

Wasserspaltung

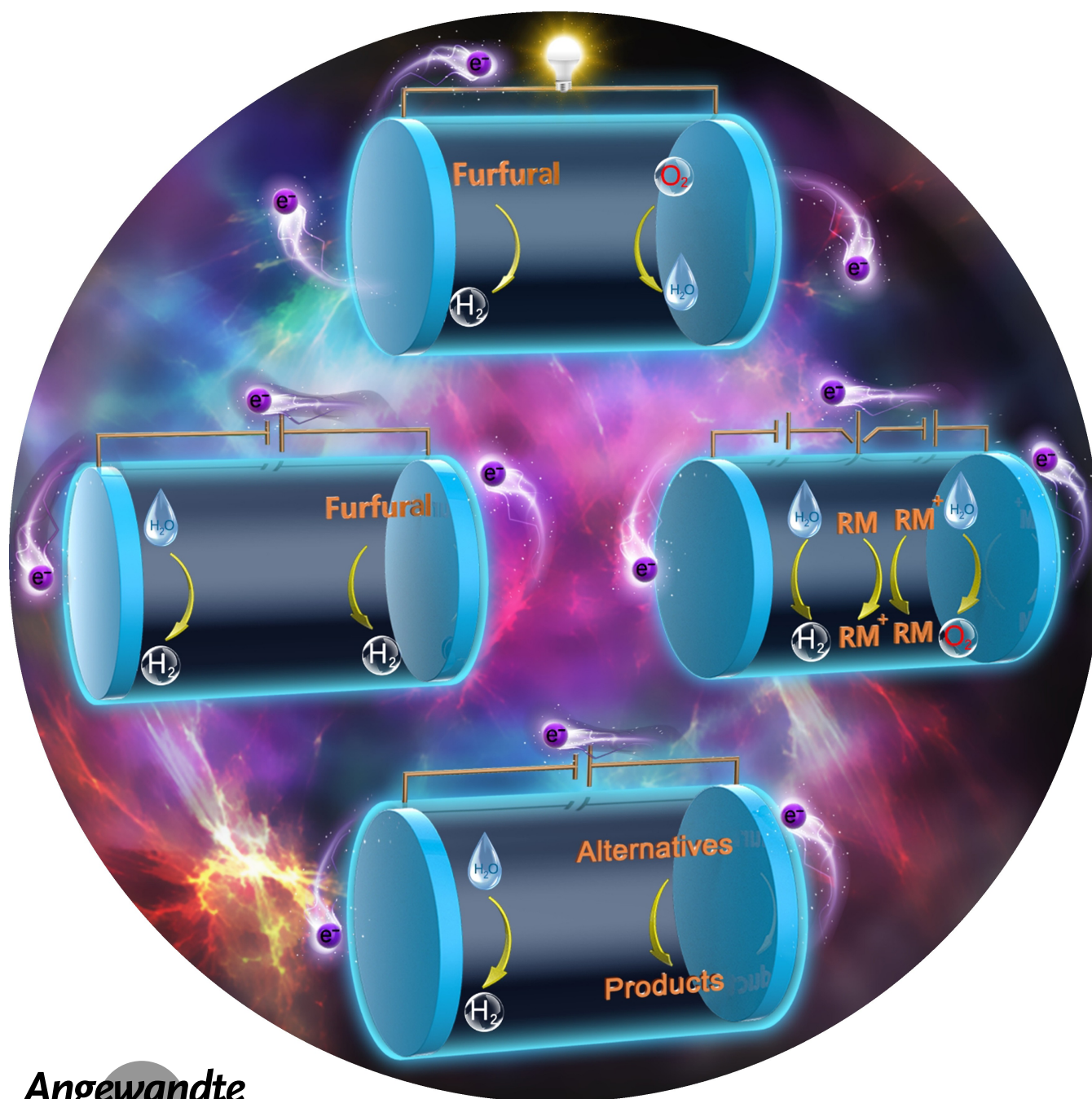
Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202214333

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202214333

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202214333

Innovative elektrochemische Strategien für die Wasserstoffproduktion: Von der Stromspeicherung bis zur Stromerzeugung

Dafeng Yan[†], Chalachew Mebrahtu[†], Shuangyin Wang,^{*} und Regina Palkovits^{*}



Abstract: Die erneuerbare H₂-Produktion durch Wasserelektrolyse hat aufgrund ihrer zahlreichen Vorteile viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Der Energieverbrauch der herkömmlichen Wasserelektrolyse ist jedoch hoch und wird hauptsächlich durch die kinetisch träge anodische Sauerstoffentwicklungsreaktion bestimmt. Ein alternativer Ansatz ist die Kopplung verschiedener Halbzellenreaktionen und die Verwendung von Redox-Mediatoren. In diesem Übersichtsartikel fassen wir daher die neuesten Erkenntnisse über innovative elektrochemische Strategien zur H₂-Produktion zusammen. Zunächst gehen wir auf die bei der Wasserspaltung verwendeten Redox-Mediatoren ein, einschließlich löslicher und unlöslicher Spezies, sowie auf die entsprechenden Zellkonzepte. Zweitens erörtern wir alternative anodische Reaktionen mit organischen und anorganischen chemischen Umwandlungen. Dann wird die elektrochemische H₂-Produktion sowohl an der Kathode als auch an der Anode und sogar die H₂-Produktion unter Stromerzeugung vorgestellt. Abschließend werden die bestehenden Herausforderungen und Möglichkeiten für die künftige Entwicklung dieses Forschungsgebiets hervorgehoben.

1. Einleitung

Zusammen mit den jüngsten technologischen Fortschritten steigt die weltweite Nachfrage nach einer Umstellung von fossilen Brennstoffen auf nachhaltige Energiequellen wie Wind- und Solarenergie.^[1] Da solche Energiequellen jedoch nur intermittierend zur Verfügung stehen, sind Durchbrüche bei der Energiespeicherung erforderlich. Infolgedessen hat sich die H₂-Produktion durch Wasserspaltung mittels Elektrolyse als attraktiver Weg zur Deckung des Energiespeicherbedarfs erwiesen.^[2] Wie in Abbildung 1a dargestellt, ist die Wasserspaltung mittels Elektrolyse konzeptionell ein recht einfacher Prozess, der zwei Halbzellenreaktionen umfasst, nämlich die kathodische Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) und die anodische Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER). An der Kathode werden Elektronen bereitgestellt, um Protonen zu reduzieren und H₂ zu erzeugen, während an der Anode – im Falle der alkalischen

Elektrolyse – Hydroxide oxidiert werden, um O₂ zu erzeugen.^[3] Das große Überpotenzial, das erforderlich ist, um die kinetischen Barrieren der kathodischen HER und insbesondere der anodischen OER zu überwinden, behindert jedoch die Leistung der Wasserspaltung erheblich.^[4] In praktischen Wasserspaltungselektrolyseuren werden Elektrokatalysatoren auf Edelmetallbasis, d. h. Pt für die HER und IrO₂ oder RuO₂ für die OER, in sauren Medien eingesetzt,^[5] und das Eingangspotenzial ist viel größer als 1.23 V (d. h. das thermodynamische Potenzial), um eine angemessene Stromdichte zu erreichen, was wiederum zu relativ niedrigen Energieumwandlungseffizienzen führt.^[6]

Obwohl bei der Entwicklung moderner Elektrokatalysatoren als Ersatz für Edelmetalle erhebliche Fortschritte erzielt wurden, ist die kommerzielle Anwendung der Wasserspaltung insgesamt noch sehr begrenzt, so dass weniger als 4 % der weltweiten industriellen H₂-Produktion auf diese Weise erfolgt.^[6b,7] Zusätzlich zur Verfügbarkeit kosteneffektiver Elektrokatalysatoren erschweren Herausforderungen wie (1) die Bildung explosiver H₂/O₂-Gasgemische und aktiver Sauerstoffspezies in der gekoppelten konventionellen Wasserelektrolyse,^[8] (2) die viel höhere Überspannung, die für die OER erforderlich ist, um eine ähnliche Stromdichte wie bei der HER zu erreichen,^[9] und (3) die Suche nach billigen H₂-Speicher- und Transportsystemen für die bedarfsgerechte Nutzung,^[10] die kommerzielle Anwendung der elektrokatalytischen Wasserspaltung. Daher sind parallel zur Entwicklung hochaktiver und stabiler Elektrokatalysatoren für HER und OER erhebliche Forschungsanstrengungen erforderlich, um alternative technologische Konzepte zu erforschen, die die genannten Herausforderungen angehen und die H₂-Erzeugung durch elektrokatalytische Wasserspaltung fördern.

In jüngster Zeit wird die entkoppelte Wasserelektrolyse durch Redox-Mediatoren (RM), die eine zeitliche und strukturelle Trennung von HER und OER ermöglichen, als wirksame Alternative für eine effiziente elektrokatalytische H₂-Produktion angesehen.^[8a,c,11] Bei diesem Konzept fungiert der RM als reversibler Elektronen- (und Protonen-) Donator/Akzeptor (Abbildung 1b). Mit Hilfe von RMs wird die Wasserspaltung in zwei separate Schritte unterteilt: HER, gekoppelt mit RM-Oxidation, und OER, gekoppelt mit RM⁺-Reduktion, wobei der Redoxpotenzialbereich von RM innerhalb des Fensters von HER- bzw. OER-Einsatzpotenzial liegen sollte. Die Wasserspaltung wird durch zwei

[*] Dr. D. Yan*

Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, Ministry-of-Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University 430062 Wuhan (China)

Dr. D. Yan,* Dr. C. Mebrahtu,* Prof. Dr. R. Palkovits
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, RWTH Aachen
Worringerweg 2, 52074 Aachen (Deutschland)
E-mail: palkovits@itmc.rwth-aachen.de

Prof. S. Wang
State Key Laboratory of Chem/Bio-Sensing and Chemometrics, Provincial Hunan Key Laboratory for Graphene Materials and Devices, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University
Lushan Nan Road, 410082 Changsha (China)
E-mail: shuangyinwang@hnu.edu.cn

Prof. Dr. R. Palkovits
Max-Planck-Institute für Chemische Energiekonversion
Stiftstr. 34, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

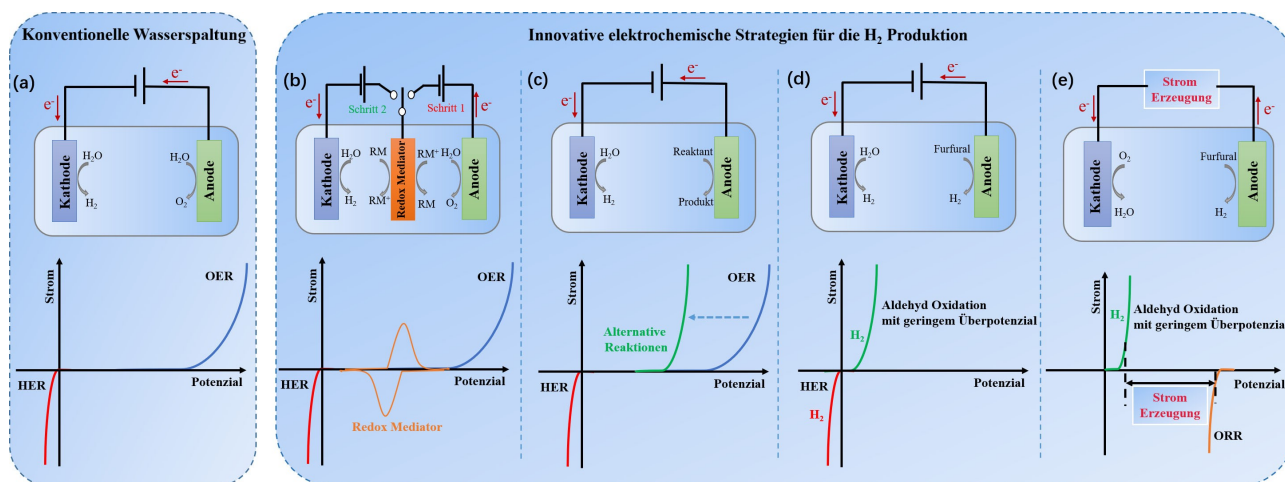
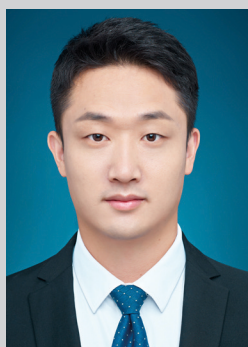


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Strategien für die elektrochemische H₂-Erzeugung: a) Konventionelle Wasserspaltung zur Erzeugung von H₂ an der Kathode und O₂ an der Anode; b) mit Hilfe eines Redox-Mediators wird die Wasserspaltung in zwei separate Schritte aufgeteilt: HER gekoppelt mit RM-Oxidation und OER gekoppelt mit RM⁺-Reduktion (der Redoxpotenzialbereich von RM sollte zwischen dem Fenster der HER- und OER-Einsatzpotenziale liegen); c) elektrokatalytische HER gekoppelt mit alternativen Reaktionen, die ein niedrigeres Überpotenzial aufweisen; d) elektrochemische H₂-Produktion sowohl an der Anode als auch an der Kathode und e) elektrochemische H₂-Produktion zusammen mit Stromerzeugung.

aufeinanderfolgende Schritte bei relativ niedriger Spannung erreicht. Außerdem wird der Aufbau einer gekoppelten Wasserelektrolyse durch die Integration thermodynamisch günstiger anodischer Oxidationsreaktionen wie Alkohol-, Aldehyd-, Harnstoff- und Aminoxidation als Ersatz für die OER als eine aufstrebende Alternative angesehen (Abbildung 1c).^[12] Zu den Vorteilen solcher Systeme gehören eine

geringere Eingangsspannung, sowie eine begrenzte Bildung von H₂/O₂-Gasgemischen und reaktiven Sauerstoffspezies.^[13] Darüber hinaus können bei geeigneter Auswahl der Ausgangsstoffe anstelle von O₂ wertsteigernde anodische Produkte erzeugt werden, und die Gesamtenergieeffizienz steigt. Es wurden einige Übersichtsarbeiten veröffentlicht, in denen die Fortschritte bei der Entwicklung der H₂-



Dafeng Yan erhielt seinen Bachelor-Abschluss im Jahr 2014 und seinen Dokortitel im Jahr 2020 bei Prof. Shuangyin Wang an der Hunan-Universität. Derzeit arbeitet er am College of Chemistry and Chemical Engineering der Hubei-Universität. Seine Interessen umfassen Defekt-Elektrokatalyse und elektrochemische Strategien für die H₂-Produktion gekoppelt mit chemischer Elektrosynthese.



Chalachew Mebrahtu hat einen BSc. und MSc. in Chemie von der Arba Minch University und der Haramaya University. Im Jahr 2018 schloss er seinen Erasmus Mundus Joint Ph.D. (SINCHEM) an der Universität Messina und der RWTH Aachen ab. Derzeit ist er Gruppenleiter bei Prof. Regina Palkovits an der RWTH Aachen. Seine Forschung konzentriert sich auf die Entwicklung von Katalysatoren zur Speicherung erneuerbarer Energien durch Umwandlung von CO₂ und H₂O in synthetische Kraftstoffe/Chemikalien.



Shuangyin Wang erhielt seinen Bachelor-Abschluss 2006 von der Zhejiang-Universität und seinen Dokortitel 2010 von der Nanyang Technological University, Singapur. Derzeit ist er Professor am Key Laboratory for Graphene Materials and Devices und am College of Chemistry and Chemical Engineering der Universität Hunan. Seine Forschungsinteressen sind Defektchemie von Elektrokatalysatoren, HT-PEMFC und Elektrosynthese.



Mitglied der Nordrhein-Westfälischen Akademie der Wissenschaften und der Künste.

Regina Palkovits leitet den Lehrstuhl für Heterogene Katalyse und Technische Chemie an der RWTH Aachen. Sie hat Chemieingenieurwesen an der Technischen Universität Dortmund studiert und bei Prof. Ferdi Schüth am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung promoviert. Seit 2010 ist sie Professorin an der RWTH Aachen. Sie erhielt zahlreiche Auszeichnungen, darunter den EFCATS Young Researcher Award 2019 und den DECHEMA Award 2016. Sie ist Max-Planck-Fellow am Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion und seit 2020

Produktion mit entkoppelter Wasserelektrolyse durch RMs oder die Kopplung mit organischen Oxidationsreaktionen hervorgehoben wurden.^[14] Eine Übersicht, die die jüngsten Errungenschaften sowohl der redoxvermittelten (lösliche und unlösliche RMs) als auch der alternativen elektrosynthetisch unterstützten (organische und anorganische chemische Reaktionen) H₂-Produktion zusammenfasst, ist jedoch noch nicht verfügbar. Außerdem wird das Thema immer weiter vorangetrieben, und in letzter Zeit wurde über viele neue Strategien berichtet. Zu nennen sind die kontinuierliche H₂-Produktion über einem geeigneten Elektrokatalysator zusammen mit einem idealen RM,^[15] und mehrere neuartige alternative Reaktionen, insbesondere von anorganischen Verbindungen (einschließlich H₂S oder NO),^[16] andere Beispiele umfassen die gleichzeitige Produktion von H₂ sowohl an der Kathode als auch an der Anode^[17] (Abbildung 1d) oder sogar die Umwandlung des Zelldesigns von Stromverbrauch zu einer Stromerzeugung^[18] (Abbildung 1e). In diesem Beitrag sollen die verschiedenen Optionen für eine effiziente elektrochemische H₂-Erzeugung aufgezeigt werden.

Daher konzentriert sich diese Übersicht auf die jüngsten Fortschritte zu innovativen elektrochemischen Strategien für die H₂-Produktion. Zuerst wird die durch RMs unterstützte Wasserspaltung, einschließlich löslichen Ionen oder Molekülen und unlöslichen festen Spezies, sowie der Bau neuartiger Elektrolyseurmodule erörtert. Im Weiteren werden alternative Reaktionen unter Einsatz organischer und anorganischer chemischer Reaktionen zusammengefasst, mit denen eine Sauerstoffbildung vermieden und die Überspannung gesenkt werden kann, während gleichzeitig wertvolle Chemikalien mitproduziert werden. Darüber hinaus werden neue Strategien für die elektrochemische H₂-Produktion sowohl an der Kathode als auch an der Anode oder sogar für die Erzeugung von Strom während der H₂-Produktion vorgestellt. Abschließend werden offene Forschungsmöglichkeiten, zukünftige Chancen und bestehende Herausforderungen in diesem vielversprechenden Forschungsfeld diskutiert.

2. Entkopplung der Wasserstoffproduktion durch Redox-Mediatoren (RMs)

Bei der konventionellen Wasserelektrolyse entstehen an Kathode und Anode gleichzeitig H₂ und O₂. Obwohl beide Elektroden durch eine Ionenaustauschmembran getrennt sind, stellt ein möglicher Gasübertritt unter Bildung explosiver H₂/O₂-Gemische ein ernstes Sicherheitsproblem dar. Die Entkopplung beider Halbzellenreaktionen durch geeignete RMs ermöglicht die Erzeugung von H₂ und O₂ zu unterschiedlichen Zeiten oder in unterschiedlichen Teilen der Zelle, wodurch die Gasreinheit und die Sicherheit verbessert werden können. Bis heute haben Forscher verschiedene RMs zur Entkopplung von HER und OER erforscht, die sowohl lösliche Ionen oder Moleküle als auch unlösliche Spezies abdecken. Darüber hinaus wurden verschiedene Zellkonzepte für RM-basierte entkoppelte Systeme vorge-

stellt. Im folgenden Abschnitt werden die verschiedenen Optionen für die Entkopplung der H₂-Produktion durch RMs erörtert. Ihr Vergleich ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

2.1. Lösliche Ionen oder Moleküle als Redox-Mediator

Seit Cronin 2013 erstmals berichtete, dass Polyoxometallat als geeigneter RM zur Entkopplung von HER und OER verwendet werden kann,^[8c] hat sich das Konzept rasch weiterentwickelt. Wie in Abbildung 2a dargestellt, wird die Entkopplung von HER und OER durch die Verwendung eines löslichen RM als elektronengekoppelter Protonenpuffer (ECPB) erreicht, wobei der Aufbau der Zelle mit Ausnahme des einstellbaren Schalters für die Stromzufuhr dem konventioneller Wasserspaltungssysteme sehr ähnlich ist. Mit Hilfe eines RM wird die Wasserspaltung in zwei separate Schritte unterteilt: (1) HER gekoppelt mit RM-Oxidation und (2) OER gekoppelt mit RM⁺ Reduktion. Daher sollte das Redoxpotenzial eines geeigneten RM innerhalb des Fensters der Onset-Potenziale von HER und OER liegen. Im Experiment von Cronin wurde das Polyoxometallat H₃PMo₁₂O₄₀ als ECPB verwendet, um OER und HER in einem sauren Elektrolyten zu entkoppeln.

Wenn H₂O zunächst oxidiert wird, um O₂, Elektronen und Protonen freizusetzen, kann H₃PMo₁₂O₄₀ Elektronen und Protonen aufnehmen und H₅PMo₁₂O₄₀ bilden. Im zweiten Schritt wird H₅PMo₁₂O₄₀ unter Abgabe der gespeicherten Protonen und Elektronen zu H₃PMo₁₂O₄₀ reoxidiert, wobei H₂ entsteht. Dementsprechend bilden sich H₂ und O₂ zu unterschiedlichen Zeiten, wodurch explosive Gasgemische vermieden werden. Entscheidend ist, dass der ECPB in der Lage ist, die Protonen aus der H₂O-Oxidation zu speichern und den pH-Wert des Elektrolyten stabil zu halten, was für den Langzeitbetrieb wichtig ist. Mit dieser Konstruktion kann die Wasserspaltung in zwei unabhängige Schritte aufgeteilt werden, und jeder Schritt kann mit einer relativ niedrigen Spannung durchgeführt werden. Der Gesamtenergieverbrauch der RM-entkoppelten H₂-Erzeugung ergibt sich aus der Summe der beiden unabhängigen Schritte. Dieser Gesamtenergieverbrauch ist aufgrund des IR-Abfalls an den Membranen immer größer als bei der herkömmlichen Wasserspaltung. Nach Cronins Entdeckung haben viele Forscher verschiedene lösliche RMs,^[21] wie Polyoxometalate (H_nXW₁₂O₄₀),^[8a] organische Chinonderivate mit niedrigem Molekulargewicht^[22] und Eisenkomplexe, wie z. B. (K₃Fe(CN)₆)/K₄Fe(CN)₆,^[19] für diese Art von entkoppelten Systemen beschrieben. Im Vergleich zu RMs auf Polyoxometallatbasis können Alternativen mit niedrigerem Molekulargewicht nicht nur die Kosten senken, sondern auch die massenbezogene Energiedichte erhöhen, was für die Anwendung sehr wichtig ist. Allerdings arbeiten die meisten der ausgewählten ECPB-RMs in stark sauren Lösungen, was wiederum die Auswahl an stabilen Elektrokatalysatoren, insbesondere für die OER, stark einschränkt. Daher würden RMs, die in Elektrolyten mit höherem pH-Wert (basisch oder neutral) einsetzbar sind, die Auswahl an Elektrokatalysatoren deutlich erweitern. Unter Berücksich-

Tabelle 1: Vergleich verschiedener Strategien der entkoppelten Wasserstoffherzeugung durch Redox-Mediatoren.

Strategie	Zelldesign	H ₂ Produktion	Vorteile	Nachteile/Herausforderungen
Lösliche Redox-Mediatoren (RMs)	Einzelzelle	Diskontinuierlich	Keine H ₂ /O ₂ Mischung. Einfacher Aufbau.	IR Abfall resultierend aus Membrannutzung. Änderung der Polarisierung der beiden Elektroden.
	Duale Zelle	Diskontinuierlich	Keine H ₂ /O ₂ Mischung. H ₂ und O ₂ Produktion in verschiedenen Zellen.	Höherer IR Abfall aufgrund von zwei Membranen. Änderung der Polarisierung der beiden Elektroden.
	Duale Zelle mit Pumpe	Kontinuierlich	Keine H ₂ /O ₂ Mischung. H ₂ und O ₂ Produktion in verschiedenen Zellen. Änderung der Polarisierung nicht notwendig.	Höherer IR Abfall aufgrund von zwei Membranen. Notwendigkeit einer Pumpe.
Unlösliche Redox-Mediatoren (RMs)	Einzelzelle	Diskontinuierlich	Keine H ₂ /O ₂ Mischung. Einfacher Aufbau. Membran ist nicht notwendig.	Änderung der Polarisierung der beiden Elektroden.
	Duale Zelle	Diskontinuierlich	Keine H ₂ /O ₂ Mischung. Membran ist nicht notwendig.	Änderung der Polarisierung der beiden Elektroden.
	Einzelzelle mit RM Regeneration	Kontinuierlich	Vollständige Vermeidung von O ₂ . Membran ist nicht notwendig. In situ Regeneration der RMs. Geringer Energieverbrauch.	Entwicklung anderer geeigneter Redox-Mediatoren.
Elektrochemisch-chemische Kombination durch Redox-Mediatoren	Elektrochemische OER und chemische HER	Diskontinuierlich	Keine H ₂ /O ₂ Mischung. Nur ein elektrochemischer Schritt.	Entwicklung anderer geeigneter Redox-Mediatoren.
	Elektrochemische HER und chemische OER	Diskontinuierlich	Keine H ₂ /O ₂ Mischung. Nur ein elektrochemischer Schritt.	Entwicklung anderer geeigneter Redox-Mediatoren.
	Elektrochemische HER mit anderen chemischen Reaktionen	Diskontinuierlich	Vollständige Vermeidung von O ₂ . Geringer Energieverbrauch. Herstellung wertvoller Chemikalien.	Entwicklung anderer geeigneter Redox-Mediatoren.

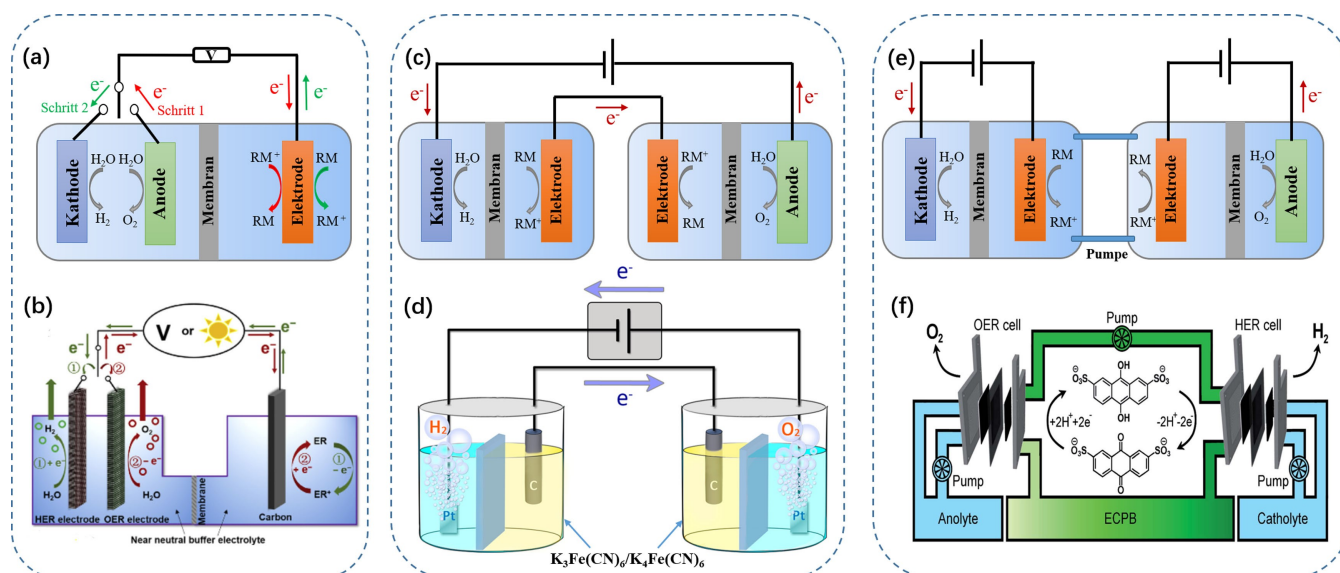


Abbildung 2. Lösliche Ionen oder Moleküle als Redox-Mediatoren: a) Die löslichen RM sind durch eine Membran getrennt, während sich Kathode und Anode in derselben Halbzelle befinden, in der H_2 und O_2 in zwei Schritten erzeugt werden; b) ein veröffentlichtes Beispiel für (a); Zwei Elektroden für HER und OER im selben Teil werden als Arbeitselektroden und eine Kohlelektrode als Gegenelektrode in einem anderen Teil verwendet, der FcNCl oder $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ als RM enthält. Reproduziert mit Genehmigung.^[11] Copyright 2018, Elsevier. c) Die lösliche RM-unterstützte Wasserspaltung in einem dualen Elektrolyseursystem. H_2 und O_2 werden zur gleichen Zeit und in verschiedenen Zellen erzeugt. Hier ist es notwendig, die Polarität der beiden Elektroden umzuschalten, nachdem die RMs vollständig umgesetzt wurden. d) Ein veröffentlichtes Beispiel von (c); Zwei Zellen der Wasserelektrolyse mit geschlossenen bipolaren Kohlenstoffelektroden mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ als RMs. Reproduziert mit Genehmigung.^[19] Copyright 2017, American Chemical Society. e) Der lösliche RM unterstützt die Wasserspaltung in einem dualen Elektrolyseursystem, bei dem die RMs zwischen zwei Zellen fließen. H_2 und O_2 werden zur gleichen Zeit und in verschiedenen Zellen kontinuierlich erzeugt. f) Ein veröffentlichtes Beispiel von (e); Wasserspaltung in einem dualen Elektrolyseursystem unter Verwendung von Anthrachinon-2,7-disulfonsäure als fließende RMs. Reproduziert mit Genehmigung.^[20] Copyright 2018, Royal Society of Chemistry. In allen Fällen ist eine Membran erforderlich, um die RMs von Kathode oder Anode zu trennen.

tigung dieses Aspekts berichteten Sun und seine Mitarbeiter über (Ferrocenylmethyl)-Trimethylammoniumchlorid (FcNCl) als stabiles, pH-unabhängiges Elektronenreservoir.^[11] Es zeigt ein reversibles Redoxpaar bei 0.40 V gegen Ag/AgCl in 0.5 M Na_2SO_4 , was zwischen dem Onset-Potenzial von HER und OER liegt. Dementsprechend ermöglicht es die Entkopplung von HER und OER in neutralen Elektrolyten. Abbildung 2b zeigt, dass in einer sehr ähnlichen Zellkonfiguration H_2 und O_2 durch Kopplung mit Oxidation und Reduktion von FcNCl erzeugt werden können. Auf diese Weise können viele Übergangsmetall-Elektrokatalysatoren eingesetzt werden. Die Autoren fanden auch heraus, dass $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ein geeignetes Elektronenreservoir unter neutralen oder alkalischen Bedingungen ist. Mit Hilfe von $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kann die OER sogar durch alternative organische Oxidationsreaktionen ersetzt werden, um neben H_2 auch wertvolle Chemikalien zu erzeugen (dieses Konzept wird in Abschnitt 3 näher erläutert). Auf diese Weise kann der Energieverbrauch der H_2 -Produktion reduziert werden, es werden hochwertige Produkte gebildet und die O_2 -Erzeugung wird vermieden.

Abgesehen von der Wahl der RMs bietet das Zelldesign eine weitere Möglichkeit, HER und OER zu entkoppeln. In Abbildung 2c wird eine geschlossene bipolare Elektrode verwendet, um die RM-Lösungen in zwei Zellen zu sammeln. Die RM sind durch eine Membran getrennt, um den Kontakt mit den Elektroden für die Produktion von H_2 und

O_2 zu vermeiden. Es liegt auf der Hand, dass dieses Design die gleichzeitige Produktion von H_2 und O_2 ermöglicht, allerdings an unterschiedlichen Orten in der Zelle. Aufgrund der begrenzten Kapazität von RMs und ihrer Regeneration ist es jedoch notwendig, die Polarität der beiden Elektroden zu wechseln. Daher wird H_2 in der linken oder rechten Zelle in verschiedenen Schritten erzeugt. H_2 und O_2 können gleichzeitig an verschiedenen Orten in der Zelle erzeugt werden, wodurch die Bildung von Gemischen aus H_2 und O_2 vermieden wird. Aufgrund des IR-Abfalls über die beiden Membranen in getrennten Zellen ist die erforderliche Spannung solcher Systeme jedoch in der Regel größer als bei der herkömmlichen Elektrolyse. Ein Beispiel für ein solches System stammt von Darren und seinen Mitarbeitern (Abbildung 2d).^[19] Zwei Pt-Elektroden dienen als Arbeitselektroden sowohl für die HER als auch für die OER in 0.1 M KOH als Elektrolyt. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Spezies in 0.1 M KOH stellen die RMs in den beiden Zellen dar, die durch zwei Elektroden aus Kohlenstoffgewebe verbunden und durch Nafion-Membranen von reinem KOH getrennt sind. Dieses duale Elektrolyseursystem wurde weiterentwickelt, um eine kontinuierliche Erzeugung von H_2 und O_2 zu erreichen. Wie in Abbildung 2e dargestellt, kann der RM mit Hilfe einer Pumpe innerhalb der beiden Zellen umgewälzt werden. Mit Hilfe von zwei unabhängigen Stromversorgungen können H_2 und O_2 in verschiedenen Zellteilen gleichzeitig, kontinuierlich und bei relativ niedriger Span-

nung erzeugt werden. Cronin und seine Mitarbeiter verwendeten auch Anthrachinon-2,7-disulfonsäure (AQDS) als RM in einem Durchflusszellendesign, das die kontinuierliche Erzeugung von H_2 und O_2 an völlig getrennten Orten ermöglicht (Abbildung 2f).^[20]

Insgesamt ermöglichen lösliche Ionen oder Moleküle als RMs eine räumlich oder zeitlich getrennte kontinuierliche Erzeugung von H_2 und O_2 . Der Einsatz von Membranen, insbesondere im Falle des dualen Elektrolyseurs, geht jedoch mit einem großen IR-Abfall einher, der den Energieverbrauch erhöht. Daher werden RM-Konzepte benötigt, die ohne Membran auskommen, um eine entkoppelte H_2 - und O_2 -Produktion bei geringem Energieverbrauch zu erreichen. Der Einsatz von unlöslichen RMs stellt eine mögliche Lösung dar und wird im Folgenden diskutiert.

2.2. Unlösliche feste Stoffe als Redox-Mediatoren

Wie im vorangegangenen Abschnitt erörtert, erfordern lösliche RMs, die zur Entkopplung der H_2 - und O_2 -Erzeugung eingesetzt werden, immer eine Membran, um Selbstredoxprozesse zu vermeiden, was den Energieverbrauch und die Gesamtkosten des Systems erheblich erhöht. Bei unlöslichen RMs ist keine Membran erforderlich. Wie in Abbildung 3a dargestellt, erfolgt die entkoppelte Wasserspaltung in zwei Schritten, die dem Konzept für lösliche RMs sehr ähnlich sind. H_2 wird an der Kathode zusammen mit der Oxidation

des RM erzeugt, während die O_2 -Erzeugung an der Anode von der Reduktion des RM^+ begleitet wird. Auf diese Weise werden H_2 und O_2 in zwei getrennten Schritten in einer Zelle erzeugt. Wang und Mitarbeiter verwendeten unlösliches $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ als RM ohne Membran,^[23] wobei an der Anode $\text{Ni}(\text{OH})_2$ zusammen mit der H_2 -Produktion zu NiOOH oxidiert wird und an der Kathode NiOOH zusammen mit der O_2 -Produktion zu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ reduziert wird. Nach der Studie von Wang und Mitarbeitern wurden weitere Beispiele für unlösliche RMs vorgestellt, darunter FeO_x ^[24] und MnO_2 .^[25] Diese anorganischen Übergangsmetallverbindungen sind jedoch in der Regel in sauren Elektrolyten nicht stabil. Eine Alternative sind organische leitende Polymere wie Polyanilin (PANI)^[26] und Polytriphenylamin (PTPAn)^[27] als unlösliche RMs unter sauren Bedingungen. Wie in Abbildung 3b dargestellt, fungiert PTPAn als fester RM bei der entkoppelten H_2 -Erzeugung durch Adsorption/Desorption von Anionen. Im Prinzip koppelt das Konzept die H_2 -Erzeugung mit einer anodischen n-Typ-Dotierung von PTPAn (Schritt 1) und anschließend wird O_2 zusammen mit einer kathodischen n-Typ-Dotierung (Schritt 2) erzeugt. In der Studie wurde eine gute Stabilität von PTPAn während der verschiedenen Zyklen zwischen Schritt 1 und 2 beobachtet.

Ähnlich wie bei den löslichen RMs muss auch das Zelldesign für feste RMs berücksichtigt werden. Mit dem Konzept eines dualen Elektrolyseurs (Abbildung 3c) können H_2 und O_2 gleichzeitig an verschiedenen Orten in der Zelle

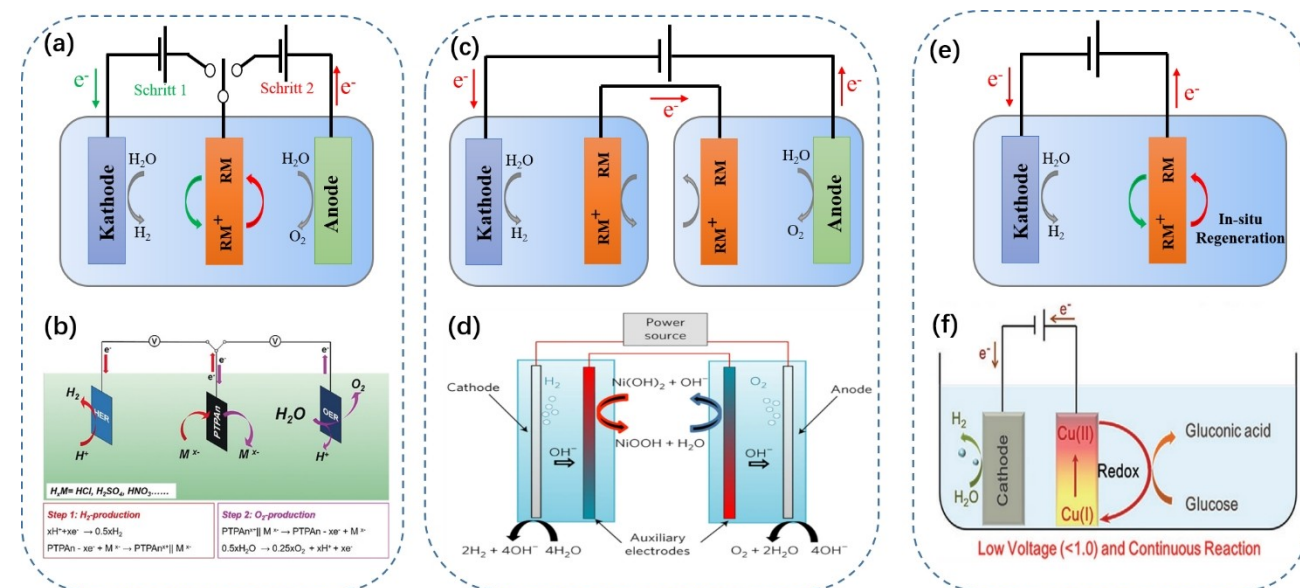


Abbildung 3. Unlösliche feste Stoffe als Redox-Mediatoren: a) Feste RMs, die auf einem bestimmten Substrat geträgert sind und mit einer Kathode oder Anode gekoppelt sind, um die Wasserspaltung zu unterstützen. H_2 und O_2 werden in zwei Schritten und zu unterschiedlichen Zeiten erzeugt; b) ein Literaturbeispiel zeigt Polytriphenylamin als Festkörper-RM zur Entkopplung von HER und OER in zwei Schritten in einer Zelle. Abdruck mit Genehmigung.^[27] Copyright 2018 Wiley-VCH. c) Ein unlöslicher fester RM unterstützt die Wasserspaltung in einem dualen Elektrolyseursystem. H_2 und O_2 werden gleichzeitig und in verschiedenen Zellen erzeugt. Hier ist es notwendig, die Polarität der beiden Elektroden umzuschalten, nachdem der RM vollständig umgesetzt ist. d) Ein veröffentlichtes Beispiel von (c); Zwei Zellen für die Wasserelektrolyse mit bipolaren $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ als feste RMs. Abdruck mit Genehmigung.^[28] Copyright 2017 Nature Publishing Group. e) Die unlöslichen festen RMs unterstützen die Wasserspaltung zusammen mit der RM In situ-Regeneration, um die kontinuierliche HER zu erreichen und O_2 -Produktion zu vermeiden. f) Ein veröffentlichtes Beispiel von (e); $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}$ gekoppelt mit elektrochemischer H_2 -Produktion ohne jegliche O_2 -Bildung. Druck mit Genehmigung.^[15] Copyright 2021 Wiley-VCH. Alle Ansätze benötigen keine Membran.

erzeugt werden. Um die RMs zu regenerieren, muss die Polarität der beiden Elektroden umgeschaltet werden. Rothschild und Mitarbeiter berichteten über ein Beispiel für ein festes RM-System (Abbildung 3d) mit $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$.^[28] Nach der Aktivierung wurde eine geladene NiOOH -Elektrode in der Nähe der Anode in der O_2 -Erzeugungszelle und eine entladene $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Elektrode in der Nähe der Kathode in der H_2 -Produktionszelle platziert. Außerdem wurden die NiOOH - und die $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Elektrode mit einem Cu-Draht verbunden.^[28] Aufgrund der Kapazitätsbeschränkung von RMs wurde ein Schwellenwert von ± 3 V festgelegt, um die Strompolarität im Voraus umzukehren und die O_2 -Bildung in der H_2 -Produktionszelle zu vermeiden. Der Hauptzweck der Umkehrung der Strompolarität besteht darin, einen $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Zyklus zu erreichen und einen langfristigen Betrieb zu gewährleisten.

Bei beiden in Abbildung 3a und Abbildung 3c gezeigten Zellkonzepten kann die kontinuierliche H_2 -Produktion nur aufrechterhalten werden, wenn eine Regeneration der RMs durchgeführt wird. Mit einer In situ-Regeneration der RMs während der H_2 -Produktion (Abbildung 3e) ist eine kontinuierliche H_2 -Produktion in einer Zelle möglich und die O_2 -Erzeugung kann vermieden werden. Auf der Grundlage dieses idealen Designs wird H_2 zusammen mit der Oxidation des RM produziert. Gleichzeitig kann der oxidierte RM in situ regeneriert werden. Die größte Herausforderung bei einem solchen System ist jedoch die Regeneration des oxidierten RM unter Betriebsbedingungen. Kürzlich haben Wang und Mitarbeiter ein solches H_2 -Produktionssystem unter Verwendung von $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Oxiden als festes, unlösliches RM demonstriert.^[15,29] $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Oxide können sofort durch Glukose im Elektrolyten über einen thermokatalytischen Schritt reduziert werden, wodurch ein geschlossener RM-Kreislauf erreicht wird.^[15] Auf diese Weise kann H_2 kontinuierlich durch Kopplung mit einem glukosegestützten $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zyklus als RM produziert werden. Darüber hinaus liegt das Oxidationspotenzial von Cu^{I} zu Cu^{II} bei nur 0.7 V (gegenüber RHE) und damit viel niedriger als das der OER. Daher kann eine hohe Stromdichte von 100 mA cm^{-2} bei einer geringen Zellspannung von 0.92 V erreicht werden. Im Vergleich zu den anderen oben beschriebenen Zellkonfigurationen vermeidet dieses neuartige Design die Erzeugung von O_2 und produziert H_2 mit hoher Reinheit. Darüber hinaus wird eine kontinuierliche H_2 -Produktion bei wesentlich geringerem Gesamtenergieverbrauch erreicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Zellkonzepte, die auf unlöslichen RMs basieren, die Notwendigkeit einer Membran überflüssig machen und den Energieverbrauch und die Kosten von Elektrolysesystemen erheblich senken können. Aufgrund der Möglichkeit, H_2 und O_2 an verschiedenen Stellen der Zelle oder zu verschiedenen Zeiten zu produzieren, gibt es keine Probleme mit der Bildung eines H_2/O_2 -Gemisches. Außerdem ist eine kontinuierliche H_2 -Produktion mit einem viel geringeren Energieverbrauch und einer In situ-Regeneration der RMs möglich (Abbildung 3e). Allerdings ist es derzeit noch sehr schwierig, geeignete RMs zu finden, die alle Anforderungen erfüllen. Daher glauben wir, dass dies eine Forschungsrichtung für die zukünftige Entwicklung alternativer Elektrolyseur-Kon-

zepte darstellt, um ihre technische Umsetzung zu erleichtern.

2.3. Elektrochemische und chemische Kombination durch Redox-Mediatoren zur Entkopplung der H_2 -Produktion

Die bisher diskutierten Strategien zur Entkopplung von H_2 und O_2 durch RMs beruhen meist auf zwei elektrochemischen Schritten. Natürlich können H_2 und O_2 zu verschiedenen Zeiten oder in verschiedenen Teilen der Zelle erzeugt werden, und das System kann auch bei einer relativ niedrigen Spannung für jeden Schritt arbeiten. Beide elektrochemischen Schritte, die für die Produktion von H_2 und O_2 eingesetzt werden, benötigen jedoch Strom, und auch die zusätzlichen elektrochemischen Prozesse führen unweigerlich zu Energieverlusten aufgrund von Polarisierung. Daher kann die Einführung eines zusätzlichen nicht-elektrochemischen Prozesses (d.h. die Kombination elektrochemischer und chemischer Reaktionen) eine Schlüsselrolle bei der erfolgreichen Entkopplung der H_2 - und O_2 -Produktion spielen. Beispielsweise kann die Regeneration von RMs nach dem elektrochemischen Schritt durch chemische Reaktionen in einem anderen unabhängigen Reaktor spontan oder mit Hilfe einer anderen Energieform erfolgen.

Wie in Abbildung 4a dargestellt, ist der erste elektrochemische Schritt die Kopplung von anodischer OER und RM-Reduktion. In diesem Schritt werden Protonen und Elektronen in dem RM gespeichert. Um die Erzeugung von H_2 in diesem Schritt zu vermeiden, sollte die Reduktion der ausgewählten RMs an der Elektrode der HER elektrochemisch bevorzugt sein. Der reduzierte RM wird in einen anderen unabhängigen Reaktor gebracht, wo H_2 mit Hilfe eines geeigneten Katalysators ohne zusätzlichen Energiebedarf spontan freigesetzt werden kann. Gleichzeitig wird der reduzierte RM reoxidiert, um den Kreislauf geschlossen zu halten. Der nicht-elektrochemische Prozess zur Erzeugung von H_2 kann das Gesamtsystem flexibler machen und sogar eine höhere H_2 -Freisetzung im Vergleich zur herkömmlichen Wasserspaltung ermöglichen. Cronin und Mitarbeiter entwickelten zunächst Siliciumwolframsäure ($\text{H}_5\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) als RM, um eine elektrochemisch-chemische H_2 -Produktion zu erreichen (Abbildung 4b).^[8a] Demnach wird $\text{H}_5\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ bei -0.22 V gegen NHE (Normalwasserstoffelektrode) auf einer Kohlenstoffelektrode zu $\text{H}_6\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ reduziert, die positiver ist als die HER unter den gleichen Bedingungen (-0.60 V), aber negativer als bei einer Pt-Elektrode (-0.10 V gegen NHE). Daher kann $\text{H}_5\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ zu $\text{H}_6\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ reduziert werden, während eine H_2 -Produktion zusammen mit der anodischen OER vermieden wird. Anschließend kann $\text{H}_6\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ in einen anderen Reaktor überführt werden, wobei mit Hilfe eines Pt-Elektrokatalysators spontan H_2 freigesetzt wird. Darüber hinaus berichteten dieselben Autoren über polyoxometallatclusterähnliche $\text{Li}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ als potenziellen Kandidaten für die Herstellung von H_2 durch einen solchen elektrochemisch-chemischen Prozess.^[30]

In ähnlicher Weise kann die OER auch in einem nicht-elektrochemischen Prozess ablaufen, während H_2 in einem

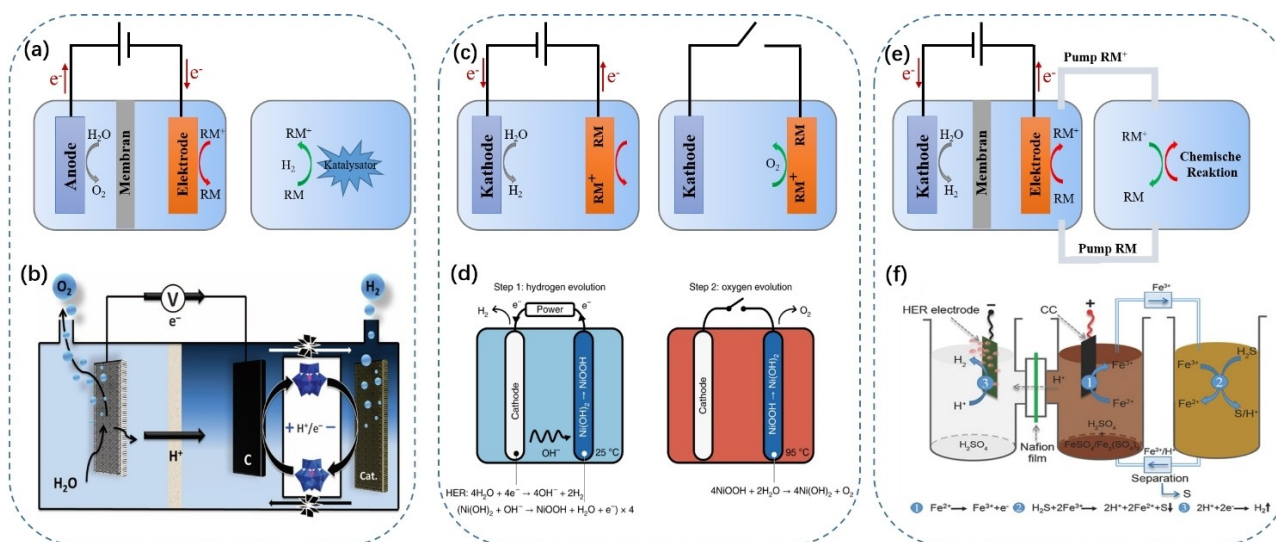


Abbildung 4. Entkopplung der Wasserspaltung durch Kombination elektrochemischer und chemischer Reaktionen mit Hilfe von Redox-Mediatoren. a) Lösliche Moleküle als Redox-Mediatoren helfen, elektrochemische OER und chemische HER in verschiedenen Zellen und zu verschiedenen Zeiten zu erreichen; b) ein veröffentlichtes Beispiel von (a); H₆[SiW₁₂O₄₀] wird als RM verwendet, um den chemischen HER-Prozess ohne Energiezufuhr zu unterstützen. Abdruck mit Genehmigung.^[8a] Copyright 2014 AAAS. c) Unlösliche Feststoffe als Redox-Mediatoren helfen, elektrochemische HER und chemische OER in verschiedenen Zellen und zu verschiedenen Zeiten zu realisieren. d) Ein veröffentlichtes Beispiel für (c); Ni(OH)₂ wird als RM verwendet, und Ni(OH)₂ wandelt sich in NiOOH um, gekoppelt mit elektrochemischer HER, dann bildet sich aus NiOOH wieder Ni(OH)₂, wobei bei 95 °C O₂ entsteht. Abdruck mit Genehmigung.^[91] Copyright 2019 Nature Publishing Group. e) Lösliche Ionen als Redox-Mediatoren helfen dabei, die elektrochemische HER kontinuierlich zusammen mit anderen chemischen Reaktionen ohne O₂-Bildung zu erreichen. f) Ein veröffentlichtes Beispiel für (e); Fe²⁺/Fe³⁺-Ionen als Redoxmediator helfen, die elektrochemische HER zu erreichen, gleichzeitig wird Fe²⁺/Fe³⁺ durch Oxidation von H₂S regeneriert. Abdruck mit Genehmigung.^[32] Copyright 2018 Wiley-VCH.

elektrochemischen Schritt erzeugt wird (Abbildung 4c). In solchen Konfigurationen wird H₂ an der Kathode in Verbindung mit der Oxidation eines geeigneten RM erzeugt. Anschließend kann O₂ durch einen spontanen chemischen Schritt mit oder ohne Energiezufuhr erzeugt werden, und gleichzeitig wird der oxidierte RM in seinen Ausgangszustand zurückversetzt. Für die Speicherung von Sauerstoffspezies ist ein fester RM-Mediator ein guter Kandidat, der es ermöglicht, die Erzeugung von H₂ und O₂ in einer einzigen Zelle ohne Verwendung einer Membran zu entkoppeln. Gideon S. Grader und Mitarbeiter entwickelten ein System mit elektro- und thermochemischen Zyklen zur Entkopplung der O₂-Erzeugung in einem nicht-elektrochemischen Schritt unter Verwendung von Ni(OH)₂ als RM (Abbildung 4d).^[31]

Wang und Mitarbeiter wandten dieses Design an, um H₂ mit hoher Reinheit bei geringerer Überspannung auf der Grundlage eines Redox-vermittelten elektrochemisch-chemischen Durchfluss-Systems zu erzeugen.^[33] 7,8-Dihydroxy-2-phenazinsulfonsäure (DHPS) und Ferricyanid dienten als RMs, die in einem chemischen Schritt H₂ und O₂ erzeugen und dann im elektrochemischen Schritt zur Regeneration einen Redox-Prozess durchlaufen. Sowohl H₂ als auch O₂ werden unabhängig voneinander in nicht-elektrochemischen Prozessen erzeugt und können ohne die Einschränkungen der elektrochemischen Reaktionen mit hoher Geschwindigkeit ablaufen. Darüber hinaus ermöglicht das Design einer Durchflusszelle die kontinuierliche Erzeugung von H₂.

Die beiden in diesem Abschnitt erörterten Optionen zielen beide darauf ab, die Erzeugung von H₂ und O₂ durch

ein kombiniertes elektrochemisch-chemisches Reaktionssystem zu entkoppeln. Der gebildete O₂ hat jedoch meist keine direkte Anwendung. Daher ist es wünschenswert, die RM-Regeneration mit der Produktion von wertvollen Chemikalien im nicht-elektrochemischen Schritt zu kombinieren. Ein Beispiel für einen solchen Ansatz ist in Abbildung 4e dargestellt, wo H₂ an der Kathode zusammen mit der RM-Oxidation erzeugt wird. Anschließend wird das oxidierte RM in eine andere Zelle gepumpt, wo es als Oxidationsmittel für eine geeignete wertvolle Chemikalie anstelle von O₂ dient.^[32] Auf der Grundlage dieser Konstruktion kann eine kontinuierliche H₂-Produktion bei niedriger Spannung in Kombination mit der Synthese wertvoller Chemikalien erreicht werden. Zhang und Mitarbeiter entwickelten eine Zelle (Abbildung 4f), die bei sehr niedriger Spannung (10 mA cm⁻² bei 0.89 V) H₂ produzieren und gleichzeitig Schwefel durch das Fe²⁺/Fe³⁺-RM-Paar bilden kann.^[32] Fe³⁺, das während der HER oxidiert wird, reagiert mit S²⁻, um Fe²⁺ zu regenerieren und gleichzeitig S zu produzieren. In einer kürzlich durchgeführten Studie berichteten Shi und Mitarbeiter auch über die Verwendung von Fe²⁺/Fe³⁺-Zyklen zur H₂-Produktion und die Herstellung eines Pt-3@SXNS-Katalysators durch Fe²⁺-OR-geförderte Dispersion von Pt-Nanopartikeln auf SXNS. Durch die Kopplung von Fe²⁺/Fe³⁺-Zyklen und HER wurde eine Stromdichte von 20 mA cm⁻² bei einer niedrigen Spannung von 0.830 V erzeugt.^[34] Im Vergleich zu den Zelldesigns in den Abbildungen 4a und c kann dieses neuartige Design die O₂-Produktion vermeiden, ermöglicht eine kontinuierliche H₂-Produktion in hoher Reinheit bei geringerem Energiever-

brauch und kann leicht mit der Synthese wertvoller Chemikalien gekoppelt werden.

3. H₂ Produktion gekoppelt mit alternativen elektrochemischen Oxidationsreaktionen

Wie bereits erwähnt, entfallen fast 90 % des Energieverbrauchs der Wasserelektrolyse auf die anodische OER. Die in Abschnitt 2 diskutierten Strategien zur entkoppelten H₂-Produktion erlauben nur eine zeitliche oder räumliche Trennung der H₂-Produktion von der O₂-Produktion. Sie können den Energieverbrauch nicht grundlegend senken, und auch die Stromdichte ist durch die Kapazität der verwendeten RMs begrenzt. In letzter Zeit findet die Kopplung von HER mit alternativen elektrochemischen Oxidationsreaktionen, die im Vergleich zur OER thermodynamisch günstiger sind, zunehmende Beachtung (Abbildung 5a). Im Idealfall läuft die gewählte Oxidationsreaktion bei einer deutlich niedrigeren anodischen Überspannung ab als die OER, wodurch der Gesamtenergieverbrauch der Wasserspaltung sinkt. Darüber hinaus wird bei dieser Strategie die O₂-Erzeugung vermieden, wodurch die

Probleme des Membran-Crossovers und der damit verbundenen Bildung explosiver H₂/O₂-Gemische überwunden werden. Schließlich liefert der Ansatz entweder wertvolle Chemikalien an der Anode oder kann zur Oxidation oder zum Recycling von Schadstoffen genutzt werden. Im folgenden Abschnitt werden wir daher vielversprechende Oxidationsreaktionen für organische und anorganische Substrate erörtern.

3.1. Kopplung mit alternativen organischen Reaktionen

Repräsentative Alkohole wie Methanol und Ethanol wurden ausgiebig als organische Plattformchemikalien für die Kopplung mit elektrokatalytischen HER untersucht.^[35] Bei Ethanol als Modellsubstrat beeinflussten sowohl der pH-Wert des Elektrolyten als auch der Elektrokatalysator die Umwandlung erheblich. Eine vollständige Oxidation zu CO₂ ist unter sauren Bedingungen über Elektrokatalysatoren auf Edelmetallbasis möglich, wobei Protonen vollständig genutzt werden, aber auch wertvolles Acetat (Abbildung 5b) kann durch partielle Oxidation über Elektrokatalysatoren auf Übergangsmetallbasis gebildet werden. Mit dem Ziel, wertvolle Produkte zu erhalten, ist eine partielle Oxidation

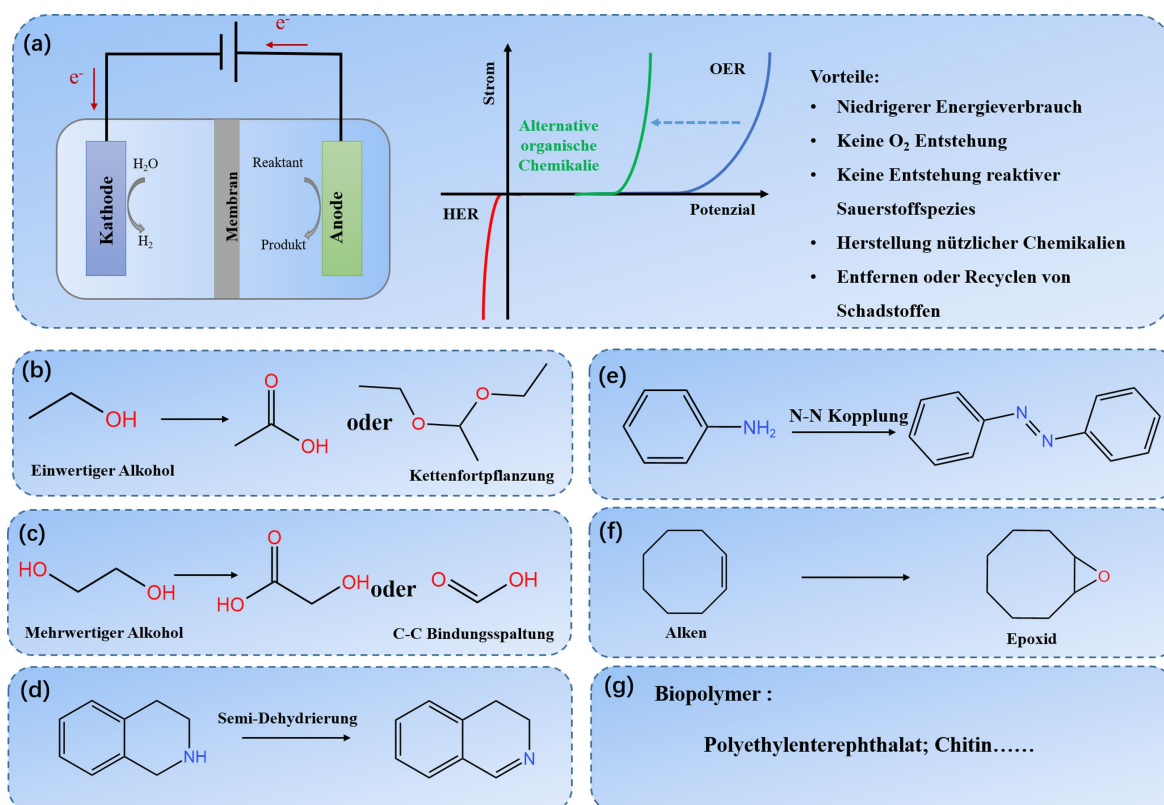


Abbildung 5. Elektrochemische HER gekoppelt mit alternativen organischen Reaktionen: a) Die alternativen Reaktionen zeigen in der Regel ein viel geringeres Überpotenzial als die OER und haben offensichtliche Vorteile. Für diesen Ansatz wurden mehrere typische organische Chemikalien verwendet: b) Einwertige Alkohole alternativen können zu der entsprechenden Säure oxidiert werden oder zu langkettigen Chemikalien weiterreagieren. c) Mehrwertige Alkohole können selektiv oxidiert werden oder eine C-C-Bindung spalten. d) Stickstoffhaltige Aromate können ebenfalls als Alternative verwendet werden, z. B. bei der Semi-Dehydrierung. e) Verbindungen wie Anilin können durch N-N-Kopplung zu Dimeren oxidiert werden. f) Alkene können oxidiert werden, um die entsprechenden Epoxide zu bilden. g) Polymere mit hohem Molekulargewicht können ebenfalls als Substrate dienen.

wünschenswert. Mehrere Beispiele aus der Literatur zeigen, dass Elektrokatalysatoren auf Ni-Basis hervorragende Leistungen bei der Oxidation einer Reihe einwertiger Alkohole oder Aldehyde in alkalischer Lösung zeigen. Sun und Mitarbeiter haben einen porösen Ni_3S_2 -Elektrokatalysator auf einem Ni-Schaum entwickelt, der die selektive Oxidation von fünf repräsentativen Biomassesubstraten ermöglicht, um die entsprechenden organischen Säuren mit hohem Mehrwert zu erzeugen, darunter Ethanol, Benzylalkohol, Furfural, Furfurylalkohol und 5-Hydroxymethylfurfural (HMF).^[37] Die Oxidation erfolgt bei einem viel niedrigeren Überpotenzial als bei der OER. Die Kopplung von HER mit der HMF-Oxidation reduzierte beispielsweise die Zellspannung bei 100 mA cm^{-2} um 200 mV im Vergleich zur herkömmlichen Wasserspaltung. Darüber hinaus wurde über eine elektrochemische Strategie zur Oxidation von Hydroxygruppen zusammen mit der Spaltung von C-C-Bindungen zu wertvollen Produkten berichtet. Duan und seine Mitarbeiter beschrieben die Synthese von Benzoat und Adipat durch oxidative elektrochemische C-C- und C-OH-Bindungsspaltung von Phenylethanol und Cyclohexanol in Verbindung mit der kathodischen HER.^[38]

Kürzlich wurde auch festgestellt, dass bei der elektrochemischen Oxidation von Alkoholen sogar Multikohlenstoffverbindungen in saurer Lösung ohne Wasser entstehen können (Abbildung 5b).^[39] Guo und Mitarbeiter berichteten über eine hervorragende Leistung von PtIr-Nanodrähten sowohl für die kathodische HER als auch für die anodische Ethanoloxidation.^[40] In diesem Fall war das erhaltene Produkt nicht Acetat, sondern 1,1-Diethoxyethan (DEE), das mit hoher Selektivität und Effizienz unter Verwendung von $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ in Ethanol als Elektrolyt gebildet wurde. Der Reaktionsmechanismus unter diesen Bedingungen verläuft über (1) elektrochemische Ethanol-Dehydrierung zur Bildung von Acetaldehyd; (2) anschließende Reduktion von erzeugtem H^+ zu H_2 an der Kathode und (3) Acetalisierung von Acetaldehyd und Ethanol zu DEE unter den angewandten sauren Reaktionsbedingungen.

Mit Hilfe fortschrittlicher Charakterisierungstechniken konnten die Forscher außerdem Einblicke in den Reaktionsmechanismus der elektrokatalytischen Oxidation von Alkoholen gewinnen. Wang und seine Mitarbeiter führten eine umfassende Charakterisierung und Analyse der Beziehungen zwischen Struktur und Leistung durch, um den molekularen Ursprung der hohen Aktivität von Elektrokatalysatoren auf Nickelbasis bei der Elektrooxidation von Alkoholen (Nukleophilen) zu verstehen. Tatsächlich besitzen $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ und NiO unterschiedliche Mechanismen bei der Oxidation von Nukleophilen, die möglicherweise auf die Art der elektrophilen Sauerstoffspezies an der Elektrode zurückzuführen sind. Bei $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ wird der elektrophile Sauerstoff durch den Gittersauerstoff von $\beta\text{-Ni(OH)}_2\text{O}$ bereitgestellt, während bei NiO der adsorbierte Sauerstoff zu $\text{NiO(OH)}_{\text{ads}}$ führt. Auf der Grundlage von In situ-Charakterisierungsergebnissen wurde festgestellt, dass es sich bei der nukleophilen Oxidationsreaktion um eine zweistufige Elektronen-Reaktion handelt, die in einem ersten Schritt durch elektrochemische Dehydrierung des Elektrokatalysators und anschließend durch spontane nukleophile Dehy-

drierung verläuft. Aufgrund dieses weiterführenden Verständnisses der Natur des elektrokatalytischen Systems wird die Anpassung der Ligandenumgebung des Gittersauerstoffs als Strategie zur Steigerung der Aktivität von $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ empfohlen.^[41] Im Vergleich zu einwertigen Alkoholen ist die Oxidation von mehrwertigen Alkoholen wesentlich komplexer (Abbildung 5c), da nicht nur die Oxidation von Hydroxylgruppen, sondern auch die Spaltung von C-C-Bindungen auftreten kann. Vizza und Mitarbeiter untersuchten die Reaktivität verschiedener Substrate bei der Elektrooxidation, darunter Ethanol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol und Glycerin, unter Verwendung von Pd-Nanopartikeln auf TiO_2 -Arrays (Pd/TNTA) als Elektrokatalysator.^[12a] Die Zellspannung für alle Alkoholsubstrate lag unter 1 V und damit deutlich niedriger als bei der herkömmlichen Wasserspaltung (1.76 V). Bei mehrwertigen Alkoholen bildete sich jedoch eine breite Palette von Produkten. Am Beispiel von Glycerin wurden Glycerat, Tartronat, CO_3^{2-} und HCOO^- gefunden. Diese Substrate erfordern daher eine sorgfältige Entwicklung des Elektrokatalysators für eine selektive Oxidation. In der Tat ermöglichen Elektrokatalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen (wie Ni und Mo) die selektive Erzeugung von Formiat unter alkalischen Bedingungen, während Elektrokatalysatoren auf Basis von Edelmetallen (Pt, Pd) die partielle Oxidation der Hydroxylgruppen von mehrwertigen Alkoholen fördern.^[42] In diesem Zusammenhang setzten Shi und Mitarbeiter NiMo-Nitrid als Elektrokatalysator sowohl für die kathodische HER als auch für die Glycerinoxidation in alkalischer Lösung ein, um H_2 und Formiat bei einer Zellspannung von nur 1.36 V (10 mA cm^{-2}) zu erzeugen, was 260 mV niedriger ist als bei der konventionellen Wasserspaltung.^[43] Es wurden hohe Faradayeffizienzen sowohl für die H_2 -Bildung (99.7 %) als auch für die Formiat-Bildung (95.0 %) erzielt. Dieselben Autoren entwickelten auch einen PdAg-Elektrokatalysator zur Herstellung von Glykolsäure durch selektive Oxidation von Ethylenglykol in einer alkalischen Lösung (Abbildung 5c).^[44]

Die Reaktion erforderte nur ein Potenzial von 0.57 V gegen RHE, um 10 mA cm^{-2} für die Elektrooxidation von Ethylenglykol zu erreichen, und die Faradayeffizienz der Glykolsäurebildung erreichte je nach den Bedingungen 70 % bis 92 %. Dementsprechend ist das Katalysatordesign der Schlüssel für die selektive Elektrooxidation mehrwertiger Alkohole.

Neben der Oxidation von Alkoholen können auch bestimmte stickstoffhaltige organische Substrate an der Anode oxidiert und mit der HER an der Kathode gekoppelt werden, um die Überspannung zu verringern. Harnstoff stellt ein repräsentatives und einfaches Amin dar, das hinsichtlich seiner anodischen Elektrooxidation umfassend untersucht wurde. Harnstoff gilt auch als Umweltschadstoff im Wasser. Dementsprechend ermöglicht die Oxidation von Harnstoff die Reinigung von Wasser. In dem gekoppelten System wird Harnstoff an der Anode zu CO_2 und N_2 oxidiert, während sich an der Kathode H_2 bildet. Mehrere Studien berichten über die H_2 -Produktion bei niedrigem Potenzial durch Kopplung mit der Harnstoffoxidation als praktikable Strategie.^[45] Lou und seine Mitarbeiter verwen-

deten beispielsweise einen sphärischen P-dotierten CoNi_2S_4 -Kern-Schale Elektrokatalysator sowohl für die HER als auch für die Harnstoffoxidation, die bei 1.402 V (10 mA cm^{-2}) betrieben wurde.^[46] Kürzlich wurden erste Einblicke in den Mechanismus der Harnstoff-Elektrooxidation mit Hilfe verschiedener In situ-Charakterisierungstechniken gewonnen. Wang und Mitarbeiter fanden heraus, dass das N_2 -Molekül durch intramolekulare Kopplung der N-N-Bindung über $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ während der Harnstoffoxidation erzeugt wird.^[47] Qiao und seine Mitarbeiter kombinierten experimentelle Ergebnisse und theoretische Berechnungen und schlugen einen zweistufigen Reaktionsweg für $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ vor, einschließlich der Bildung von Ammoniak als Zwischenprodukt, gefolgt von der Zersetzung von Ammoniak zu N_2 , ein Reaktionspfad, der sich deutlich von den Beobachtungen für $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ unterscheidet. Eine weitere Substratklasse sind die aromatischen Amine (Abbildung 5d). Zhang und Mitarbeiter verwendeten die Oxidation von Tetrahydroisochinolin als Alternative zur OER mit Ni_2P -Nanoschichten als Katalysator sowohl an der Kathode als auch an der Anode.^[49] In Gegenwart von Tetrahydroisochinolin ist nur ein geringes Überpotenzial (1.32 V) erforderlich, um die Stromdichte deutlich zu erhöhen. Das Produkt, Dihydroisochinolin, ist ein Baustein für Feinchemikalien und Arzneimittel. Amine können auch durch Dehydrierung zu Nitrilen oxidiert werden. Dieselben Autoren entwickelten einen NiSe-Elektrokatalysator zur Oxidation hydrophiler primärer Amine zu hydrophoben Nitrilen mit hoher Selektivität.^[124]

Außerdem verwendeten sie denselben Elektrokatalysator, um α -Nitrotoluol zu E-Nitroethen zu oxidieren.^[50] Anilin konnte durch N-N-Kopplung zu einem Dimer oxidiert werden (Abbildung 5e).^[51] Qiu und Mitarbeiter synthetisierten 5,5-Azotetrazolat durch Elektrooxidation von 5-Amino-1H-Tetrazol gekoppelt mit der HER.^[52] Darüber hinaus kann die Alkenoxidation auch als alternative anodische Reaktion in Verbindung mit der kathodischen HER eingesetzt werden (Abbildung 5f). Sargent und Mitarbeiter kopelten die Elektrooxidation von Ethen mit der H_2 -Produktion, um Ethylenglykol mit Hilfe eines golddotierten Palladiumkatalysators in wässrigem 0.1 M NaClO_4 -Medium herzustellen.^[53] Li und seine Mitarbeiter berichteten auch über elektronenreiche RuO_2 -Nanokristalle für die selektive elektrochemische Epoxidierung von Cycloocten durch direkten Sauerstofftransfer aus Wasser.^[54] Manthiram und Mitarbeiter entwickelten MnO als Elektrokatalysator für die Oxidation von Cycloocten zu Cyclooctenoxid mit gleichzeitiger H_2 -Produktion.^[55] Der Faradaywirkungsgrad betrug jedoch nur etwa 30 %, was im Vergleich zu den meisten oben beschriebenen Reaktionen mit Faradaywirkungsgraden von über 90 % sehr viel niedriger ist. Auch Ketone können als Alternative eingesetzt werden. Duan und Mitarbeiter synthetisierten Adipinsäure durch elektrochemische Oxidation von Cyclohexanon in Verbindung mit der H_2 -Produktion.^[56] Kürzlich wurde eine Strategie für die Elektrooxidation von organischen Sulfiden zusammen mit der H_2 -Produktion entwickelt. Zhang et al. entwickelten bifunktionale Ni_2P -Elektrokatalysatoren sowohl für die kathodische HER als auch für die anodische Sulfidelektrooxidation in 1.0 M

KOH .^[57] Dementsprechend kann das Sulfid zusammen mit der H_2 -Produktion zu entsprechenden Sulfoxiden oxidiert werden. Außerdem berichteten Duan und Mitarbeiter über eine elektrochemische Strategie zur selektiven Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden mit hohen Ausbeuten (85–96 %) in einem wässrigen CH_3CN -Elektrolyten unter Verwendung von CoFe -Hydroxid als Anoden-Elektrokatalysator.^[58]

Im Allgemeinen basieren alle in diesem Abschnitt erörterten alternativen Chemikalien auf kleinen organischen Molekülen. Die Verwendung von Kunststoffabfällen, aus Biomasse gewonnenen Chemikalien mit höherem Molekulargewicht oder sogar unverarbeiteter Biomasse für die gekoppelte Elektrolyse stellt jedoch eine attraktive Option dar (Abbildung 5g). In einer kürzlich durchgeführten Studie berichteten Duan und Mitarbeiter über das elektrokatalytische Upcycling von Polyethylenterephthalat (PET)-Kunststoff in wertvolle Chemikalien in Verbindung mit HER.^[59] Darin wurde PET zunächst in einer alkalischen Lösung bei einer bestimmten Temperatur in Ethylenglykol und Terephthalsäure zersetzt. Anschließend wurde Ethylenglykol weiter elektrooxidiert, um Formiat zu erzeugen.^[59] Darüber hinaus berichteten Li und Mitarbeiter über die Elektrooxidation des natürlichen Biopolymers Chitin als alternative Reaktion zur OER zur Herstellung von Acetat in hoher Ausbeute.^[60] Interessanterweise ist die Chitinoxidation thermodynamisch und kinetisch günstig, so dass der Gesamtenergieverbrauch reduziert werden kann. Die selektive Elektrooxidation unbehandelter Biomasse, Biomasse-Abfallströmen sowie z. B. von Kunststoffabfällen stellt eine praktikable Option für die Kopplung mit der HER im kommerziellen Maßstab dar. Es sind jedoch noch weitere Forschungsarbeiten erforderlich, um eine hohe Faradayeffizienz und eine hohe Produktselektivität auch für Einsatzstoffe unterschiedlicher Zusammensetzung und Reinheit zu ermöglichen.

Neben der Elektrooxidation einzelner Substrate finden elektrokatalytische Kopplungsreaktionen an der Anode zusammen mit der H_2 -Produktion an der Kathode zunehmend Beachtung. Duan und Mitarbeiter berichteten über eine elektrokatalytische C-C-Kopplungsstrategie in einer direkten $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Alkinylierung von tertiären aliphatischen Aminen mit 1-Iodalkinen an Au/NiFe-LDH mit der H_2 -Produktion in einem einzigen elektrochemischen System.^[61] Darüber hinaus haben Zhang und Mitarbeiter über die Synthese von Formamid durch Elektrooxidation von Methanol und Ammoniak unter Umgebungsbedingungen mittels C-N-Kopplung berichtet.^[62] Unter optimierten Reaktionsbedingungen wurde bei 120 mA cm^{-2} eine hohe Formamidselektivität (73.2 %) und eine Faradayeffizienz von 41.2 % erreicht. Angesichts dieser erfolgreichen C-C- und C-N-Kopplungsstrategien sollten daher elektrochemische Kopplungsstrategien an der Anode weiter untersucht werden. Es ist zu erwarten, dass weitere Studien auf diesem Gebiet diese vielversprechende Richtung einschlagen werden.

3.2. Kopplung mit alternativen Reaktionen auf anorganisch-chemischer Basis

Ähnlich wie organische Substrate können auch viele anorganische Chemikalien an der Anode oxidiert und mit HER an der Kathode gekoppelt werden, um energieeffizient H_2 zu erzeugen. Die Elektrooxidation von Hydrazin (N_2H_4) ist als anodische Reaktion, die ein extrem niedriges Standardpotenzial bietet, weithin untersucht worden. N_2H_4 selbst ist jedoch eine wertvolle Chemikalie und kann als Raketentreibstoff verwendet werden, während bei der Oxidation weniger wertvolles N_2 und H_2O entstehen. Daher muss N_2H_4 bei solchen Ansätzen als Opferreagenz betrachtet werden. Verschiedene Elektrokatalysatoren auf der Basis von Übergangsmetallen zeigen bei der Oxidation von N_2H_4 eine hervorragende Leistung. Darüber hinaus besitzen die meisten Elektrokatalysatoren für die N_2H_4 -Oxidation eine bifunktionale Aktivität und sind sowohl für die kathodische HER-Bildung als auch für die anodische N_2H_4 -Oxidation geeignet.^[63] So beschrieben Xia und Mitarbeiter einen bifunktionalen CoSe_2 -Nanoschicht-Elektrokatalysator für die N_2H_4 -unterstützte H_2 -Produktion, der eine hervorragende Leistung sowohl für HER (-84 mV Überspannung bei -10 mA cm^{-2}) als auch für die N_2H_4 -Oxidation (-17 mV Überspannung bei 10 mA cm^{-2}) in 1.0 M KOH mit $0.5\text{ M N}_2\text{H}_4$ als Elektrolyt zeigte.^[64] Es ist wichtig hervorzuheben, dass das Vorhandensein von N_2H_4 im Elektrolyten nahezu keine Auswirkungen auf die HER-Leistung hat. Auf diese Weise ergibt sich eine extrem niedrige Zellspannung für die Elektrolyse (d. h. 164 mV , um 10 mA cm^{-2} zu erreichen), viel

niedriger als für die meisten Oxidationsreaktionen organischer Moleküle (siehe Abschnitt 3.1). Die N_2 -Entwicklung verringert jedoch die H_2 -Reinheit, was ein deutlicher Nachteil der N_2H_4 -Oxidation in Verbindung mit der HER ist. Angeregt durch das sehr niedrige Überpotenzial der N_2H_4 -Oxidation gibt es mehrere Studien über bessere Elektrokatalysatoren, wie RuP_2 ,^[65] Fe-dotierte CoS_2 Nanoschichten,^[66] und NiCo/MXene .^[67] In Anbetracht des extrem niedrigen Überpotenzials der N_2H_4 -Oxidation ist eine Kopplung mit der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) möglich, um eine Brennstoffzelle auf N_2H_4 -Basis zu konstruieren und so die für die Elektrolyse erforderliche elektrische Energie zu erzeugen.^[68] Dementsprechend entwarfen Qiu und Mitarbeiter ein selbstversorgendes hybrides Meerwasser-Elektrolyseursystem (HSE) zur H_2 -Produktion, indem sie eine N_2H_4 -basierte Brennstoffzelle (DHZFC) mit N_2H_4 -Elektrolyse verbanden (Abbildung 6a).^[67] Der Katalysator auf NiCo/MXene -Basis, zeigte eine bemerkenswerte N_2H_4 -Oxidationsleistung mit nur 43 mV (Abbildung 6b) Überspannung und einer HER-Aktivität von -235 mV , um 500 mA cm^{-2} zu erreichen. Insgesamt konnte eine Stromdichte von 500 mA cm^{-2} bei einer Zellspannung von nur 1.05 V und einer Wasserstoffproduktionsrate von $9.2\text{ mol h}^{-1}\text{ g cat}^{-1}$ erreicht werden.

NO ist eine weitere anorganische Chemikalie, die bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entsteht und als schädlicher Umweltschadstoff gilt. In der Literatur wurden mehrere Strategien entwickelt, um NO umzuwandeln und seine Wirkung als Schadstoff zu beseitigen.^[69] Wie in Abbildung 6c dargestellt, fanden Wang und Mitarbeiter kürzlich heraus, dass NO auch oxidiert werden kann, um wertvolles

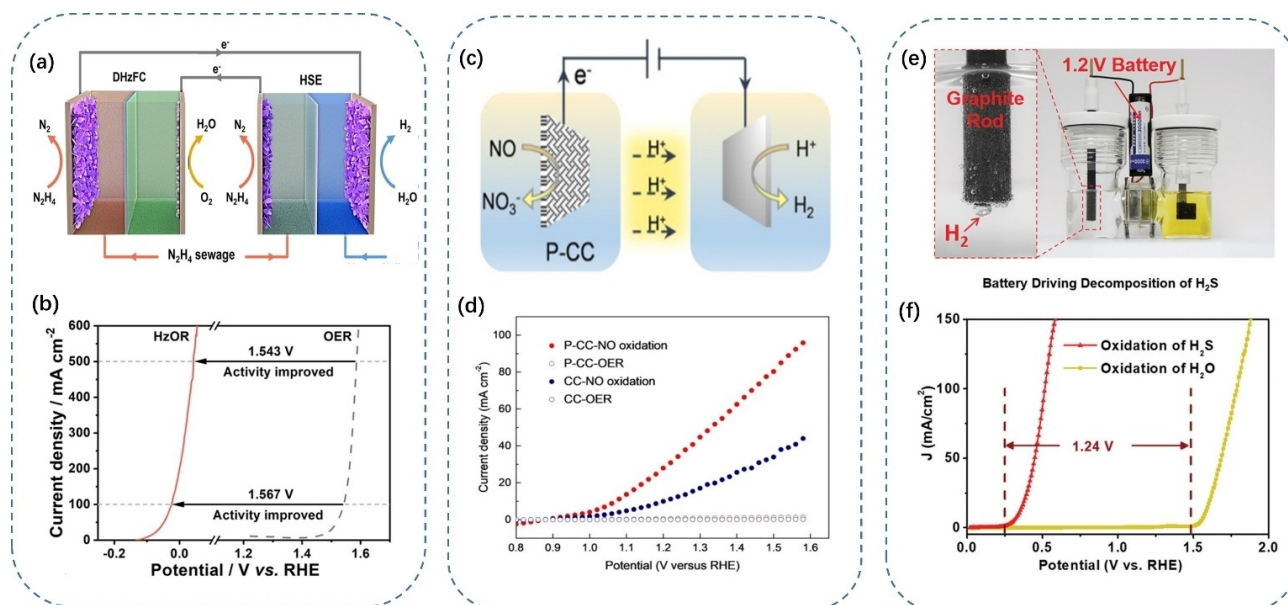


Abbildung 6. Elektrochemische HER gekoppelt mit alternativen anorganischen chemischen Reaktionen. a) Schematische Darstellung eines mit N_2H_4 -Oxidation gekoppelten und in eine N_2H_4 -Brennstoffzelle integrierten Systems zur autonomen H_2 -Produktion. b) Die elektrochemischen Kurven der Elektrolyse von N_2H_4 -Oxidation und OER. Reproduziert mit Genehmigung.^[67] Copyright 2021 Nature Publishing Group. c) Schematisches Diagramm zur Darstellung der Kopplung von NO -Oxidation und HER. d) Elektrochemische LSV-Kurven der NO -Oxidation über verschiedene Elektrokatalysatoren. Reproduziert mit Genehmigung.^[16b] Copyright 2021 Wiley-VCH. e) Foto einer kommerziellen Batterie, die HER und H_2S -Oxidation direkt antreibt. f) Die elektrochemischen LSV-Kurven von OER und der H_2S -Oxidation. Reproduziert mit Genehmigung.^[172b] Copyright 2020, Royal Society of Chemistry.

Nitrat zu erzeugen, wenn es mit HER bei einem relativ niedrigen Potenzial gekoppelt wird.^[16b] Auf diese Weise kann nicht nur die durch NO verursachte Umweltverschmutzung beseitigt werden, sondern auch eine neue Strategie für die Synthese von Nitrat entwickelt werden. Wie in Abbildung 6d dargestellt, ist nur ein Potenzial von 1.07 V erforderlich, um 10 mA cm^{-2} in H_2SO_4 -Lösung mit einem modifizierten Kohlenstoff-Elektrokatalysator zu erreichen, ein viel niedriger Wert als für die OER und damit ein deutlich gesenkter Energieverbrauch der H_2 -Produktion. Der Katalysator zeigte auch eine ausgezeichnete NO-Oxidationsaktivität und Langzeitstabilität sowohl in sauren als auch in neutralen Elektrolyten. Darüber hinaus erreichten die Faradayschen Wirkungsgrade sowohl bei der kathodischen HER als auch bei der anodischen Nitratproduktion nahezu 100 %. In jüngster Zeit hat die Elektrooxidation von N_2 zur Synthese von Nitrat an der Anode Aufmerksamkeit erregt.^[70] Aufgrund der hohen Bindungsenergie der N-N-Dreifachbindung ist das Überpotenzial jedoch vergleichbar mit der OER, und die Faradayschen Wirkungsgrade sind immer noch sehr niedrig. Daher sind erhebliche Fortschritte bei der Entwicklung von Katalysatoren erforderlich, bevor die direkte N_2 -Oxidation eine geeignete Alternative zur OER werden kann.

Eine weitere repräsentative anorganische Verbindung ist H_2S , das in der Regel als toxische Verunreinigung in gasförmigen Rohstoffen für die chemische Industrie (wie Synthesegas, Raffineriegas und Erdgas) angesehen wird. Andererseits könnte H_2S auch als potenzieller Energieträger für H_2 angesehen werden. Das etablierte industrielle Claus-Verfahren gewinnt jedoch nur S aus H_2S , nicht aber Wasserstoff zurück.^[71] Dementsprechend könnte die Kopplung von S-Recycling mit HER ein potenzieller Ansatz sein, um eine 100 %ige Atomeffizienz zu erreichen. Vor Kurzem wurde über die elektrochemische Oxidation von H_2S zur Erzeugung von S-Spezies an der Anode und H_2 an der Kathode berichtet.^[72] Deng und Mitarbeiter entwickelten mit Graphen verkapselte Elektrokatalysatoren aus einer CoNi-Legierung für die H_2S -Oxidation in Verbindung mit HER in einer alkalischen Lösung.^[72b] Im Vergleich zur OER erfordert die H_2S -Oxidation ein deutlich geringeres Überpotenzial. Betrachtet man das Onset-Potenzial, wie in Abbildung 6f gezeigt, so ist das Potenzial im Vergleich zur OER um 1.24 V reduziert, was den Betrieb mit einer handelsüblichen 1.2 V-Batterie ermöglicht (Abbildung 6e). Außerdem wurde durch die Beschichtung der CoNi-Legierungsoberfläche mit Graphen eine verbesserte Langzeitstabilität von über 500 Stunden erreicht. Um die Anwendbarkeit dieser Strategie zu prüfen, wurde von denselben Autoren eine Demonstrationsstudie mit einem simulierten industriellen Synthesegasmisch (2 % H_2S , 49 % CO und 49 % H_2) durchgeführt. Ihre Ergebnisse zeigten eine erfolgreiche Entfernung von H_2S -Verunreinigungen aus dem simulierten Synthesegas zusammen mit der Produktion von sowohl S als auch H_2 . Wen und seine Mitarbeiter entwickelten ein Alkalisäure-Elektrolysesystem für Schwefelrecycling und H_2 -Produktion, katalysiert durch WS_2 -Nanoschichten als Elektrokatalysator.^[16a] Auf der Grundlage des von ihnen vorgeschlagenen Zellendesigns fand die HER in einer sau-

ren Lösung statt, während die S^{2-} Oxidation in einer alkalischen Lösung erfolgte. Durch den Beitrag des pH-Gradienten zwischen Anode und Kathode wurde das Überpotenzial der S_2 -Oxidation weiter reduziert.^[16a]

SO_2 ist ein weiteres schwefelhaltiges Gas, das für seine Umweltschädlichkeit und Toxizität bekannt ist. Herkömmliche Methoden zur Entfernung von SO_2 verwenden NaOH-Lösung als Adsorptionsmittel, um Na_2SO_3 zu bilden. Anschließend wird Na_2SO_3 durch Spülen mit Luft zu wertvollem Na_2SO_4 oxidiert. Diese Strategie ist jedoch mit einem hohen Energiebedarf verbunden. Daher haben Moon und Mitarbeiter vor Kurzem die elektrochemische Sulfitoxidation als Alternative für die OER in Verbindung mit der H_2 -Produktion entwickelt.^[73]

Ein MoP-Material zeigte eine gute Leistung als bifunktionaler Elektrokatalysator sowohl für die HER als auch für die Sulfitoxidation. Dementsprechend lag das Anfangspotenzial für die Verwendung von MoP sowohl als Kathoden- als auch als Anodenelektrokatalysator für HER und OER bei 1.8 V, während die Kombination von HER und Sulfitoxidation bereits bei 1.34 V möglich war. Studien, die sich auf das Zelldesign, die Faradayeffizienz und längere Betriebszeiten konzentrieren, scheinen notwendig, um das volle Potenzial dieses Ansatzes zu bewerten.

Im Allgemeinen können sowohl organische als auch anorganische Chemikalien an der Anode umgewandelt werden, um die H_2 -Produktion bei niedrigem Potenzial zu ermöglichen. Mit diesem Ansatz lassen sich Probleme im Zusammenhang mit der Bildung eines H_2/O_2 -Gemischs vermeiden. Gleichzeitig ermöglicht dieser Ansatz die Synthese wertvoller Chemikalien oder die Beseitigung von Schadstoffen an der Anode. Tabelle 2 fasst die wichtigsten Merkmale und Unterschiede der auf organischen und anorganischen Chemikalien basierenden Reaktionen zusammen. Im Hinblick auf die künftige Anwendung sowohl organischer als auch anorganischer elektrochemischer Umwandlungen (Abschnitt 3.1 und 3.2) ist es wichtig, die Stromdichte durch eine Optimierung des Designs der Elektrolysezelle zu erhöhen. Dafür können erfolgreiche Zellkonzepte, die bei der traditionellen Wasserspaltung eingesetzt werden, wie z. B. die Membran-Elektroden-Anordnung (MEA), bei diesen neuen Strategien verwendet werden. In einer Studie von Duan und Mitarbeitern über die Formiatproduktion durch Elektrooxidation von Ethylenglykol wurde eine hohe Stromdichte von 500 mA cm^{-2} mit über 80 % Formiatselektivität und Faradayeffizienz bei einer Zellspannung von $\approx 1.8 \text{ V}$ mit MEA erreicht.^[59] Neben der Optimierung des Zelldesigns erfordert auch die Reinigung der gewonnenen Produkte große Aufmerksamkeit. Derzeit konzentrieren sich die meisten veröffentlichten Ergebnisse nur auf die Steigerung der elektrochemischen Leistung (niedrigeres Überpotenzial) der neuen Strategien, ohne zu untersuchen, wie die synthetisierten wertvollen Chemikalien gereinigt werden können. Daher sollten in künftigen Studien neben der Verbesserung der elektrochemischen Leistung auch die Optimierung der Produktreinigungsmethoden und die Bewertung der wirtschaftlichen Tragfähigkeit dieser Alternativen berücksichtigt werden.

Tabelle 2: Vergleich verschiedener alternativer Reaktionen zur Wasserstoffherzeugung.

Alternative Reaktionen	Zelldesign	H ₂ Produktion	Representative Chemikalie	Vorteile	Nachteile/Herausforderungen
Organische Chemikalien	Einzelzelle	Kontinuierlich	Alkohole Amine Alkene Ketone Organische Sulfide Chemikalien mit hohem Molekulargewicht	Vollständige Vermeidung von O ₂ . Herstellung von wertvollen Chemikalien.	Aufreinigung der Produkte. Design von effizienten Elektrokatalysatoren. Aufklärung des Reaktionsmechanismus.
Anorganische Chemikalien	Einzelzelle	Kontinuierlich	N ₂ H ₄ NO H ₂ S SO ₂ Sulfite	Vollständige Vermeidung von O ₂ . Niedrigerer Energieverbrauch. Beseitigung/Rückgewinnung von Schadstoffen.	Verwendung wertvoller Chemikalien als Opfermittel (z. B. N ₂ H ₄). Design von effizienten Elektrokatalysatoren. Aufreinigung der Produkte.

Um die Zellspannung weiter zu senken, könnten andere Formen chemischer Energie integriert werden. Die Säure-Base-Neutralisierung ist ein spontaner exothermer Prozess ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), daher kann der Einsatz dieser Neutralisierung in einem elektrochemischen System den Gesamtenergieverbrauch weiter senken. Dementsprechend haben viele Forscher asymmetrische Säure-Base-Zellen entwickelt, um die chemische Neutralisierungsenergie in elektrische Energie umzuwandeln, die elektrochemische Neutralisierungsenergie (ENE).^[74] Bei der Wasserelektrolyse kann die ENE durch die Kombination eines sauren Anolyten (pH 0) mit einem alkalischen Katholyten (pH 14) eine beträchtliche Spannung von 0.828 V (ΔpH 14) liefern, was bedeutet, dass die Wasserspaltung theoretisch mit 0.401 V betrieben werden kann.^[75] In ähnlicher Weise können die zuvor diskutierten Alternativen für den Betrieb unter alkalischen Bedingungen mit der ENE kombiniert werden, um die Zellspannung weiter zu senken.^[76] Wen und Mitarbeiter untersuchten die H₂-Produktion in einer sauren Lösung in Kombination mit der Oxidation von Harnstoff in einer alkalischen Lösung. Eine Stromdichte von 10 mA cm⁻² konnte bei einer Spannung von nur 0.54 V erreicht werden.^[77] Wenn das Oxidationspotenzial der alternativen Reaktion selbst sehr niedrig ist, wie z. B. bei der Oxidation von Hydrazin, kann das Elektrolysesystem von einem System, das eine Stromzufuhr erfordert, in eine Brennstoffzelle mit einer mit der ENE gekoppelten Stromabgabe umgewandelt werden (wird in Abschnitt 5 ausführlich erörtert).^[78]

4. Elektrochemische H₂-Produktion an Kathode und Anode

Wie in Abschnitt 3.1 erörtert, können sowohl Aldehyde auch als alternative organische Chemikalien für die energie-sparende H₂-Produktion in Betracht gezogen werden. Aldehyde können zu dem entsprechenden Carboxylat oxidiert werden. Das erforderliche Potenzial ist in der Regel deutlich niedriger als für die OER, liegt aber immer noch über 1.0 V gegenüber RHE. Außerdem kann adsorbierter Wasserstoff (*H), der bei der Spaltung von C-H-Bindungen während der Aldehydoxidation entsteht, oxidiert werden, um bei diesem Potenzial H₂O zu erzeugen. Kapoor und Mitarbeiter berichteten, dass H₂ durch die oxidative Dehydrierung von Formaldehyd in 4 M KOH bei einer bestimmten Temperatur durch Spaltung von C-H-Bindungen erzeugt werden kann.^[79] Daher könnte die Produktion von H₂ anstelle der entsprechenden Carboxylate durch kontrollierte Aldehydoxidation an der Anode möglich sein.

Vor Kurzem haben Wang und Mitarbeiter ein neuartiges Design vorgestellt, mit dem durch die Kombination von HER und Aldehydoxidation sowohl anodische als auch kathodische H₂-Produktion erreicht werden kann (Abbildung 7a).^[80] Sie fanden heraus, dass aus Biomasse gewonnene Aldehyde (HMF oder Furfural) über metallischem Cu bei sehr niedrigem Potenzial zu Carboxylaten oxidiert werden können. Unter diesen Bedingungen kann das erzeugte *H über den Tafel- statt den Volmer-Schritt zu H₂ werden.

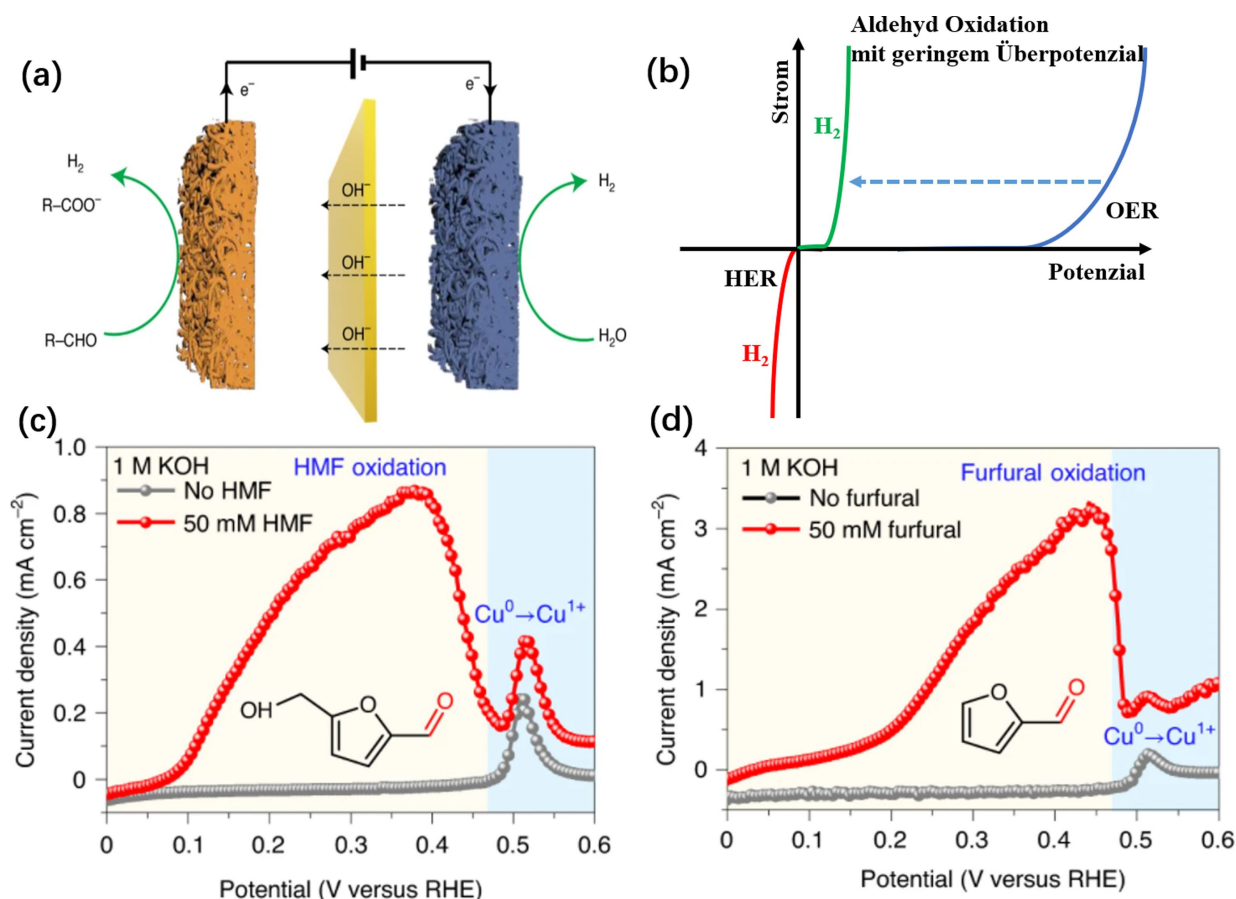


Abbildung 7. Elektrochemische HER sowohl an der Kathode als auch an der Anode. a), b) Schematische Darstellung eines bipolaren Wasserstoffzeugungssystems. Die Aldehydoxidation mit niedrigem Potenzial kann auch an der Anode H_2 freisetzen. LSV-Kurven der elektrochemischen Oxidation von HMF (c) und Furfural (d) unter Verwendung einer Cu-modifizierten Elektrode als Elektrokatalysator. Nachdruck mit Genehmigung.^[80] Copyright 2022, Nature Publishing Group.

Diese Strategie kann daher nicht nur die Zellspannung der Elektrolyse verringern, sondern auch die Produktion von H_2 sowohl an der Kathode als auch an der Anode ermöglichen (Abbildung 7b). In Gegenwart von HMF und Furfural in Lösung ist ein deutlicher Oxidationsstrom zu beobachten (Abbildung 7c und d), und das Anfangspotenzial erreicht einen Wert von nur 0.05 V gegen RHE. Im Gegensatz dazu, zeigt die Verwendung von Furfurylalkohol, der nur eine Hydroxyl- und keine Aldehydgruppe besitzt, keinen Unterschied zu reiner KOH-Lösung, was auf die Notwendigkeit einer Aldehydgruppe für dieses Design hinweist. Darüber hinaus geht der Oxidationsstrom beim Überschreiten von 0.5 V gegen RHE durch die Oxidation von Cu zu Cu^+ verloren gehen. Daher liegt ein effektives Potenzial für den Betrieb dieser Konstruktion unter 0.5 V gegen RHE. Um diesen Prozess weiter auszuarbeiten, wurden sowohl die erhaltenen flüssigen als auch die gasförmigen Produkte weiter analysiert. Bei den flüssigen Produkten bei einem niedrigen Potenzial (d.h. 0.1–0.4 V gegen RHE) bildete sich 5-Hydroxymethyl-2-furancarbonsäure durch Oxidation der Aldehydgruppe. Dieses Produkt unterscheidet sich von der HMF-Oxidation bei hohem Potenzial (siehe Abschnitt 3.1), bei der sowohl der Aldehyd als auch die Hydroxylgruppe zu

2,5-Furandicarbonsäure oxidiert werden. Es wurden auch andere aromatische Aldehyde untersucht, welche die Ergebnisse unterstreichen. Durch Gasphasenanalyse wurde die H_2 -Produktion an der Anode bestätigt, die aus der HMF-Oxidation bei niedrigem Potenzial über metallischem Cu resultiert, was auf den Erfolg der Konstruktion hinweist. Um die Herkunft der beiden Wasserstoffatome von H_2 nachzuweisen (d.h. ob beide aus den Aldehydgruppen stammen), wurde außerdem die differentielle elektrochemische Massenspektrometrie eingesetzt. Schließlich konnte die gleichzeitige Produktion von H_2 an Kathode und Anode bei sehr niedriger Zellspannung durch die Kombination von Aldehydoxidation und HER in einem Zwei-Elektroden-Elektrolyseur erreicht werden. Am Beispiel von HMF wurde bei Verwendung von Cu-Schaum und Pt/C-Elektrokatalysatoren für Anode bzw. Kathode eine Zellspannung von nur 0.27 V benötigt, um eine Stromdichte von $100\ mA\ cm^{-2}$ zu erreichen. Selbst bei Verwendung eines unedlen Metalls (Ni/Ni-Schaum) als Kathode waren $50\ mA\ cm^{-2}$ bei einer Zellspannung von 0.33 V möglich,^[80] viel niedriger als bei vielen anderen elektrochemischen Umwandlungen organischer Verbindungen (siehe Abschnitt 3.1).

Trotz der einfachen Regeneration durch geeignete wiederholte CV-Zyklen ist darauf hinzuweisen, dass die Elektrodenaktivität aufgrund des Verlusts von elektrochemisch aktiver Oberfläche (ECSA) durch die Aggregation von Cu-Nanoröhrchen rasch abnimmt. Daher stellt die Entwicklung fortschrittlicher Elektrokatalysatoren auf der Basis von Cu und anderen Metallen mit potenzieller Langzeitstabilität eine wichtige zukünftige Forschungsrichtung dar. In diesem Elektrolysesystem kann bei nahezu 100 % Faradayeffizienz sowohl an der Anode als auch an der Kathode eine Gesamt-Faradayeffizienz von etwa 200 % für die H_2 -Produktion erreicht werden. Im Prinzip werden für jedes Elektron, das durch den Elektrolyseur fließt, zwei Wasserstoffatome erzeugt. Daher kann ein solcher Ansatz den Energieverbrauch im Vergleich zur konventionellen Wasserspaltung zur Erzeugung der gleichen Menge an H_2 oder sogar durch Kopplung mit alternativen organischen Reaktionen, wie oben erörtert, erheblich reduzieren.

5. Elektrochemische H_2 -Produktion zusammen mit Stromerzeugung

Wie in Abschnitt 4 erörtert, fanden Wang und Mitarbeiter heraus, dass die Aldehydgruppen von HMF und Furfural zusammen mit der H_2 -Produktion bei sehr niedrigem Potenzial (Anfangspotenzial von nur 0.05 V gegen RHE) zum entsprechenden Carboxylat oxidiert werden können.^[80] Daher erleichtert die Kombination von HER und Aldehydoxidation mit niedrigem Potenzial die H_2 -Produktion sowohl an der Anode als auch an der Kathode. Im Gegensatz dazu funktionieren Wasserstoff-Brennstoffzellen durch die Kombination von Wasserstoff-Oxidationsreaktion (HOR) und Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) zur Stromerzeugung. Wie in Abbildung 8a dargestellt, ist das Potenzial der Aldehydoxidation mit niedrigem Potenzial ähnlich wie das der HOR. Daher sollte es möglich sein, Aldehydoxidation mit niedrigem Potenzial und ORR zu kombinieren, um neue

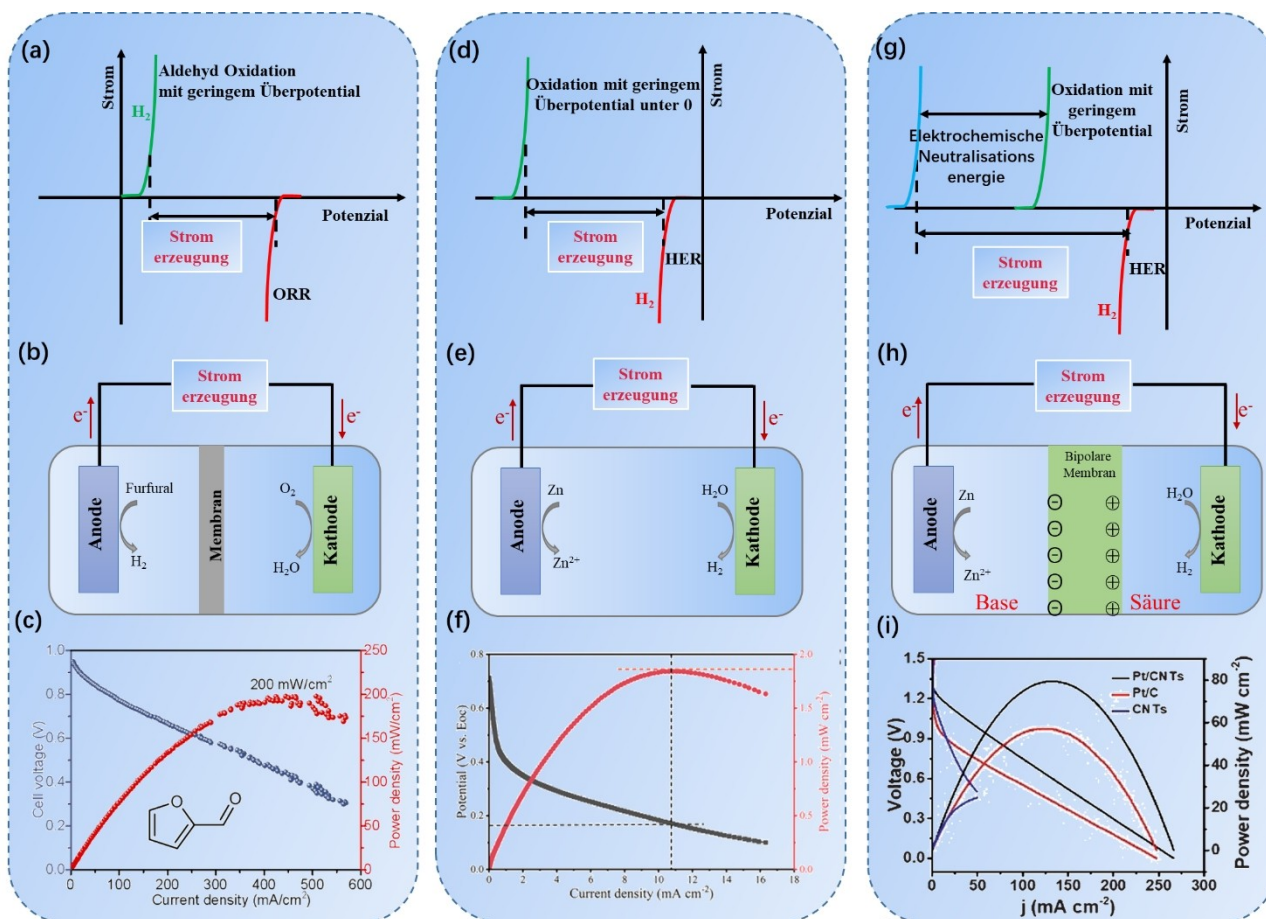


Abbildung 8. Elektrochemische H_2 -Erzeugung bei gleichzeitiger Stromerzeugung. a) Schematische Darstellung der Kombination von Aldehydoxidation mit niedrigem Potenzial zur Erzeugung von H_2 und ORR zusammen mit der Stromerzeugung. b)–c) Ein veröffentlichtes Beispiel für die Oxidation von Furfural und ORR und deren Leistung. Reproduktion mit Genehmigung.^[18] Copyright 2022 Wiley-VCH. d) Schematische Darstellung der Niederspannungs-oxidation unter 0 und HER zusammen mit der Stromerzeugung. e)–f) Ein veröffentlichtes Beispiel für Zn-Oxidation in Verbindung mit HER und die Leistung. Reproduktion mit Genehmigung.^[81] Copyright 2022 Wiley-VCH. g) Schematische Darstellung der Oxidation mit niedrigem Potenzial und der HER in Verbindung mit elektrochemischer Neutralisierungsenergie sowie der Stromerzeugung. h), i) Ein veröffentlichtes Beispiel für Zn-Oxidation in alkalischer Lösung und HER in saurem Lösungssystem und deren Leistung. Reproduktion mit Genehmigung.^[82] Copyright 2018 Wiley-VCH.

Arten von Brennstoffzellen zu konstruieren. Auf der Grundlage dieser Strategie können die H_2 -Produktion und die Veredelung von Biomasse zu dem entsprechenden Carboxylat zusammen mit einer Stromerzeugung erreicht werden (Abbildung 8b).

Wang und Mitarbeiter koppelten die anodische Furfural-oxidation bei niedrigem Potenzial mit der kathodischen ORR, um eine neue Zelle zu konstruieren, die Strom erzeugt und gleichzeitig H_2 produziert und Furfural oxidiert.^[18] Bei Verwendung von Cu als anodischem und Pt/C als kathodischem Elektrokatalysator betrug die Leerlaufspannung 0.95 V und die maximale Leistungsdichte etwa 200 mW cm^{-2} bei etwa 450 mA cm^{-2} , vergleichbar oder sogar höher als bei einigen Zn-Luft-Batterien (Abbildung 8c). Das Design eignet sich auch für andere Substrate, die ähnliche Arten von Aldehydgruppen enthalten, wie HMF, 5-Methylfurfural und 4-Carboxybenzaldehyd, was auf eine breite Anwendbarkeit hinweist. Ähnlich wie beim neuartigen Zeldesign, das in Abschnitt 4 erörtert wurde, bleibt die Langzeitstabilität aufgrund der Aggregation von Cu-Nanodrähten zu großen Partikeln eine Herausforderung. Daher ist die Entwicklung hochstabiler Elektrokatalysatoren notwendig, um die industrielle Anwendbarkeit dieser neuartigen Zellkonzepte zu fördern.

Ein wichtiger Aspekt ist der Vergleich des Stromverbrauchs für die H_2 -Produktion bei den verschiedenen diskutierten Strategien. Für die Herstellung von H_2 durch konventionelle Wasserspaltung ist ein Stromverbrauch von über $4 \text{ kWh Nm}^{-3} \text{H}_2$ erforderlich. Dies kann teilweise reduziert werden, indem HER mit alternativen anodischen Reaktionen anstelle von OER gekoppelt wird. Allerdings ist immer noch ein Stromeinsatz erforderlich. Im Gegensatz dazu ermöglicht die Kopplung von Niederpotenzial-Furfural-Oxidation und ORR die Herstellung von H_2 ohne jeglichen Stromeinsatz, wobei sogar ein Stromertrag von $2 \text{ kWh Nm}^{-3} \text{H}_2$ erzielt wird. Somit eröffnet dieses Konzept eine attraktive Strategie zur Erzeugung von H_2 in Verbindung mit Stromerzeugung und Biomasseveredelung.

Neben diesem speziellen Design für die H_2 -Produktion an der Anode können auch andere Oxidationsreaktionen mit niedrigem Potenzial, die unterhalb von 0 V stattfinden, ausgewählt und mit konventioneller HER weiter kombiniert werden. Auf diese Weise kann die H_2 -Produktion zusammen mit der Stromerzeugung erreicht werden. Zum Beispiel haben Zn (-0.76 V gegen RHE) und Hydrazin (-0.33 V gegen RHE) im Allgemeinen ein niedriges Gleichgewichtspotenzial, niedriger als die HER (0 V gegen RHE), und können zum Bau einer Brennstoffzelle verwendet werden, die H_2 und gleichzeitig Strom erzeugt. Kürzlich haben Chen und Mitarbeiter ein elektrochemisches System auf Zn- H_2O -Basis in einer neutralen Phosphatpufferlösung entwickelt (siehe Abbildung 8e), in dem sie NaZnPO_4 als wertvolle Chemikalie an der Anode und H_2 an der Kathode erzeugen konnten.^[81] Darüber hinaus erzeugte die Zelle eine beträchtliche elektrische Leistung mit einer Spitzenleistungsdichte von 1.85 mW cm^{-2} bei 0.17 V (Abbildung 8f). Außerdem führten die Autoren eine systematische Studie durch, um die Faktoren zu verstehen, die die Leistung beeinflussen (einschließlich der Fläche der Zn-Anode, der Produktverteilung,

der Konzentration und des pH-Werts des Phosphatpuffers). Diese Idee der Einführung eines Elektrolyten eröffnet einen Weg zur Erforschung potenzieller Systeme, die in Zukunft neben der Stromerzeugung auch H_2 und wertvolle Chemikalien produzieren können. Darüber hinaus ist darauf hinzuweisen, dass die Zn-Anode aufgrund ihrer teilweisen Bedeckung durch die gebildeten Feststoffprodukte Probleme mit der Langzeitstabilität hat und noch viel Raum für weitere Untersuchungen besteht. Eine zweite Studie zu diesem Konzept von Yang und Mitarbeitern konzentrierte sich auf Hydrazin, um das gleiche Ziel der gleichzeitigen H_2 -Produktion und Stromerzeugung zu erreichen.^[83] Die Potenziallücke zwischen Hydrazin und HER ist jedoch klein und kann nur eine geringe Spannung von 60 mV bei 10 mA cm^{-2} liefern. Außerdem gilt Hydrazin selbst als wertvolle chemische Verbindung und Energieträger. Daher ist es wünschenswert, nach alternativen anodischen Reaktionen zu suchen, um die Stromerzeugung mit hoher Leistungsdichte weiter zu verbessern.

Wie in Abschnitt 3 erörtert, kann die Induktion von der ENE durch die Kombination eines sauren Anolyten ($\text{pH} = 0$) mit einem alkalischen Katholyten ($\text{pH} = 14$) eine beträchtliche Spannung von 0.828 V liefern. Wie in Abbildung 8g dargestellt, kann durch die Kombination mit ENE eine deutliche Vergrößerung der Potenziallücke zwischen anodischer Oxidation und kathodischer HER beobachtet werden. Eine mögliche Kombination könnte eine anodische Umwandlung von Zn oder Hydrazin in alkalischer Lösung und HER an der Kathode in einem sauren Elektrolyten in Gegenwart einer bipolaren Membran umfassen. Auf diese Weise kann die Leistungsdichte der Stromerzeugung erheblich gesteigert werden. Wie in Abbildung 8h dargestellt, entwickelten Wen und Mitarbeiter eine Zn- H_2O -Brennstoffzelle auf sauer-alkalischer Basis, die gleichzeitig H_2 mit hohem Wirkungsgrad und Strom mit einer Spitzenleistungsdichte von 80 mW cm^{-2} bei etwa 130 mA cm^{-2} erzeugen kann.^[82] Außerdem wurde festgestellt, dass die Leistungsdichte durch die ENE deutlich erhöht wird (Abbildung 8i). Vor Kurzem haben Wang und Mitarbeiter das Konzept der ENE auch in das Hydrazin-Oxidations/HER-System eingeführt.^[84] Außerdem wurde eine Kationen- und Anionenaustauschmembran zur Trennung von Katholyt ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ für HER) und Anolyt (1.0 M KOH mit $1.0 \text{ M N}_2\text{H}_4$ für die Hydrazinoxidation) eingesetzt. Dank dieser Membran können Na^+ und Cl^- aus NaCl leicht durch die Kationen- und Anionenaustauschmembran sowohl in die Kathode als auch in die Anode übertragen werden, um den Verbrauch von H^+ und OH^- zu kompensieren. Auf diese Weise kann H_2 produziert und Wasser entsalzt werden, wobei gleichzeitig Strom erzeugt wird. Unter den verwendeten Bedingungen wurde eine Spitzenleistung von 260 mW bei einem Strom von 740 mA erzielt. Neben der ENE können auch andere Energiearten, insbesondere intermittierende erneuerbare Energiequellen, integriert werden, um die Systemeffizienz weiter zu erhöhen und die Stromerzeugung zu verbessern.

6. Schlussfolgerungen und Ausblicke

In diesem Übersichtsartikel haben wir die aktuellen Fortschritte zu innovativen elektrochemischen Strategien für die H_2 -Produktion zusammengefasst. Tabelle 3 gibt einen Überblick über ihre wichtigsten Merkmale sowie Vor- und Nachteile. Die Entkopplung der H_2 -Produktion mit Redox-Mediatoren, einschließlich löslicher Ionen oder Moleküle und unlöslicher fester Spezies, ist eine weithin untersuchte Strategie. Sie ermöglicht die Erzeugung von H_2 und O_2 zu verschiedenen Zeiten oder in verschiedenen Teilen der Zelle, kann die Gasreinheit verbessern und die Sicherheit erhöhen. Darüber hinaus kann die Kopplung der elektrokatalytischen H_2 -Produktion mit alternativen Reaktionen, einschließlich organischer und anorganischer Alternativen, die anodische Überspannung erheblich senken und den Gesamtenergieverbrauch der H_2 -Produktion verringern. Auf diesem Weg wird die Koproduktion wertvoller Chemikalien oder die Unterstützung der Schadstoffbehandlung möglich. In Verbindung mit der Aldehydoxidation bei niedrigem Potenzial wurde in Studien sogar die gleichzeitige Produktion von H_2 an Kathode und Anode nachgewiesen. Durch die Wahl geeigneter anodischer und kathodischer Reaktionen oder die Induzierung anderer Energieformen wird die H_2 -Erzeugung bei gleichzeitiger Stromerzeugung möglich.

Obwohl auf dem Gebiet innovativer elektrochemischer Strategien für die H_2 -Erzeugung beträchtliche Fortschritte erzielt wurden, sind wir der Ansicht, dass sich die Forschung noch in einem Anfangsstadium befindet und dass Forschungsanstrengungen unternommen werden müssen, um das gesamte Entwicklungspotenzial rechtzeitig zu erschließen. Um weitere Entwicklungen zu erleichtern, schlagen wir daher vor, sich auf die folgenden Aspekte zu konzentrieren:

6.1. Entwicklung idealer Redox-Mediatoren

Bislang weisen die meisten berichteten entkoppelten Systeme zur H_2 -Produktion aufgrund der begrenzten Kapazität von RMs eine relativ geringe Stromdichte auf. Daher ist die Entwicklung besser geeigneter RMs notwendig, um diese Herausforderung zu überwinden. Leistungsstarke RMs, die eine hohe Kapazität und Reversibilität ermöglichen, dürften die Stromdichte und die Rezyklisierbarkeit erhöhen. Um das Potenzial von RMs zu erhöhen, sollte die Entwicklung geeigneter löslicher Ionen oder Moleküle mit höherer Löslichkeit und die Entwicklung unlöslicher fester Spezies mit einer größeren Vielfalt an Strukturen in Betracht gezogen werden. Normalerweise sind an entkoppelten RM-basierten Systemen zwei elektrochemische Schritte beteiligt, die den Energieverbrauch und die Kosten aufgrund des IR-Abfalls und der Ionenaustauschmembran erhöhen, insbesondere wenn lösliche RMs verwendet werden. Daher sind alternative Design-Ideen für die Optimierung der in Abbildung 3e und Abbildung 4e gezeigten Systeme unerlässlich, die auf eine kontinuierliche H_2 -Produktion in einem elektrochemischen Schritt abzielen und gleichzeitig die OER vermeiden. Die Erforschung anderer grundlegender chemischer Reaktionen und deren Kombination mit elektrochemischen Sys-

temen auf der Basis von RMs wird dazu beitragen, weitere Alternativen mit besserem Potenzial und In situ-Regenerationsfähigkeit zu entwickeln. Daher glauben wir, dass die Entwicklung von maßgeschneiderten RMs, die eine In situ-Regeneration durch andere Reaktionen ermöglichen, eine Schlüsselrolle bei der Weiterentwicklung solcher Konzepte spielen wird.

6.2. Erkundung möglicher alternativer Reaktionen

Obwohl viele organische und anorganische Substrate als Alternativen für die Kopplung mit der H_2 -Produktion berichtet wurden, ist eine breitere Palette von Möglichkeiten noch erforderlich. Es gibt zwei wichtige Aspekte, die untersucht werden müssen: Erstens sollten für die bereits berichteten alternativen Reaktionen fortschrittliche Elektrokatalysatoren mit hoher Faradayeffizienz, Selektivität und Langzeitstabilität entwickelt werden. Hier sind die Aufklärung der Struktur-Aktivitäts-Beziehungen und die Erforschung der Reaktionsmechanismen unerlässlich, um ein wirklich wissensbasiertes Katalysatordesign zu erreichen. In situ- und operando-Spektroskopie wie Raman- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Röntgenabsorptionsfeinstruktur, Röntgenbeugung usw. können eingesetzt werden, um die Beschaffenheit der aktiven Stellen und ihre Dynamik während des elektrokatalytischen Prozesses zu untersuchen. Auch Fortschritte bei der rechnerischen Beschreibung elektrokatalytischer Oberflächenprozesse in Gegenwart eines Elektrolyten und bei gegebenem Potenzial werden zu einem wirklich molekularen Verständnis der Prozesse auf der Oberfläche maßgeschneiderter Elektrokatalysatoren beitragen.

Über die molekulare Ebene hinaus berichten die meisten Beispiele über die elektrochemische Leistung der ausgewählten Umwandlung anstelle von OER auf der Grundlage der Ausbeuten im Elektrolyten. Dies ist zwar zweifellos wichtig, aber die nachgeschaltete Verarbeitung des Produkts zur ordnungsgemäßen Abtrennung stellt bei chemischen Prozessen oft einen großen Energiebeitrag dar.^[85] Daher ist die ideale elektrochemische Zelle möglicherweise nicht der insgesamt effizienteste integrierte Prozess. Das Gleiche gilt für technisch-ökonomische und Lebenszyklus-Analysen, bei denen zusätzliche Faktoren wie Rohstoffquelle, Verfügbarkeit, Transport und z. B. der CO_2 -Fußabdruck aufgrund von Änderungen der Landnutzung berücksichtigt werden. Die Reifung des Forschungsgebiets sollte mit der Identifizierung anderer Umwandlungen einhergehen, die geeignet sind, OER in Kombination mit HER zu ersetzen, wobei der Schwerpunkt auf Substraten aus Biomasse, Abfallströmen, Kunststoffrecycling oder Umwandlungen zur Schadstoffentfernung liegen sollte.

6.3. Entwicklung von bipolaren H_2 -Produktionssystemen

Es gibt bisher nur sehr wenige Beispiele für H_2 -Produktionssysteme, die eine anodische und kathodische H_2 -Produktion durch Aldehydoxidation bzw. HER mit niedrigem Potenzial

Tabelle 3: Vergleich verschiedener innovativer elektrochemischer Strategien zur Wasserstoffherzeugung.

Strategie	Mit O ₂ Produktion	H ₂ Produktion an der Kathode	H ₂ Produktion Dis-kontinuierlich	Eingabe	Elektrizität	Vorteile	Nachteile/Herausforderungen
Kopplung mit Redox-Mediatoren	Ja	Kathode	Dis-kontinuierlich	Eingabe		Vermeidet H ₂ /O ₂ Mischung. Niedriges Überpotenzial für jeden Schritt.	Hoher Gesamt-Energieverbrauch. Limitierte Stromdichte.
Kopplung mit alternativen Oxidationsreaktionen	Nein	Kathode	Kontinuierlich	Eingabe		Vollständige Vermeidung von O ₂ Niedriger Energieverbrauch. Herstellung wertvoller Chemikalien und/oder Entfernung von Verunreinigungen	Aufreinigung der Chemikalien. Stabilität bei hohen Stromdichten.
H ₂ -Produktion sowohl an der Kathode als auch an der Anode	Nein	Kathode und Anode	Kontinuierlich	Eingabe		Vollständige Vermeidung von O ₂ Niedriger Energieverbrauch. Bipolare H ₂ Produktion.	Langzeitstabilität. Entwicklung anderer geeigneter Systeme. Erreichen von hohen Stromdichten an der Anode.
H ₂ -Produktion zusammen mit Stromerzeugung	Nein	Kathode oder Anode	Kontinuierlich	Ausgabe		Vollständige Vermeidung von O ₂ Erzeugung von Strom.	Langzeitstabilität. Entwicklung anderer geeigneter Systeme. Erreichen von hohen Stromdichten an der Anode.

kombinieren.^[80] Daher sind Studien zur Weiterentwicklung dieses vielversprechenden Ansatzes erforderlich, die sich z. B. auf die Langzeitstabilität der Elektrode konzentrieren, um die Notwendigkeit der Regeneration zu überwinden. Die Entwicklung neuartiger Elektrokatalysatoren auf der Basis von Cu oder anderen Nichtedelmetallen, die eine stabile Leistung bei der langfristigen Oxidation von Aldehyden bei niedrigem Potenzial aufweisen, kann daher als eine mögliche Richtung für künftige Entwicklungen angesehen werden. Darüber hinaus stellen alternative anodische Wasserstoff erzeugende Reaktionen vielversprechende Forschungsziele für die Integration mit der HER dar. Die Untersuchung einiger organischer Dehydrierungsreaktionen und deren Einbindung in das elektrochemische System zur Erzeugung von H₂ anstelle von H₂O kann beispielsweise als mögliche Alternative betrachtet werden. Um die zahlreichen experimentellen Erkundungs- und Screening-Aufgaben zu diesem Thema zu reduzieren, kann die Anwendung des maschinellen Lernens eine leistungsstarke Technik zur Entdeckung neuer elektrokatalytischer Systeme sein.

6.4. Förderung des Potenzials der H₂-Produktion mit Stromerzeugung

Derzeit ermöglichen sowohl die Aldehydoxidation mit niedrigem Potenzial in Verbindung mit ORR als auch die Oxidation mit niedrigem Potenzial (unter 0 V) in Verbindung mit der HER die Produktion von H₂ und die Erzeugung von Strom. Allerdings sind die Leistung der H₂-Produktion und die Ausgangsleistungsdichte noch sehr gering. Daher sind wir der Meinung, dass eine intensive Forschung an solchen Konzepten erforderlich ist, um eine schnellere H₂-Produktion und eine höhere Stromproduktion bei gleichzeitig hoher Leistungsdichte zu erreichen. Darüber hinaus wurde die elektrochemische Neutralisierungsenergie zur Vergrößerung der Potenziallücke zwischen Anode und Kathode für Zellen mit höherer Leistungsdichte vorgeschlagen. Auch die Einführung anderer Energieformen wie Licht, Wärme und externe Felder in dieses System stellt einen vielversprechenden Ansatz dar.

Danksagung

Wir bedanken uns für die Förderung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Projekts H₂ Giga_QT1.1_Prometh2eus (FKZ 03HY105A). Diese Arbeit wurde auch vom Exzellenzcluster Fuel Science Center (EXC 2186, ID: 390919832) unterstützt, der im Rahmen der Exzellenzinitiative des Bundes und der Länder zur Förderung von Wissenschaft und Forschung an deutschen Universitäten finanziert wird. Wir bedanken uns für die Förderung durch die National Natural Science Foundation of China (Nr. 22202065). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Alternative Reaktionen • Elektrolyseur • Energiesparende Wasserspaltung • Redox-Mediatoren • Wasserstoffherzeugung

- [1] D. Bogdanov, M. Ram, A. Aghahosseini, A. Gulagi, A. S. Oyewo, M. Child, U. Caldera, K. Sadoskaia, J. Farfan, L. De Souza Noel Simas Barbosa, M. Fasihi, S. Khalili, T. Traber, C. Breyer, *Energy* **2021**, 227, 120467.
- [2] a) Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2060–2086; b) Z. Y. Yu, Y. Duan, X. Y. Feng, X. Yu, M. R. Gao, S. H. Yu, *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2007100.
- [3] a) Y. Wang, D. Yan, S. El Hankari, Y. Zou, S. Wang, *Adv. Sci.* **2018**, 5, 1800064; b) J. S. Kim, B. Kim, H. Kim, K. Kang, *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1702774; c) S. Klemenz, A. Stegmüller, S. Yoon, C. Felser, H. Tüysüz, A. Weidenkaff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 20094–20100; *Angew. Chem.* **2021**, 133, 20254–20260.
- [4] a) M. S. Faber, S. Jin, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 3519–3542; b) D. Yan, C. Xia, W. Zhang, Q. Hu, C. He, B. Y. Xia, S. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2022**, 12, 2202317; c) D. Yan, Y. Li, J. Huo, R. Chen, L. Dai, S. Wang, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1606459.
- [5] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 4901–4934.
- [6] a) B. You, Y. Sun, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 1571–1580; b) F. Yu, L. Yu, I. Mishra, Y. Yu, Z. Ren, H. Zhou, *Mater. Today Phys.* **2018**, 7, 121–138.
- [7] W. Li, L. Zhao, X. Jiang, Z. Chen, Y. Zhang, S. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32, 2207727.
- [8] a) B. Rausch, M. D. Symes, G. Chisholm, L. Cronin, *Science* **2014**, 345, 1326–1330; b) L. Du, Y. Sun, B. You, *Mater. Rep. Energy* **2021**, 1, 100004; c) M. D. Symes, L. Cronin, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 403–409.
- [9] a) B. You, X. Liu, X. Liu, Y. Sun, *ACS Catal.* **2017**, 7, 4564–4570; b) B. You, N. Jiang, X. Liu, Y. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9913–9917; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 10067–10071.
- [10] L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1294–1314.
- [11] W. Li, N. Jiang, B. Hu, X. Liu, F. Song, G. Han, T. J. Jordan, T. B. Hanson, T. L. Liu, Y. Sun, *Chem* **2018**, 4, 637–649.
- [12] a) Y. Chen, A. Lavacchi, H. Miller, M. Bevilacqua, J. Filippi, M. Innocenti, A. Marchionni, W. Oberhauser, L. Wang, F. Vizza, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4036; b) S. Barwe, J. Weidner, S. Cychy, D. M. Morales, S. Dieckhöfer, D. Hiltrop, J. Masa, M. Muhler, W. Schuhmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 11460–11464; *Angew. Chem.* **2018**, 130, 11631–11636; c) Y. Tong, P. Chen, M. Zhang, T. Zhou, L. Zhang, W. Chu, C. Wu, Y. Xie, *ACS Catal.* **2018**, 8, 1–7; d) Y. Huang, X. Chong, C. Liu, Y. Liang, B. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 13163–13166; *Angew. Chem.* **2018**, 130, 13347–13350.
- [13] a) H. G. Cha, K.-S. Choi, *Nat. Chem.* **2015**, 7, 328–333; b) C. R. Lhermitte, K. Sivula, *ACS Catal.* **2019**, 9, 2007–2017.
- [14] a) L. Chen, J. Shi, *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 13538–13548; b) H. Luo, J. Barrio, N. Sunny, A. Li, L. Steier, N. Shah, I. E. Stephens, M. M. Titirici, *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2101180; c) Z. P. Ifkovits, J. M. Evans, M. C. Meier, K. M. Papadantonakis, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2021**, 14, 4740–4759; d) Y. Li, X. Wei, L. Chen, J. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 19550–19571; *Angew. Chem.* **2021**, 133, 19702–19723;

- e) P. J. McHugh, A. D. Stergiou, M. D. Symes, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2002453; f) G. Chen, X. Li, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202209014; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202209014; g) T. Wang, X. Cao, L. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202213328; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202213328; h) L. Chen, J. Shi, *Sci. China Mater.* **2022**, *65*, 1–9.
- [15] Y. Zhang, B. Zhou, Z. Wei, W. Zhou, D. Wang, J. Tian, T. Wang, S. Zhao, J. Liu, L. Tao, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2104791.
- [16] a) L. Yi, Y. Ji, P. Shao, J. Chen, J. Li, H. Li, K. Chen, X. Peng, Z. Wen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21550–21557; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 21720–21727; b) D. Wang, N. He, L. Xiao, F. Dong, W. Chen, Y. Zhou, C. Chen, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24605–24611; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 24810–24816.
- [17] T. Wang, L. Tao, X. Zhu, C. Chen, W. Chen, S. Du, Y. Zhou, B. Zhou, D. Wang, C. Xie, *Nat. Catal.* **2022**, *5*, 66–73.
- [18] T. Wang, Z. Huang, T. Liu, L. Tao, J. Tian, K. Gu, X. Wei, P. Zhou, L. Gan, S. Du, Y. Zou, R. Chen, Y. Li, X.-Z. Fu, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202115636; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202115636.
- [19] S. Goodwin, D. A. Walsh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 23654–23661.
- [20] N. Kirkaldy, G. Chisholm, J.-J. Chen, L. Cronin, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1621–1626.
- [21] a) L. Yang, J. Lei, J.-M. Fan, R.-M. Yuan, M.-S. Zheng, J.-J. Chen, Q.-F. Dong, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005019; b) F. Zhang, Q. Wang, *ACS Mater. Lett.* **2021**, *3*, 641–651; c) F. Zhang, Q. Wang, *Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, *35*, 101097.
- [22] B. Rausch, M. D. Symes, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13656–13659.
- [23] L. Chen, X. Dong, Y. Wang, Y. Xia, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11741.
- [24] Z. Jin, P. Li, D. Xiao, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 483–488.
- [25] a) J. Huang, Z. Guo, X. Dong, D. Bin, Y. Wang, Y. Xia, *Sci. Bull.* **2019**, *64*, 1780–1787; b) B. Choi, D. Panthi, M. Nakoji, T. Kabutomori, K. Tsutsumi, A. Tsutsumi, *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *157*, 200–208.
- [26] J. Wang, L. Ji, X. Teng, Y. Liu, L. Guo, Z. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 13149–13153.
- [27] Y. Ma, X. Dong, Y. Wang, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2904–2908; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 2954–2958.
- [28] A. Landman, H. Dotan, G. E. Shter, M. Wullenkord, A. Houaijia, A. Maljusch, G. S. Grader, A. Rothschild, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 646–651.
- [29] B. Zhou, Y. Zhang, T. Wang, W. Zhou, J. Liu, Y. Zou, L. Tao, Y. Lu, S. Wang, *Chem Catal.* **2021**, *1*, 1493–1504.
- [30] J.-J. Chen, M. D. Symes, L. Cronin, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1042–1047.
- [31] H. Dotan, A. Landman, S. W. Sheehan, K. D. Malviya, G. E. Shter, D. A. Grave, Z. Arzi, N. Yehudai, M. Halabi, N. Gal, *Nat. Energy* **2019**, *4*, 786–795.
- [32] Q. Zhou, Z. Shen, C. Zhu, J. Li, Z. Ding, P. Wang, F. Pan, Z. Zhang, H. Ma, S. Wang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800140.
- [33] F. Zhang, H. Zhang, M. Salla, N. Qin, M. Gao, Y. Ji, S. Huang, S. Wu, R. Zhang, Z. Lu, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 223–231.
- [34] C. Chen, Z. Fu, F. Qi, Y. Chen, G. Meng, Z. Chang, F. Kong, L. Zhu, H. Tian, H. Huang, X. Cui, J. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207226; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202207226.
- [35] a) Z. Li, Y. Yan, S.-M. Xu, H. Zhou, M. Xu, L. Ma, M. Shao, X. Kong, B. Wang, L. Zheng, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 147; b) J. Wu, J. Li, Y. Li, X. Y. Ma, W. Y. Zhang, Y. Hao, W. B. Cai, Z. P. Liu, M. Gong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113362; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202113362.
- [36] a) W. Chen, Y. Wang, B. Wu, J. Shi, Y. Li, L. Xu, C. Xie, W. Zhou, Y.-C. Huang, T. Wang, S. Du, M. Song, D. Wang, C. Chen, J. Zheng, J. Liu, C.-L. Dong, Y. Zou, J. Chen, S. Wang, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2105320; b) R. Ge, Y. Wang, Z. Li, M. Xu, S.-M. Xu, H. Zhou, K. Ji, F. Chen, J. Zhou, H. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200211; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202200211; c) M. T. Bender, Y. C. Lam, S. Hammes-Schiffer, K.-S. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21538–21547; d) B. Mondal, N. Karjule, C. Singh, R. Shimon, M. Volokh, I. Hod, M. Shalom, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2101858; e) Y. Song, K. Ji, H. Duan, M. Shao, *Exploration* **2021**, *1*, 20210050; f) N. Zhang, Y. Zou, L. Tao, W. Chen, L. Zhou, Z. Liu, B. Zhou, G. Huang, H. Lin, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15895–15903; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 16042–16050.
- [37] B. You, X. Liu, N. Jiang, Y. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13639–13646.
- [38] H. Zhou, Z. Li, S. M. Xu, L. Lu, M. Xu, K. Ji, R. Ge, Y. Yan, L. Ma, X. Kong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8976–8982; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 9058–9064.
- [39] a) R. Kishi, H. Ogihara, M. Yoshida-Hirahara, K. Shibamura, I. Yamanaka, H. Kurokawa, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 11532–11540; b) D. Kawaguchi, H. Ogihara, H. Kurokawa, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 4431–4438.
- [40] K. Yin, Y. Chao, F. Lv, L. Tao, W. Zhang, S. Lu, M. Li, Q. Zhang, L. Gu, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10822–10827.
- [41] W. Chen, C. Xie, Y. Wang, Y. Zou, C.-L. Dong, Y.-C. Huang, Z. Xiao, Z. Wei, S. Du, C. Chen, *Chem* **2020**, *6*, 2974–2993.
- [42] Q. Wang, X. Ma, P. Wu, B. Li, L. Zhang, J. Shi, *Nano Energy* **2021**, *89*, 106326.
- [43] Y. Li, X. Wei, L. Chen, J. Shi, M. He, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5335.
- [44] D. Si, B. Xiong, L. Chen, J. Shi, *Chem Catal.* **2021**, *1*, 941–955.
- [45] a) J.-Y. Zhang, T. He, M. Wang, R. Qi, Y. Yan, Z. Dong, H. Liu, H. Wang, B. Y. Xia, *Nano Energy* **2019**, *60*, 894–902; b) L. Zhang, L. Wang, H. Lin, Y. Liu, J. Ye, Y. Wen, A. Chen, L. Wang, F. Ni, Z. Zhou, S. Sun, Y. Li, B. Zhang, H. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16820–16825; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 16976–16981; c) L. Wang, Y. Zhu, Y. Wen, S. Li, C. Cui, F. Ni, Y. Liu, H. Lin, Y. Li, H. Peng, B. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 10577–10582; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 10671–10676.
- [46] X. F. Lu, S. L. Zhang, W. L. Sim, S. Gao, X. W. Lou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22885–22891; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 23067–23073.
- [47] W. Chen, L. Xu, X. Zhu, Y.-C. Huang, W. Zhou, D. Wang, Y. Zhou, S. Du, Q. Li, C. Xie, L. Tao, C.-L. Dong, J. Liu, Y. Wang, R. Chen, H. Su, C. Chen, Y. Zou, Y. Li, Q. Liu, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7297–7307; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 7373–7383.
- [48] S.-K. Geng, Y. Zheng, S.-Q. Li, H. Su, X. Zhao, J. Hu, H.-B. Shu, M. Jaroniec, P. Chen, Q.-H. Liu, *Nat. Energy* **2021**, *6*, 904–912.
- [49] C. Huang, Y. Huang, C. Liu, Y. Yu, B. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12014–12017; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 12142–12145.
- [50] X. Chong, C. Liu, C. Wang, R. Yang, B. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22010–22016; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 22181–22187.
- [51] W. Qiao, I. Waseem, G. Shang, D. Wang, Y. Li, F. Besenbacher, H. Niemantsverdriet, C. Yan, R. Su, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 13510–13518.
- [52] J. Li, C. Zhang, C. Zhang, H. Ma, Z. Guo, C. Zhong, M. Xu, X. Wang, Y. Wang, H. Ma, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2203900.
- [53] Y. Lum, J. E. Huang, Z. Wang, M. Luo, D.-H. Nam, W. R. Leow, B. Chen, J. Wicks, Y. C. Li, Y. Wang, C.-T. Dinh, J. Li, T.-T. Zhuang, F. Li, T.-K. Sham, D. Sinton, E. H. Sargent, *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 14–22.

- [54] X. Lin, Z. Zhou, Q.-Y. Li, D. Xu, S.-Y. Xia, B.-L. Leng, G.-Y. Zhai, S.-N. Zhang, L.-H. Sun, G. Zhao, J.-S. Chen, X.-H. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207108; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202207108.
- [55] K. Jin, J. H. Maalouf, N. Lazouski, N. Corbin, D. Yang, K. Manthiram, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6413–6418.
- [56] Z. Li, X. Li, H. Zhou, Y. Xu, S.-M. Xu, Y. Ren, Y. Yan, J. Yang, K. Ji, L. Li, M. Xu, M. Shao, X. Kong, X. Sun, H. Duan, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 5009.
- [57] S. Han, C. Wang, Y. Shi, C. Liu, Y. Yu, S. Lu, B. Zhang, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2*, 100462.
- [58] L. Ma, H. Zhou, M. Xu, P. Hao, X. Kong, H. Duan, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 938–945.
- [59] H. Zhou, Y. Ren, Z. Li, M. Xu, Y. Wang, R. Ge, X. Kong, L. Zheng, H. Duan, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4679.
- [60] H. Zhao, D. Lu, J. Wang, W. Tu, D. Wu, S. W. Koh, P. Gao, Z. J. Xu, S. Deng, Y. Zhou, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 2008.
- [61] M. Jin, L. Ma, L. Zhou, K. Ji, X. Xue, B.-J. Li, H. Duan, *Sci. China Chem.* **2022**, *65*, 2307–2317.
- [62] J. Shao, N. Meng, Y. Wang, B. Zhang, K. Yang, C. Liu, Y. Yu, B. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202213009; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202213009.
- [63] a) Q. Liu, X. Liao, Y. Tang, J. Wang, X. Lv, X. Pan, R. Lu, Y. Zhao, X.-Y. Yu, H. B. Wu, *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 3246–3256; b) Y. Zhu, J. Zhang, Q. Qian, Y. Li, Z. Li, Y. Liu, C. Xiao, G. Zhang, Y. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113082; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202113082.
- [64] J. Y. Zhang, H. Wang, Y. Tian, Y. Yan, Q. Xue, T. He, H. Liu, C. Wang, Y. Chen, B. Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7649–7653; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 7775–7779.
- [65] Y. Li, J. Zhang, Y. Liu, Q. Qian, Z. Li, Y. Zhu, G. Zhang, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eabb4197.
- [66] X. Liu, J. He, S. Zhao, Y. Liu, Z. Zhao, J. Luo, G. Hu, X. Sun, Y. Ding, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4365.
- [67] F. Sun, J. Qin, Z. Wang, M. Yu, X. Wu, X. Sun, J. Qiu, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4182.
- [68] Y. Liu, J. Zhang, Y. Li, Q. Qian, Z. Li, Y. Zhu, G. Zhang, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1853.
- [69] a) D. Kim, D. Shin, J. Heo, H. Lim, J.-A. Lim, H. M. Jeong, B.-S. Kim, I. Heo, I. Oh, B. Lee, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 3647–3656; b) L. S. Berisha, K. Kalcher, A. Maloku, E. Andoni, T. Arbnesi, *J. Adv. Chem.* **2009**, *5*, 792–799; c) L. Zhang, J. Liang, Y. Wang, T. Mou, Y. Lin, L. Yue, T. Li, Q. Liu, Y. Luo, N. Li, B. Tang, Y. Liu, S. Gao, A. A. Alshehri, X. Guo, D. Ma, X. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 25263–25268; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 25467–25472; d) C. Liu, Y. Wang, B. Zhang, *Sci. China Chem.* **2020**, *63*, 1173–1174; e) W. Hu, T. Selleri, F. Gramigni, E. Fenes, K. R. Rout, S. Liu, I. Nova, D. Chen, X. Gao, E. Tronconi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7197–7204; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 7273–7280.
- [70] a) C. Dai, Y. Sun, G. Chen, A. C. Fisher, Z. J. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9418–9422; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 9504–9508; b) S. Han, C. Wang, Y. Wang, Y. Yu, B. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4474–4478; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 4524–4528.
- [71] A. Piéplu, O. Saur, J.-C. Lavalley, O. Legendre, C. Nédéz, *Catal. Rev.* **1998**, *40*, 409–450.
- [72] a) Y. Pei, J. Cheng, H. Zhong, Z. Pi, Y. Zhao, F. Jin, *Green Chem.* **2021**, *23*, 6975; b) M. Zhang, J. Guan, Y. Tu, S. Chen, Y. Wang, S. Wang, L. Yu, C. Ma, D. Deng, X. Bao, *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 119–126.
- [73] J. Park, H. Yoon, D.-Y. Lee, S. G. Ji, W. Yang, S. D. Tilley, M.-C. Sung, I. J. Park, J. Tan, H. Lee, J. Y. Kim, D.-W. Kim, J. Moon, *Appl. Catal. B* **2022**, *305*, 121045.
- [74] Y. Ding, P. Cai, Z. Wen, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 1495–1511.
- [75] M. Zhang, J. Chen, H. Li, P. Cai, Y. Li, Z. Wen, *Nano Energy* **2019**, *61*, 576–583.
- [76] Z. M. Bhat, D. Pandit, S. Ardo, R. Thimmappa, A. R. Kottai-chamy, N. C. Dargily, M. C. Devendrachari, M. O. Thotiyl, *Joule* **2020**, *4*, 1730–1742.
- [77] G. Wang, Z. Wen, *Nanoscale* **2018**, *10*, 21087–21095.
- [78] a) G. Wang, J. Chen, P. Cai, J. Jia, Z. Wen, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17763–17770; b) M. Zhang, H. Li, P. Cai, K. Chen, Z. Wen, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2103248.
- [79] S. Kapoor, F. Barnabas, M. Sauer Jr, D. Meisel, C. Jonah, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6857–6863.
- [80] T. Wang, L. Tao, X. Zhu, C. Chen, W. Chen, S. Du, Y. Zhou, B. Zhou, D. Wang, C. Xie, *Nat. Catal.* **2022**, *5*, 66–73.
- [81] H. Xu, G. Xu, L. Chen, J. Shi, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2200058.
- [82] P. Cai, Y. Li, G. Wang, Z. Wen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3910–3915; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3974–3979.
- [83] S. Zhuang, Y. Tang, X. Tai, Q. Huang, P. Wan, Y. Chen, Y. Sun, J. Pan, X. J. Yang, *Appl. Catal. B* **2022**, *306*, 121132.
- [84] F. Sun, D. He, K. Yang, J. Qiu, Z. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203929; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202203929.
- [85] D. S. Sholl, R. P. Lively, *Nature* **2016**, *532*, 435–437.

Endgültige Fassung online: 14. Februar 2023