [59] F. Lv, M. Sun, Y. Hu, J. Xu, W. Huang, N. Han, B. Huang, Y. Li, *Energy Environ. Sci.* **2022**, 16, 201–209.
- [60] W. Chen, L. Zhang, L. Xu, Y. He, H. Pang, S. Wang, Y. Zou, *Nat. Commun.* **2024**, 15, 2420.
- [61] Y. Bu, W. Yu, W. Zhang, C. Wang, J. Ding, G. Gao, *Nano Lett.* **2024**, 24, 2812–2820.
- [62] J. Wang, H. Y. Tan, M. Y. Qi, J. Y. Li, Z. R. Tang, N. T. Suen, Y. J. Xu, H. M. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 5013–5050.
- [63] J. Zhang, Z. Zhang, T. Chen, J. Zhang, Y. Zhang, *Nanomaterials* **2025**, 15, 648.

- [64] M. Heßelmann, D. Felder, W. Plischka, S. Nabi, J. Linkhorst, M. Wessling, R. Keller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202406924.
- [65] K. Ye, T. W. Jiang, H. D. Jung, P. Shen, S. M. Jang, Z. Weng, S. Back, W. Bin Cai, K. Jiang, *Nat. Commun.* **2024**, 15, 9781.
- [66] P. Li, R. Li, Y. Liu, M. Xie, Z. Jin, G. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 6471–6479.
- [67] R. Zhao, Q. Yan, L. Lu, L. Yu, H. Chen, T. Yan, L. Liu, J. Xi, *ACS Catal.* **2024**, 17046–17054.
- [68] Q. Yang, Y. Bu, S. Pu, L. Chu, W. Huang, X. Zhu, C. Liu, G. Fang, P. Cui, D. Zhou, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202400428.
- [69] X. Zhu, J. Huang, M. Eikerling, *Acc. Chem. Res.* **2024**, 57, 2080–2092.
- [70] A. Paradelo Rodríguez, G. Mul, B. T. Mei, *ACS Eng. Au.* **2025**, 5, 27–35.
- [71] R. Boppella, M. Ahmadi, B. M. Arndt, D. R. Lustig, M. Nazemi, *ACS Catal.* **2024**, 14, 18223–18236.
- [72] K. Zhang, G. Liu, Q. Wang, X. Huo, X. Zou, M. Tang, X. Zhang, L. An, *Adv. Sci.* **2025**, e07720.
- [73] Z. Li, Z. Shi, Y. Ou, L. Zhong, C. Yan, C. Zhang, K. Song, H. Liu, D. Liu, P. Song, H. Liu, D. Liu, P. Song, C. Yin, Z. Qi, L. Song, C. Lv, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202510287.
- [74] Q. Hu, W. Zhou, S. Qi, Q. Huo, X. Li, M. Lv, X. Chen, C. Feng, J. Yu, X. Chai, H. Yang, C. He, *Nat. Sustain.* **2024**, 7, 442–451.
- [75] C. S. Gerke, M. Klenk, P. Zapol, V. S. Thoi, *ACS Catal.* **2023**, 13, 14540–14547.
- [76] W. Qiu, S. Qin, Y. Li, N. Cao, W. Cui, Z. Zhang, Z. Zhuang, D. Wang, Y. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202402684.
- [77] J. C. Vantourout, H. N. Miras, A. Isidro-Llobet, S. Sproules, A. J. B. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 4769–4779.
- [78] M. J. West, J. W. B. Fyfe, J. C. Vantourout, A. J. B. Watson, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 12491–12523.
- [79] S. N. Steinmann, Q. Wang, Z. W. Seh, *Mater. Horiz.* **2023**, 10, 393–406.
- [80] J. Feng, Y. Ji, Y. Li, *J. Mater. Chem. A* **2023**, 11, 14195–14203.
- [81] J. Liu, S. Wang, Y. Tian, H. Guo, X. Chen, W. Lei, Y. Yu, C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 64, e202414314.
- [82] A. Tosello Gardini, U. Raucci, M. Parrinello, *Nat. Commun.* **2025**, 16, 2475.
- [83] D. Singh, S. Razaq, S. Faridi, K. S. Exner, *Mater. Today* **2025**, 86, 575–579.
- [84] Q. Gao, H. S. Pillai, Y. Huang, S. Liu, Q. Mu, X. Han, Z. Yan, H. Zhou, Q. He, H. Xin, H. Zhu, *Nat. Commun.* **2022**, 13, 2338.
- [85] Y. Hu, B. Hu, H. Lan, J. Gong, R. Hu, D. Wang, W.-D. Zhang, M. Yan, Q. Wang, Y. Liu, H. Xia, M. Yao, M. Du, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2025**, 17, 6161–6174.
- [86] J. Liu, X. Guo, T. Frauenheim, Y. Gu, L. Kou, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34, 2313420.
- [87] Q. Wu, Z. J. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202505022.
- [88] X. Mao, X. Bai, G. Wu, Q. Qin, A. P. O'Mullane, Y. Jiao, A. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 18743–18752.
- [89] W. Wen, S. Fang, Y. Zhou, Y. Zhao, P. Li, X. Y. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202408382.
- [90] W. Liu, M. Xia, C. Zhao, B. Chong, J. Chen, H. Li, H. Ou, G. Yang, *Nat. Commun.* **2024**, 15, 3524.
- [91] S.-J. Qian, H. Cao, X.-M. Lv, J. Li, Y.-G. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 21032–21040.
- [92] H. Jiang, G.-F. Chen, O. Savateev, J. Xue, L.-X. Ding, Z. Liang, M. Antonietti, H. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202218717.
- [93] S. Lu, G. Lin, H. Yan, Y. Li, T. Qi, Y. Li, S. Liang, L. Jiang, *ACS Catal.* **2024**, 14, 14887–14894.
- [94] Y. Wang, W. Zhou, R. Jia, Y. Yu, B. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 5350–5354.
- [95] X. Feng, J. Liu, Y. Kong, Z. Zhang, Z. Zhang, S. Li, L. Tong, X. Gao, J. Zhang, *Adv. Mater.* **2024**, 36, 2311434.
- [96] R. Gao, J. Zhang, G. Fan, X. Wang, F. Ding, Y. Guo, C. Han, Y. Gao, A. Shen, J. Ding, L. Wu, X. Gu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202505948.
- [97] C. Yang, F. Yue, T. Wei, X. Li, W. Zhu, C. Wang, Y. Zhen, F. Fu, Y. Liang, *J. Energy Chem.* **2025**, 102, 73–83.
- [98] Y. Wang, A. Xu, Z. Wang, L. Huang, J. Li, F. Li, J. Wicks, M. Luo, D. H. Nam, C. S. Tan, Y. Ding, J. Wu, Y. Lum, C.T. Dinh, D. Sinton, G. Zheng, E. H. Sargent, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 5702–5708.
- [99] J. S. Barroso-Martínez, M. Escudero-Escribano, *ChemCat-Chem* **2025**, 17, e00352.
- [100] J. Zhang, T. Quast, B. Eid, Y. T. Chen, R. Zerdoumi, S. Dieckhöfer, J. R. C. Junqueira, S. Seisel, W. Schuhmann, *Nat. Commun.* **2024**, 15, 8583.
- [101] C. Nickel, D. L. Troglauer, Z. Dallos, D. Abid, K. Sowa, M. O. Cichocka, U. Kolb, B. Mashtakov, B. F. Mohazzab, S. Han, L. Prädell, L. Ci, D. Li, X. Lin, M. Hua, R. Liu, D. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202424074.
- [102] B. F. Mohazzab, K. Torabi, D. Gao, *Sustain. Energy Fuels* **2024**, 8, 5620–5637.
- [103] G. R. Xu, M. Batmunkh, S. Donne, H. Jin, J. X. Jiang, Y. Chen, T. Ma, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 25433–25440.
- [104] Q. Qin, T. Heil, J. Schmidt, M. Schmallegger, G. Gescheidt, M. Antonietti, M. Oschatz, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2, 8359–8365.
- [105] J. Wu, X. Cheng, Y. Tong, Z. Yu, C. Lin, N. Zhang, L. Chen, P. Chen, *ACS Catal.* **2024**, 14, 18095–18106.
- [106] C. Li, H. Li, B. Zhang, H. Li, Y. Wang, X. Wang, P. Das, Y. Li, X. Wu, Y. Li, Y. Cui, J. Xiao, Z. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202411542.
- [107] X. Wang, J. (Jayden) Wang, H. Hu, C. Yin, L.-Y. Chang, Y. Zhu, J. Wang, M. Yang, *Adv. Mater.* **2025**, 37, 2504505.
- [108] J. Wang, H. T. D. Bui, H. Hu, S. Kong, X. Wang, H. Zhu, J. Ma, J. Xu, Y. Liu, L. Liu, W. Chen, H. Bi, M. Yang, F. Huang, T. Brinck, J. Wang, *Adv. Mater.* **2025**, 37, 2418451.
- [109] S. Li, P. Ma, C. Gao, L. Liu, X. Wang, M. Shakouri, R. Chernikov, K. Wang, D. Liu, R. Ma, J. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2022**, 15, 3004–3014.
- [110] L. Xiao, W. Dai, S. Mou, X. Wang, Q. Cheng, F. Dong, *Energy Environ. Sci.* **2023**, 16, 2696–2704.
- [111] L. Zhang, Y. Cai, Y. Li, C. Sun, Y. Xiao, Y. Yang, D. Chen, D. Xiao, C. F. Lee, Y. Wang, S. Feng, H. Wang, Y. Shao, T. Chan., H. Ishii, N. Hiraoka, X. Wang, J. Luo, L. Han, *Energy Environ. Sci.* **2025**, 18, 2804–2816.
- [112] X. Cheng, Z. Xie, S. Zha, Q. Xu, S. Ci, Z. Wen, *J. Mater. Chem. A* **2025**, 13, 13286–13294.
- [113] A. Chaturvedi, S. Gaber, S. Kaur, K. C. Ranjeesh, T. C. Nagaiah, D. Shetty, *ACS Energy Lett.* **2024**, 9, 2484–2491.
- [114] R. Yang, Y. Wang, H. Li, J. Zhou, Z. Gao, C. Liu, B. Zhang, *Angew. Chem.* **2024**, 136, e20231716.
- [115] J. Zhou, S. Han, R. Yang, T. Li, W. Li, Y. Wang, Y. Yu, B. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202305184.
- [116] D. H. Kim, S. Ringe, H. Kim, S. Kim, B. Kim, G. Bae, H. S. Oh, F. Jaouen, W. Kim, H. Kim, C. Choi, *Nat. Commun.* **2021**, 12, 1856.
- [117] C. Guo, M. Guo, Y. Zhang, S. Han, Y. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 14869–14877.
- [118] Y. Tang, Z. Jiang, Y. Yuan, L. Xu, C. Jin, B. Chen, Z. Lin, J. Zao, J. Du, X. Zhang, X. Gao, Y. Liang, *Nat. Commun.* **2024**, 15, 9800.
- [119] J. Wu, L. Xu, Z. Kong, K. Gu, Y. Lu, X. Wu, Y. Zou, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202311196.
- [120] J. E. Kim, J. H. Jang, K. M. Lee, M. Balamurugan, Y. I. Jo, M. Y. Lee, S. Choi, S. W. Im, K. T. Nam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 21943–21951.
- [121] M. Li, Y. Wu, B.-H. Zhao, C. Cheng, J. Zhao, C. Liu, B. Zhang, *Nat. Catal.* **2023**, 6, 906–915.

- [122] Z. Zhu, Y. Jiang, L. Xu, Q. An, T. T. T. Nga, J. Chen, Y. Fan, Q. Liu, C. L. Dong, S. Wang, Y. Zou, *Adv. Mater.* **2025**, *37*, 2409864
- [123] G. Wu, Z. Ma, T. Heil, L. Zhang, W. Hu, G. Wu, W. He, L. Dai, Y. Huang, Q. Qin, *Adv. Mater.* **2025**, *37*, 2418233.
- [124] Y. Wu, J. Zhao, C. Wang, T. Li, B. H. Zhao, Z. Song, C. Liu, B. Zhang, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 3057.
- [125] W. Chen, Y. Wu, Y. Jiang, G. Yang, Y. Li, L. Xu, M. Yang, B. Wu, Y. Pan, Y. Xu, Q. Liu, C. Chen, F. Peng, S. Wang, Y. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 6294–6306.
- [126] R. Xiang, S. Wang, P. Liao, F. Xie, J. Kang, S. Li, J. Xian, L. Guo, G. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202312239.
- [127] Y. Wu, W. Chen, Y. Jiang, Y. Xu, B. Zhou, L. Xu, C. Xie, M. Yang, M. Qiu, D. Wang, Q. Liu, Q. Liu, S. Wang, Y. Zou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202305491.
- [128] J. Sharp, A. Ciotti, H. Andrews, S. R. Udayasurian, M. García-Melchor, T. Li, *ACS Catal.* **2024**, *14*, 3287–3297.
- [129] C. Liu, Y. Gao, B. Zhang, *Nat. Synth.* **2024**, *3*, 794–796.
- [130] J. Ding, Y. Lyu, H. Zhou, B. Johannessen, X. Zhang, J. Zheng, S. P. Jiang, S. Wang, *Appl. Catal. B Environ. Energy* **2024**, *345*, 123735.
- [131] X. Chang, T. Wang, P. Yang, G. Zhang, J. Gong, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1804710.
- [132] M. Li, Q. Shi, Z. Li, M. Xu, S. Yu, Y. Wang, S.-M. Xu, H. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202406515.
- [133] H. E. Kim, J. Kim, E. C. Ra, H. Zhang, Y. J. Jang, J. S. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204117.
- [134] Y. Cao, S. Yuan, L. Meng, Y. Wang, Y. Hai, S. Su, W. Ding, Z. Liu, X. Li, M. Luo, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, *11*, 7965–7985.
- [135] B. Izelaar, M. Ramdin, A. Vlierboom, M. Pérez-Fortes, D. van der Slikke, A. Sajeew Kumar, W. de Jong, F. M. Mulder, R. Kortlever, *Energy Environ. Sci.* **2024**, 7983–7998.
- [136] Q. Zhang, W. Ye, W. Chen, W. Zeng, Y. Xu, B. Liang, Q. Wang, S. Wu, X. Dong, Y. Li, X. Ren, H. Cao, D. Zhang, X. Han, S. Ye, J. Liu, Q. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202504815.
- [137] X. Lu, Z. C. Yao, X. Ma, Z. Q. Shi, L. Ding, J. Fu, Z. H. Lyu, Z. Jiang, S. Q. Wang, J. Yang, X. Chang, B. Xu, J. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 19342–19352.
- [138] S. Garcia-Segura, M. Lanzarini-Lopes, K. Hristovski, P. Westerhoff, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *236*, 546–568.
- [139] G. E. Dima, A. C. A. de Voors, M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554–555*, 15–23.
- [140] L. Wu, L. Zhang, J. Feng, S. Jia, R. Wang, X. Song, X. Ma, Q. Zhu, X. Kang, Q. Qian, X. Sun, B. Han, *Chem* **2025**, 102591.
- [141] H. Xu, Y. Ma, J. Chen, W. Zhang, J. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 2710–2758.
- [142] Z. Wang, S. Liu, M. Wang, L. Zhang, Y. Jiang, T. Qian, J. Xiong, C. Yang, C. Yan, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 9125–9135.
- [143] L. Xu, X. Ma, L. Wu, X. Tan, X. Song, Q. Zhu, C. Chen, Q. Qian, Z. Liu, X. Sun, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202210375.
- [144] H. Zhou, Z. Chen, W. Meng, S. Yang, *J. Environ. Chem. Eng.* **2024**, *12*, 112892.
- [145] R. Zhao, Q. Yan, H. Lin, L. Yu, L. Liu, J. Xi, *Chem Catal.* **2025**, 101465.
- [146] B. Min, Q. Gao, Z. Yan, X. Han, K. Hosmer, A. Campbell, H. Zhu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 14635–14650.

Manuskript erhalten: 01. August 2025

Überarbeitetes Manuskript erhalten: 05. September 2025

Manuskript akzeptiert: 16. September 2025

Endgültige Fassung online: 24. Oktober 2025