



Stickstofffixierung Hot Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218122
doi.org/10.1002/anie.202218122

Eine bio-inspirierte aerob-hydrophobe Janus-Schnittstelle auf teilweise karbonisierten Eisenheterostrukturen fördert die bifunktionale Stickstofffixierung

Wei Zong⁺, Haiqi Gao⁺, Yue Ouyang⁺, Kaibin Chu, Hele Guo, Leiqian Zhang, Wei Zhang, Ruwei Chen, Yuhang Dai, Fei Guo, Jiexin Zhu, Zhenfang Zhang, Chumei Ye, Yue-E. Miao,^{*} Johan Hofkens, Feili Lai,^{*} und Tianxi Liu^{*}

Abstract: Die überwältigende Konkurrenz durch Wasserstoff/Sauerstoff-Entwicklungsreaktionen und die geringe Löslichkeit von N₂ in wässrigen Systemen beeinträchtigen die Selektivität und Aktivität bei der Stickstofffixierungsreaktion. Hier entwerfen wir eine aerob-hydrophobe Janus-Struktur, indem wir eine fluoridierte Modifikation auf porösen Kohlenstoff-Nanofasern einführen, die in teilweise karbonisierte Eisen-Heterokontakte (Fe₃C/Fe@PCNF-F) eingebettet sind. Die Simulationen zeigen, dass die Janus-Struktur die interne Fe₃C/Fe@PCNF-F vor Wassereindringung schützen und einen N₂-Molekül-konzentrierenden Effekt verleihen kann. Dadurch werden konkurrierende Reaktionen unterdrückt und die Massentransferbeschränkungen überwunden, um einen robusten "quasi-fest-gasförmigen" Mikrobereich um die Katalysatoroberfläche herum zu bilden. In diesem Proof-of-Concept-System zeigt Fe₃C/Fe@PCNF-F eine hervorragende elektrokatalytische Leistung für die Stickstofffixierung (NH₃-Ausbeute von bis zu 29.2 μg h⁻¹ mg⁻¹_{Kat.} und faradayscher Wirkungsgrad (FE) von bis zu 27.8 % im NRR; NO₃⁻ Ausbeute bis zu 15.7 μg h⁻¹ mg⁻¹_{Kat.} und FE bis zu 3.4 % in NOR).

Einleitung

Die Stickstoffchemie ist für die Nachhaltigkeit aller Lebensformen und die Entwicklung zahlreicher industrieller Prozesse unerlässlich.^[1–3] In der Natur verläuft ein wichtiger Weg zur Stickstofffixierung über eine Gruppe von Enzymen, die als Nitrogenasen bekannt sind, die jedoch eine geringe Effizienz aufweisen. Dies hat zusammen mit den steigenden Anforderungen in der Landwirtschaft zu boomenden Indu-

strien für synthetischen Stickstoff geführt: (1) Die Nitratinindustrie verlässt sich auf das Ostwald-Verfahren durch mehrstufige NH₃-Oxidationsreaktionen unter rauen Bedingungen (d.h. 673–873 K, 15–25 MPa),^[4–7] (2) Die Ammoniakindustrie wird durch das berühmte Haber-Bosch-Verfahren zur Reduktion von N₂ mit H₂-Molekülen bei hohem Druck (20–30 MPa) und Temperatur (über 773 K) stark unterstützt.^[8–10] Daher sind sowohl das Ostwald- als auch das Haber-Bosch-Verfahren energieaufwändig (1–2 % des weltweiten Ener-

[*] W. Zong,⁺ K. Chu, L. Zhang, Prof. T. Liu

Schlüssellabor für synthetische und biologische Kolloide, Bildungsministerium, Institut für Chemie- und Materialtechnik, Internationales gemeinsames Forschungslabor für Nanoenergie-Verbundwerkstoffe, Universität Jiangnan
Wuxi 214122 (VR China)
E-mail: txliu@jiangnan.edu.cn

H. Gao⁺

Staatliches Schlüssellabor für organische Elektronik und Informationsdisplays und Institut für fortgeschrittene Materialien (IAM), Nanjing Universität für Post und Telekommunikation
Nanjing 210023 (VR China)

W. Zong,⁺ Y. Ouyang,⁺ Dr. Y.-E. Miao, Prof. T. Liu

Staatliches Schlüssellabor für Modifizierung von Chemiefasern und Polymermaterialien, Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Universität Donghua
Shanghai 201620 (VR China)
E-mail: yuee_miao@dhu.edu.cn

K. Chu, H. Guo, Prof. J. Hofkens, Dr. F. Lai

Institut für Chemie, KU Leuven
Celestijnenlaan 200F, 3001 Leuven (Belgien)
E-mail: feili.lai@kuleuven.be

W. Zong,⁺ W. Zhang, R. Chen, Y. Dai, F. Guo, J. Zhu, Z. Zhang
Christopher-Ingold-Labor, Institut für Chemie, University College London
20 Gordon Street, London WC1H 0AJ (Großbritannien)

C. Ye

Institut für Materialwissenschaft und Metallurgie, University of Cambridge
Cambridge CB3 0FS (Großbritannien)

Prof. J. Hofkens, Dr. F. Lai

Abteilung Molekulare Spektroskopie, Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (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 NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

gieverbrauchs) und anschließend für massive Kohlendioxidemissionen verantwortlich (≈ 420 Mt pro Jahr). Daher besteht ein dringender Bedarf, energieeffiziente und umweltverträgliche alternative Techniken für künstliche N_2 -Fixierung zu erforschen. Unter den verschiedenen (bio)chemischen Strategien sind die elektrochemische Stickstoffoxidationsreaktion (NOR) und die Stickstoffreduktionsreaktion (NRR) aussichtsreiche Technologien für die Stickstofffixierung unter Umgebungsbedingungen, die mit erneuerbarem Strom und unerschöpflichem Wasser als Wasserstoff-/Sauerstoffquelle anstelle von fossilen Brennstoffen betrieben werden.^[11–19] Die aktuellen Elektrokatalysatoren können jedoch nur entweder NRR- oder NOR-Prozesse erreichen, was auf die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen zwischen N_2 - H_2O und N_2 - O_2 -Kupplungsprozessen zurückzuführen ist, was die Konstruktion fortschrittlicher bifunktionaler Elektrokatalysatoren mit vernünftigen Strukturen und Designs dringend erforderlich macht.

Eisen, als eines der am häufigsten vorkommenden Metalle auf der Erde, kommt in biologischen Nitrogenasen für die natürliche N_2 -Fixierung vor und daher schlussfolgerten wir, dass es ein aussichtsreicher Kandidat für bifunktionale Elektrokatalysatoren von NRR- und NOR-Prozessen ist.^[20,21] Die Entwicklung von NRR- und NOR-Elektrokatalysatoren (nicht nur für solche auf Eisenbasis) wird jedoch durch zwei Herausforderungen behindert: Eine niedrige Ammoniak-/Nitrat-Ausbeute und eine begrenzte faradayscher Wirkungsgrad. Das niedrige Ammoniak/Nitrat-Ausbeute stammt von der hohen Bindungsenergie der $N\equiv N$ -Dreifachbindung in chemisch inertem N_2 -Gas ($940.95 \text{ kJ mol}^{-1}$), was zu einer trägen Adsorption und Aktivierung von N_2 -Molekülen auf der Oberfläche des Elektrokatalysators führt.^[22–25] Kürzlich wurden verschiedene Strategien vorgeschlagen, einschließlich der Einbeziehung von Defektstrukturen und Heterojunction, um die Ladungsverteilung auf der Oberfläche des Elektrokatalysators zu regulieren und das Kopplungsverhalten zwischen dem Elektrokatalysator und dem N_2 -Molekül zu modulieren.^[26–28] Aufgrund der kontinuierlichen Ladungsumverteilung um die Zweiphasengrenze im Heterojunction kann es Einzelpaarelektronen von N_2 aufnehmen und Elektronen zu den π -Orbitalen von N_2 zurückführen, wodurch eine starke Absorption und Aktivierung von N_2 erleichtert wird, um die Stickstofffixierungsreaktion kinetisch voranzutreiben. Aufgrund der geringen Löslichkeit von N_2 -Gas in Elektrolyten auf Wasserbasis ist die effektive Kollision zwischen N_2 -Molekül und Elektrokatalysator allerdings dramatisch eingeschränkt. Die gut gestalteten aktiven Stellen durch die oben erwähnten Strategien würden vollständig von reichlich vorhandenen Wassermolekülen besetzt, was zu überwältigenden konkurrierenden Wasserspaltungsreaktionen (Wasserstoffentwicklungs- (HER) und Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)) und einer begrenzten faradayschen Wirkungsgrad für Stickstofffixierungen (NRR und NOR) führen würde.^[29,30] Um die Leistung der Stickstofffixierung effizient und selektiv zu verbessern, kann die Modulation des Massentransfers in der Nähe der Katalysatorgrenzfläche eine praktikable Strategie sein, um die oben genannten Herausforderungen zu überwinden.^[31] Es hat sich als nützlich

che Methode erwiesen, die H_2O -Zugänglichkeit zu begrenzen, indem eine hydrophobe Schicht zwischen dem Elektrolyten und dem Elektrokatalysator aufgebaut wird, wodurch die H_2O -beteiligten konkurrierenden Reaktionen gehemmt werden.^[32–37] Allerdings ist die N_2 -Konzentration um den Katalysator herum bei diesen Methoden immer noch niedrig und lokal ungleichmäßig aufgrund der unkontrollierbaren und inhomogenen Bedeckung mit hydrophoben Schichten, was die effektive Wechselwirkung des festen Katalysators mit dem Gas behindert, was es zu einer anstehenden Herausforderung macht, wie man sie unterdrücken kann Wasserelektrolyse effizient ohne Einbußen bei der Ausbeute an Ammoniak/Nitrat.

Inspiziert von der Natur,^[38,39] wie die Wasserspinne (*Argyroneta aquatica*) in Abbildung 1a haben wir die Hydrophobizität basierend auf dem “Bauchzotteneffekt” eingeführt, der bei aquatischen Spinnentieren auftritt. Die Wasserspinne kann aufgrund der hydrophoben Zotten auf ihrem Bauch Luft einfangen und unter Wasser atmen. Hydrophobie trägt zum Einfangen von Gasen bei, wenn sie in eine Grenzflächenstruktur im Mikro-/Nanomaßstab eingebaut wird.^[40,41] Hier berichten wir über einen selektiven und effizienten bifunktionalen Elektrokatalysator für die Stickstofffixierung durch den Aufbau einer aerob-hydrophoben Janus-Struktur, bei der es sich um fluorierte poröse Kohlenstoff-Nanofasern handelt, die mit teilweise karbonisierten Eisenheterojunction ($Fe_3C/Fe@PCNF-F$) eingebettet sind. Die aerob-hydrophobe 1H-, 1H-, 2H-, 2H-Perfluordecantiole (pFDe)-Schicht kann das innere $Fe_3C/Fe@PCNF-F$ vom Eindringen von Wasser fernhalten und zur Diffusion von N_2 -Gas beitragen, dass in den porösen Kohlenstoff-Nanofasern bei lokal hohen N_2 -Konzentrationen gespeichert werden kann. Daher bildet die aerob-hydrophobe Janus-Struktur eine robuste Mikroumgebung im “quasi-fest-gasförmigen”-Zustand um den Katalysator für effiziente Stickstoffreduktions- und Oxidationsreaktionen (Abbildung 1a). Durch Molekulardynamik- (MD) und *COMSOL* Multiphysics-Simulationen bestätigen die positive Rolle der Janus-Struktur bei der Verhinderung des Eindringens von Wasser und der Überwindung der allgemeinen Einschränkungen des Gasaustauschs. Folglich weist $Fe_3C/Fe@PCNF-F$ eine hervorragende elektrokatalytische Leistung für die Stickstofffixierung auf (NH_3 -Ausbeute bis zu $29.2 \mu\text{g h}^{-1} \text{mg}^{-1}_{\text{Kat}}$ und faradayscher Wirkungsgrad (FE) bis zu 27.8 % in NRR; NO_3^- Ausbeute höher bis $15.7 \mu\text{g h}^{-1} \text{mg}^{-1}_{\text{Kat}}$ und FE bis zu 3.4 % in NOR). Rechnungen der Dichtefunktionaltheorie klären den Mechanismus der katalytischen Reaktion an der teilweise karbonisierten Eisenheterostruktur auf und legen reduzierte Energiebarrieren nahe, die auch durch die in situ-Vibrations- und Massenspektrometriecharakterisierung mit dem erfolgreichen experimentellen Nachweis von Reaktionsintermediat n zur Validierung der Stickstofffixierungsreaktionsweg nachgewiesen werden können.

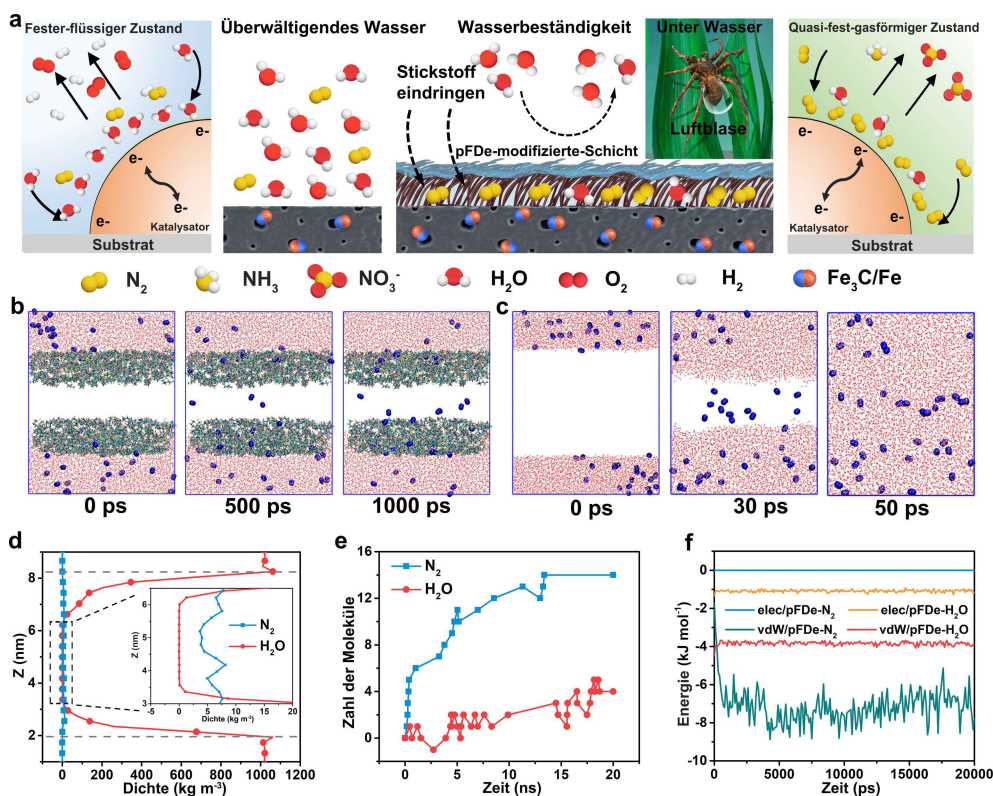


Abbildung 1. Einführung in die aerob-hydrophobe Janus-Grenzfläche und MD-Simulationen der N_2 - und H_2O -Diffusion. a) Mechanismus zur Verbesserung der Selektivität und Aktivität elektrochemischer Stickstofffixierungen (NRR- und NOR-Prozesse) mit/ohne aerob-hydrophobe Janus-Grenzfläche. Snapshots für die Verteilungen von N_2 - und H_2O -Molekülen in b) pFDe-Modell und c) leeren Modell. Hier repräsentieren die cyanfarbenen, gelben, roten, weißen und blauen Kugeln jeweils C-, S-, O-, H- und N-Atome. d) Die durchschnittlichen Dichten für N_2 - und H_2O -Moleküle entlang der Z-Richtung des pFDe-Modells (von oben nach unten in der Simulationsbox). e) Die Anzahl der N_2 - und H_2O -Moleküle innerhalb der pFDe-Schicht von 0 bis 20 ns. f) Elektrostatische und vdW-Wechselwirkungen von N_2 - und H_2O -Molekülen mit pFDe-Molekülen.

Ergebnisse und Diskussion

Um die Funktion der 1H-, 1H-, 2H-, 2H-Perfluordecanthiol (pFDe)-Schicht beim Aufbau einer aerob-hydrophoben Janus-Grenzfläche zu verstehen, wurden die Stickstoff- und Wasserdiffusion innerhalb von pFDe (Abbildung S1) und Blindmodelle durch Molekulardynamik (MD)-Simulationen gezeigt, bei denen als Elektrolyt eine mit Stickstoffmolekülen übersättigte 0.1 M Na_2SO_4 -Lösung verwendet wurde. Die Anfangskonfigurationen in den Simulationsboxen wurden eingerichtet, indem die Wasser- und Stickstoffmoleküle zufällig an den oberen und unteren Positionen platziert wurden, wobei die Richtung von oben nach unten im konstruierten Modell als die Z-Richtung definiert ist. Die zweischichtigen pFDe-Membranen, die mit pFDe-Molekülen gestapelt sind, teilen die Simulationsbox entlang der Z-Richtung in drei Teile, während das Gegenstück die leere Box ist. Die Abbildungen 1b und 1c zeigen mehrere Momentaufnahmen der Verteilungen von N_2 - und H_2O -Molekülen in pFDe- und leeren Modellen unter verschiedenen Diffusionszeiten. Wenn die Diffusionszeit von 0 auf 1000 ps ansteigt, dringen die N_2 -Moleküle allmählich in zwei pFDe-Schichten ein und bleiben zwischen den, während die meisten H_2O -Moleküle außerhalb der pFDe-Schicht isoliert sind und nicht in den zentralen Teil gelangen können. Im

Gegensatz zum leeren Modell können die H_2O -Moleküle sich in der Simulationsbox frei ausbreiten, um eine homogene Verteilung der H_2O -Moleküle innerhalb einer kurzen Diffusionszeit von 50 ps zu erreichen (Abbildung S2). Am Beispiel des Diffusionsprozesses von 9 bis 10 ns nimmt die durchschnittliche Dichte von H_2O -Molekülen durch Positionen der pFDe-Schicht (von 2.0 bis 8.2 nm entlang der Z-Richtung) dramatisch ab (Abbildung 1d). Nach statistischer Zählung der N_2 - und H_2O -Moleküle, die die pFDe-Schichten durchgehen, zeigen die N_2 -Moleküle eine höhere Diffusionskapazität als H_2O -Moleküle (Abbildung 1e), was darauf hinweist, dass die hydrophobe Modifikation das Eindringen von Wasser verhindern kann, ohne die Stickstoffdiffusion zu beeinträchtigen. Ferner zeigen die Untersuchungen der elektrostatischen und Van-der-Waals (vdW)-Wechselwirkungen zwischen pFDe und N_2 / H_2O -Molekülen, dass die beschichteten pFDe-Schichten stärkere vdW-Anziehungen für N_2 -Moleküle im Vergleich zu H_2O -Molekülen zeigen (Abbildung 1f) und zu besserem Stickstoffadsorptionskapazitäten führen. Diese Ergebnisse bestätigen, dass das hydrophobe Verhalten der pFDe-Schicht vorteilhaft ist, um einen "quasi-fest-gasförmigen" Zustand im Innenraum als lokalisierten Bereich mit hoher Stickstoffkonzentration zu realisieren und gleichzeitig die Stickstofffixierungsreak-

tionen (NRR und NOR) begünstigt und die konkurrierenden Reaktionen unterdrückt werden (HER und OER).

Inspiziert von dem durch MD-Simulationen aufgedeckten Konzept wählen wir teilweise karbonisierte Eisen-Heterostruktur-Nanopartikel als Elektrokatalysator, um fluoridierte poröse Kohlenstoff-Nanofasern mit aerob-hydrophober Janus-Grenzfläche durch Sol-Gel-Elektrospinnen, Pyrolyse und fluoridierte Modifikation zu konstruieren (Abbildung S3). Zunächst stellen wir ein stabiles Sol her, indem wir Polyacrylnitril (PAN), Polyvinylpyrrolidon (PVP) und verschiedene Metallsalze von Eisen(III)- und Zink(II)-Acetaten kombinieren. Die starke Koordination zwischen den Metallionen und den Carbonylgruppen der PVP-Moleküle ermöglichte die Bildung von PAN/PVP-Fe/Zn-Vernetzungsnetzwerken, die zur Stabilität des Sols beitragen. Anschließend wurde das PAN/PVP-Fe/Zn-Sol schnell durch Technik der Elektrospinnen gestreckt, um biegsame Fe/Zn@PAN/PVP-Nanofaserfilme im Gelzustand zu erzeugen (Abbildung S4). Nach einer heterogenen Keimbildung während des Pyrolyseprozesses wurden die gleichmäßig verteilten Eisenionen in den Metall-Polymer-Nanofasern in winzige Eisenoxid-Nanokristalle umgewandelt. Bei der allmählichen Zersetzung von PVP-Molekülen unter hoher Temperatur werden reichlich kleine organische Moleküle wie Kohlenwasserstoffe oder CO produziert, um die Eisenoxid-Nanopartikel (NPs) zu Fe mit teilweise karbonisierter Fe₃C-Heterostruktur, nämlich

Fe₃C/Fe@PCNF, zu reduzieren (mehr Details werden in Abbildung S5 diskutiert). Schließlich wurde das Fe₃C/Fe@PCNF mit dem pFDe-Molekül modifiziert, um eine aerob-hydrophobe Struktur auf dem Fe₃C/Fe@PCNF-F aufzubauen. Das Bild der Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FESEM) zeigt, dass die Fe₃C/Fe@PCNF-F-Nanofasern eine gut erhaltene faserige Morphologie mit einem durchschnittlichen Durchmesser von etwa 250 nm aufweisen (Abbildung S6) und beweist, dass die Metall-Polymer-Wechselwirkungen und die durch Pyrolyse verursachten internen Spannungen die lokalisierte Nukleation und das begrenzte Wachstum von Fe₃C/Fe-NPs ermöglichen. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Bilder (Abbildung 2a und S7) beweisen, dass Fe₃C/Fe-NPs gleichmäßig in den Nanofasern mit ultrakleinen Größen ($\approx 15.3 \pm 2.1$ nm im Durchmesser) eingeschlossen sind. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die zur Herstellung von PAN/PVP-Fe/Zn-Sol verfolgte Strategie nicht nur für die In situ-Zersetzung und Umwandlung in ultrafeine Fe₃C/Fe-NPs von Vorteil ist, sondern auch die Aggregation von Fe-NPs vermeidet (Abbildung S8). Das hochauflösende TEM-Bild (HR-TEM) zeigt deutliche Gitterränder mit Zwischenschichtabständen von 0.202 und 0.238 nm, die der (110)-Kristallebene von Fe und der (121)-Kristallebene von Fe₃C zugeordnet sind (Abbildung 2b). Die Zwillingsfacetten von Fe- und Fe₃C-Kristallen bestätigen die erfolgreiche Bildung einer teilweise

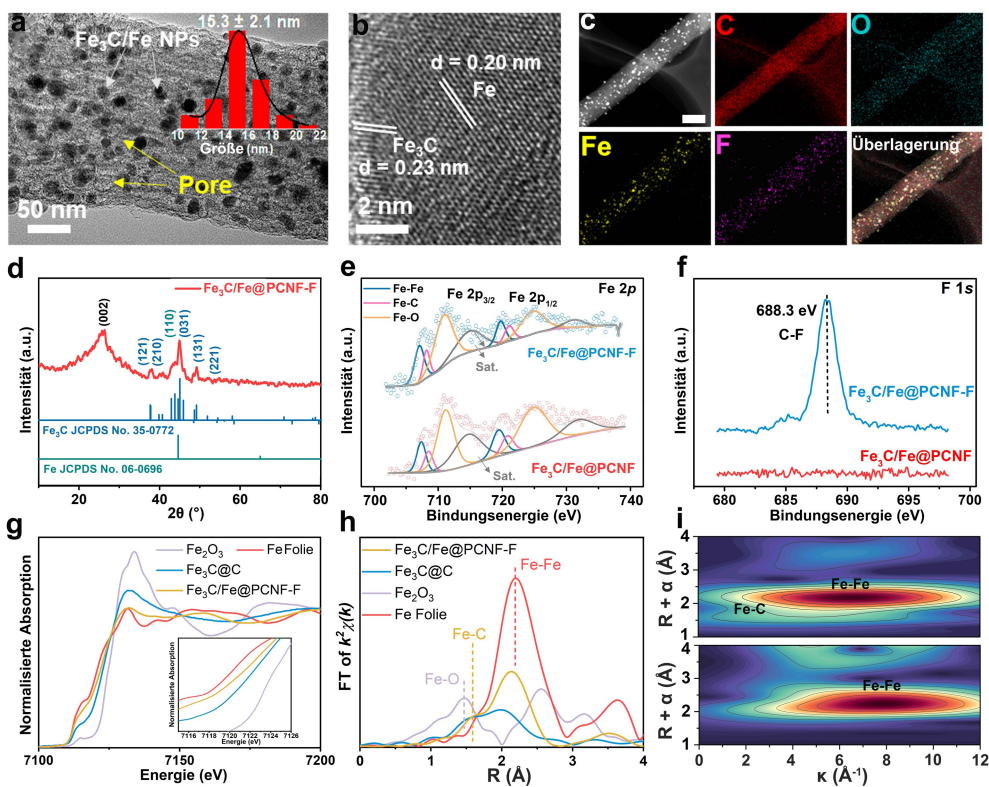


Abbildung 2. Strukturelle Charakterisierung von Fe₃C/Fe@PCNF-F. a) TEM-Bild von Fe₃C/Fe@PCNF-F (Einsatz: Partikelgrößenverteilung von Fe₃C/Fe-NPs). b) HR-TEM-Bild von Fe₃C/Fe-NPs. c) Ringförmiges TEM-Dunkelfeld-Scanning-Bild mit großem Winkel und die entsprechenden Elementzuordnungen für die C-, O-, Fe- und F-Elemente von Fe₃C/Fe@PCNF-F (Maßstab: 200 nm). d) XRD-Muster von Fe₃C/Fe@PCNF-F. e) Hochaufgelöstes XPS-Fe 2p-Spektrum von Fe₃C/Fe@PCNF-F und f) F 1s-Spektrum von Fe₃C/Fe@PCNF und Fe₃C/Fe@PCNF-F. g) XANES-Spektren, h) FT-EXAFS-Spektren von Fe₃C/Fe@PCNF-F, Fe-Folie, Fe₃C und Fe₂O₃. i) WT-EXAFS an der K-Kante von Fe₃C/Fe@PCNF-F und Fe-Folie.

karbonisierten Fe₃C/Fe-Heterostruktur in Fe₃C/Fe@PCNF-F. Elementkartierungen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) (Abbildung 2c und S9) bestätigen die elementare Zusammensetzung von Fe₃C/Fe@PCNF-F mit gleichmäßigen Verteilungen der Elemente C, O, Fe und F. Das in Abbildung 2d dargestellte Röntgenbeugungsmuster (XRD) von Fe₃C/Fe@PCNF-F zeigt einen intensiven Peak bei 26°, der der (002)-Ebene von Graphitkohlenstoff entspricht, und weist auf seinen hohen Graphitisierungsgrad hin. Die Beugungsspeaks bei 37.7°, 44.9°, 48.6°, 49.1° und 44.6° können gut den (121)-, (031)-, (131)- und (221)-Ebene für Fe₃C und (110)-Ebene für Fe zugeordnet werden. Es stimmt gut mit den HR-TEM-Ergebnissen überein und zeigt die Koexistenz von Fe₃C- und Fe-Phasen in Fe₃C/Fe@PCNF-F.^[42]

Der chemische Zustand und die Koordinationsumgebung von Fe₃C/Fe@PCNF-F wurden weiter durch Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS)- und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)-Messungen untersucht. Abgesehen von der Beobachtung von C 1s, O 1s und Fe 2p in den XPS-Durchmusterungsspektren weist das Vorhandensein zusätzlicher F 1s- und S 1s-Peaks auf die erfolgreiche Beschichtung der pFDe-Schicht auf der Oberfläche von Fe₃C/Fe@PCNF-F hin (Abbildung S10).

Wie im hochauflösenden XPS-Fe 2p-Spektrum von Fe₃C/Fe@PCNF-F (Abbildung 2e) gezeigt, können zwei Peakpaare bei der Bindungsenergie von 707.2/719.7 eV und 708.5/720.9 eV Fe–Fe und Fe–C-Bindungen zugeordnet werden, was die Bildung einer teilweise karbonisierten Fe₃C-Phase in der metallischen Fe-Matrix bestätigt.^[43] Das spezifische Verhältnis zwischen Fe₃C und Fe lässt sich anhand der entsprechenden Peakflächen bestimmen, wobei das Verhältnis von Fe zu Fe₃C in Fe₃C/Fe@PCNF-F etwa 1.77:1 beträgt.^[44] Darüber hinaus zeigt das F 1s-Spektrum von Fe₃C/Fe@PCNF-F (Abbildung 2f) einen deutlichen Peak bei 688.3 eV, der den C-F-Bindungen in den erfolgreich beschichteten pFDe-Schichten zugeschrieben werden kann. Eine Reihe von auf Fe-K-Kanten-Synchrotronstrahlung basierenden Röntgenabsorptions-Nahe-Kanten-Struktur (XANES)-Spektren wurde mit Fe-Folie, Fe₃C und Fe₂O₃ als Vergleich durchgeführt (Abbildung 2g). Das Fe-K-Kanten-XANES-Spektrum von Fe₃C/Fe@PCNF-F befindet sich zwischen der Fe-Folie und dem Fe₃C (in Abbildung 2g), was darauf hinweist, dass sich das Fe aufgrund der teilweise karbonisierten Fe-Heterostruktur in einem teilweise oxidierten Zustand befindet. Wie in Abbildung S11 gezeigt, wurde das Vorkantenspektrum von Fe-K-Kanten-XANES weiter in zwei Peaks eingepasst, die Fe und Fe₃C zugeordnet werden können. Das spezifische Verhältnis zwischen Fe₃C und Fe kann durch die entsprechenden Peakbereiche quantifiziert werden.^[45] Basierend darauf beträgt das Verhältnis von Fe zu Fe₃C ungefähr 1.75:1, was in hoher Übereinstimmung mit dem XPS-Ergebnis steht (Abbildung 2e). Wie die Fourier-Transformation-Spektren der erweiterten Röntgenabsorptions-Feinstruktur (FT-EXAFS) des R-Raums in Abbildung 2h zeigen, gibt es zwei prominent Peaks für Fe₃C/Fe@PCNF-F, die von den Streupfaden der Fe-C- und Fe-Fe-Bindungen entstammen und die Bildung einer teilweise karbonisierten Fe₃C-Phase in der metallischen Fe-Matrix

demonstrieren.^[46] Die Wavelet-Transformation von $c(k)$ (WT)-EXAFS mit der maximalen Intensität an der (k , R)-Koordinate ist eng mit der Ordnungszahl (Z) und der Weglänge (R) verknüpft, was entscheidende Hinweise zur Identifizierung der Koordinationsumfeld liefern kann. Das Fe₃C/Fe@PCNF-F zeigt zwei unterschiedliche Streupfadensignale bei [$\chi(k)$, $\chi(R)$] von etwa [7.8, 2.54] und [1.6, 1.95], die mit Fe-Fe und Fe-C-Pfade zusammenhängen (Abbildung 2i&S12). Um die Koordinationsparameter von Fe₃C/Fe@PCNF-F zu bestimmen, konstruieren wir ein vernünftiges Strukturmodell unter Verwendung von Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen auf der Grundlage von FT-EXAFS-Spektren und angepassten Daten (Abbildung S13). Die FT-EXAFS-Anpassungsdaten zeigen, dass die Fe-Atome in Fe₃C/Fe@PCNF-F zwei Koordinationsrollen haben, die den Fe-C- und Fe-Fe-Bindungen entsprechen. Die FT-EXAFS-Anpassung im R-Raum und k -Raum stimmt mit den experimentellen Spektren von Fe₃C/Fe@PCNF-F überein (Abbildung S14 und Tabelle S1). Die optimierten Längen der Fe-Fe- und Fe-C-Bindungen im Fe₃C/Fe-Modell stimmen gut mit den angepassten EXAFS-Daten überein, was die Rationalität des Fe₃C/Fe-Modells für die folgenden DFT-Berechnungen demonstriert. Weiterhin wurden die Porenstrukturen von Fe₃C/Fe@PCNF und Fe₃C/Fe@PCNF-F durch die N₂-Adsorptions-Desorptionsisothermen untersucht (Abbildung S15a). Die ausgeprägten Hystereseschleifen deuten darauf hin, dass mikroporöse und mesoporöse Strukturen in Fe₃C/Fe@PCNF und Fe₃C/Fe@PCNF-F koexistieren. Basierend auf der Brunauer–Emmett–Teller-Methode (BET-Methode) werden die spezifischen Oberflächen von Fe₃C/Fe@PCNF und Fe₃C/Fe@PCNF-F mit 404.7 bzw. 372.5 m² g⁻¹ berechnet (Abbildung S15b). Die mikro-/mesoporöse Struktur von Fe₃C/Fe@PCNF-F entsteht durch die Zersetzung von PVP-Molekülen und Zinksalz, was zu einem “Molekularsieb”-Effekt führt und eine in situ erzeugte Aggregation von Fe₃C/Fe-NPs verhindert. Folglich können die Stickstoffreaktanten in das PCNF eindringen und sich in seinen Hohlräumen thermodynamisch für die nachfolgenden elektrochemischen N₂-Fixierungsreaktionen nahe der Oberfläche von Fe₃C/Fe-NPs konzentrieren.^[47]

Die mit der aerob-hydrophoben Janus-Struktur in Zusammenhang stehende Grenzflächenumgebung wurde durch eine Reihe von Captive-Bubble-Messungen bewertet. Die N₂-Blasen-Haftkraft auf den Fe₃C/Fe@CNF-, Fe₃C/Fe@PCNF- und Fe₃C/Fe@PCNF-F-Katalysatoren wurde bewertet, indem ihre Oberflächen mit N₂-Blasen in 0.1 M Na₂SO₄-Elektrolyt berührt wurden. Wie in Abbildung 3a–c gezeigt, zeigen Fe₃C/Fe@PCNF und Fe₃C/Fe@PCNF-F aerophile Eigenschaften mit einer stärkeren N₂-Blasen-Haftkraft im Vergleich zu der von Fe₃C/Fe@CNF. Dies kann auch durch die unterschiedlichen Verformungen der N₂-Blase nachgewiesen werden (1–3 von Abbildung 3a–c). Die N₂-Blasen-Kontaktwinkel auf den Fe₃C/Fe@CNF-, Fe₃C/Fe@PCNF- und Fe₃C/Fe@PCNF-F-Oberflächen erreichen 151.6 ± 0.9°, 148.1 ± 1.3° und 141.7 ± 0.5° (4 von Abbildung 3a–c), was die robusteste N₂-Gasadhäsion auf der Oberfläche des Fe₃C/Fe@PCNF-F-Katalysators zeigt. Dies kann der kontinuierlichen Sorption von N₂-Reaktanten in den Fe₃C/Fe@PCNF-F-Katalysator zugeschrieben werden,

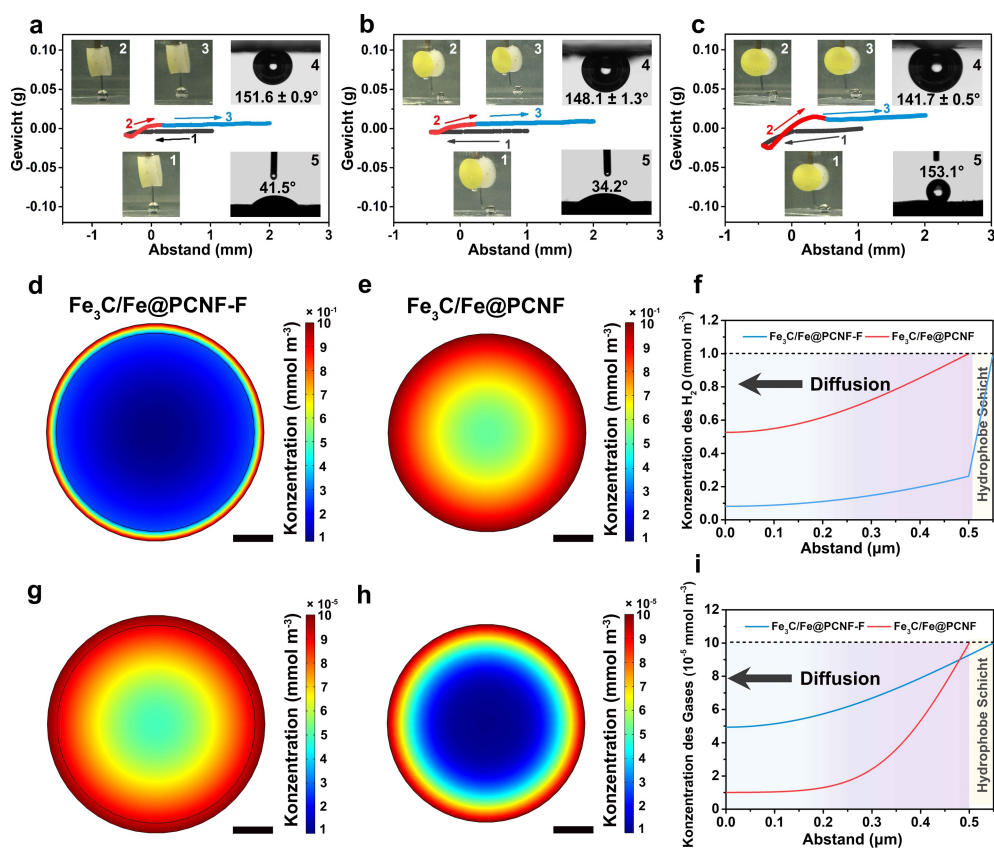


Abbildung 3. Charakterisierung und COMSOL Multiphysics-Simulationen der aeroben hydrophoben Schichten. a)–c) Adhäsionskraft von Stickstoffblasen unter Verwendung eines 0.1 M Na_2SO_4 Elektrolyten und hydrophobe Messungen der $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF$, $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF$ und $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ Katalysatoren. Die Einsatz 1–3 zeigen die verschiedenen Zustände der N_2 -Blasen während der Messung der Adhäsionskraft. Die Einsatz 4–5 zeigen die Kontaktwinkel von N_2 -Blasen unter Elektrolyt und statischen Elektrolyt-Tröpfchenkontaktwinkeln. d)–f) Die simulierten Verteilungen der H_2O -Konzentration innerhalb von 10^{-4} s für die $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ und $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF$. g)–i) Die simulierten Verteilungen der N_2 -Gaskonzentration innerhalb von 10^{-4} s für die $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ und $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF$ (Maßstab: $0.2 \mu\text{m}$).

der aus den zahlreichen nanoskopischen Hohlräumen entsteht.^[48,49] Darüber hinaus besitzt $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ aufgrund des Schutzes durch die pFDe-Schicht (das in Abbildung 1 vorgeschlagene Konzept) auch hydrophobe Eigenschaften mit einem höheren Elektrolytkontaktwinkel von 153.1° (5 von Abbildung 3c) als die von $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF$ (41.5° , Nr. 5 von Abbildung 3a) und $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF$ (34.2° , Nr. 5 von Abbildung 3b). Die fortschreitenden und zurückgehenden Kontaktwinkel der N_2 -Blase und die Elektrolytkontaktwinkel für $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF$, $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF$ und $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ sind vollständig in Abbildung S16 und Tabelle S2 zusammengefasst. Die niedrigsten fortschreitenden und zurückgehenden Kontaktwinkel der N_2 -Blase zeigen ferner die starke aerophile Eigenschaft des $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$. Um die Vorteile der Janus-Struktur in $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ zu demonstrieren, wurden auch COMSOL Multiphysics-Simulationen durchgeführt, indem zwei Modelle basierend auf der experimentellen Beobachtung konstruiert wurden, bei denen eine hydrophob modifizierte pFDe-Schicht um $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF$ gewickelt wird (Abbildung S17). Durch die Verwendung der Methode des “Transports verdünnter Spezies” können wir die Konzentrationsverteilungen in zwei Phasen (Flüssigkeit und Gas) während

des Diffusionsprozesses bewerten. Die H_2O -Konzentration fällt in der hydrophoben Schicht von $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ im Vergleich zu $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF$ (Abbildung 3d–f) stark ab, was auf die hervorragende H_2O -Beständigkeit der bedeckten fluorinierten Schicht und das induzierte begrenzte H_2O um die elektroaktive $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ -NPs im $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ hinweist. Im Gegensatz dazu kann ausreichend N_2 -Gas in das Innere von $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ eindringen, wobei die N_2 -Konzentration im Zentrum (Standort A) von $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ viertel höher als die von $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF$ Gegenstück (Abbildung 3g–i, Abbildung S18&19) ist.

Ebenso wurde die elektrochemische Leistung für den Stickstofffixierungsreaktionen (NRR und NOR) unter Verwendung von $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF$ - und $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ -Katalysatoren in 0.1 M Na_2SO_4 -Elektrolyt bewertet. Um das Hauptprodukt NH_3 nach dem NRR-Prozess zu quantifizieren, wurde die NH_3 -Ausbeute durch Durchschnittswert der Werte aus der Ultraviolett(UV)-Methode und der Kernspinresonanz(NMR)-Analyse mit entsprechenden Kalibrierungskurven angegeben, die in Abbildung S20 gezeigt sind. Vor den elektrochemischen NRR-Tests führten wir eine Reihe von Leerexperimenten durch, um die Reinheit des 0.1 M Na_2SO_4 -Elektrolyten (Abbildung S21) zu verifizieren, und

verwendeten Ar/N₂-Gase ohne NH₃-Kontamination nachzuweisen (Abbildung S22). Abbildung 4a zeigt die chronoamperometrischen Kurven für Fe₃C/Fe@PCNF-F über 2 Stunden bei verschiedenen angelegten Potenzialen von −0.1 bis −0.5 V vs. reversibler Wasserstoffelektrode (RHE). Darauf basierend wurden die normalisierten NH₃-Ausbeuten und faradayscher Wirkungsgrad (FE) bei jedem gegebenen Potenzial in Abbildung 4b zusammengefasst. Dabei erreicht das Fe₃C/Fe@PCNF-F eine maximale NH₃-Ausbeute von 29.2 μg h^{−1} mg^{−1}_{Kat.} und eine ultrahohe FE von 27.8 % bei −0.2 V vs. RHE, die höher als die von Fe₃C/Fe@PCNF (19.6 μg h^{−1} mg^{−1}_{Kat.}, FE von 11.4 % bei −0.2 V vs. RHE) und Fe₃C/Fe@CNF (10.6 μg h^{−1} mg^{−1}_{Kat.}, FE von 6.5 % bei −0.2 V vs. RHE) sind. Die hervorragende NRR-Leistung des hergestellten Fe₃C/Fe@PCNF-F war vergleichbar mit den NH₃-Ausbeuten und FE-Werten der zuvor berichteten Elektrokatalysatoren (Tabelle S3). Die verbesserte NRR-Leistung von Fe₃C/Fe@PCNF-F kann dem unterdrückten HER-Prozess mit der Existenz einer aerob-hydrophoben Schicht zugeschrieben werden, was dazu führt, dass ausreichend Elektronen zugeführt werden, um Stickstoff zu Ammoniakmolekülen zu reduzieren (Abbildung S23 und S24). Wenn sich das Potenzial negativ über −0.2 V gegen RHE hinaus verschiebt, nehmen sowohl die NH₃-Ausbeute als auch FE aufgrund der konkurrierenden Adsorption von Wasserstoffspezies auf dem Elektrokatalysator für den HER-Prozess signifikant ab. Die Watt-Chrip-Methode (Details in den Hintergrundinformationen) wurde durchgeführt, um das Nebenprodukt von N₂H₄ auszuschließen, ohne sein Signal zu erkennen (Abbildungen S25 und S26), was die hervorragende Selektivität von Fe₃C/Fe@PCNF-F für die NH₃-Produktion demonstriert. Um mögliche Verunreinigungen aus der Umgebung oder dem Elektrokatalysator selbst zu eliminieren und die N-Quelle im produzierten NH₃ zu bestäti-

gen,¹⁵N-Isotopenmarkierungsexperimente wurden weiter qualitativ und quantitativ durchgeführt (Abbildung 4c und Abbildung S27). Wenn das ¹⁵N₂ Gas zugeführt wird, können wir in der NMR-Analyse nur zwei Peaks beobachtet werden, die auf ¹⁵NH₄⁺ indiziert sind, was zeigt, dass das nachgewiesene Ammoniak vollständig aus dem zugeführten ¹⁵N₂ und nicht aus NH₃-Verunreinigungen jeglicher Art stammt. Nach fünf aufeinanderfolgenden Zyklen kann die hohe NH₃-Ausbeute ohne erkennbare Schwankungen aufrechterhalten werden, was die überlegene elektrokatalytische NRR-Haltbarkeit von Fe₃C/Fe@PCNF-F beweist (Abbildung S28). Die elektrochemische NOR-Leistung von Fe₃C/Fe@PCNF- und Fe₃C/Fe@PCNF-F-Katalysatoren wurde systematisch in derselben Elektrolysezelle untersucht. Abbildung 4d zeigt die Chronoamperometrie-Kurven von Fe₃C/Fe@PCNF-F über 2 h bei verschiedenen angelegten Potenzialen von 1.8 bis 2.4 V vs. RHE, wobei die Stromdichte mit zunehmendem angelegten Potenzial allmählich zunimmt. Das durch den NOR-Prozess produzierte Nitrat wurde basierend auf den Standardmethoden unter Verwendung der UV-Methode und der Hochleistungs-Ionenchromatografie (HPIC) in Abbildung S29 geschätzt und quantifiziert. Insbesondere werden, wie in Abbildung 4e gezeigt hat, die maximale Nitratausbeute und FE für den Fe₃C/Fe@PCNF-F-Katalysator bei einem Potenzial von 2.0 V vs. RHE mit 15.7 μg h^{−1} mg^{−1}_{Kat.} und 3.4 % erreicht, die sind viel höher als die maximale Nitratausbeute und FE von Fe₃C/Fe@PCNF (10.6 μg h^{−1} mg^{−1}_{Kat.}, FE: 0.9 %) und Fe₃C/Fe@CNF (6.9 μg h^{−1} mg^{−1}_{Kat.}, FE: 0.4 %) mit weiteren Vergleichen in Tabelle S4. Anzumerken ist, dass der Fe₃C/Fe@PCNF-F-Katalysator aufgrund der aerob-hydrophoben Janus-Struktur einen abgeschwächten OER-Prozess zeigt, wie durch die Linear-Sweep-Voltammetriekurven in Abbildung S30 bestätigt wird. Ferner führten wir einen zeitabhängigen elektro-

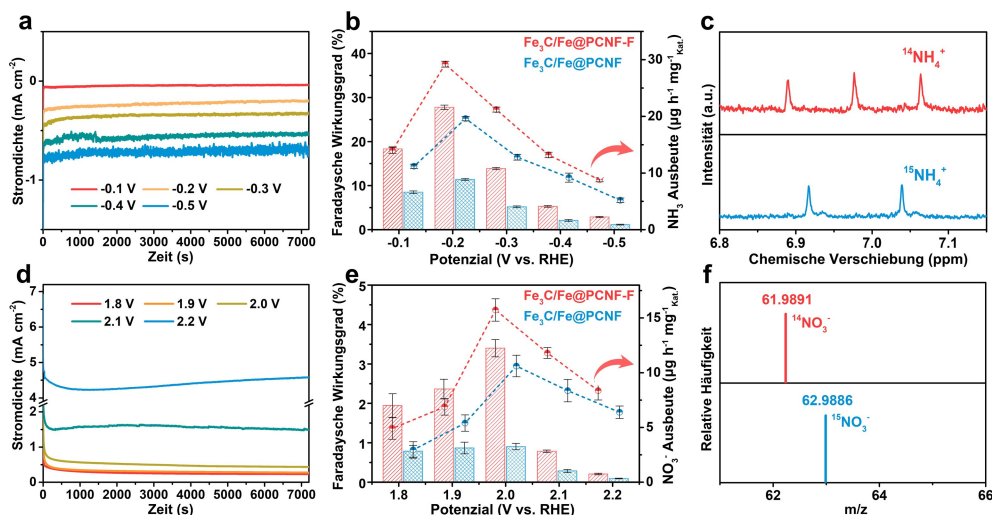


Abbildung 4. Elektrochemische katalytische Leistung von NRR und NOR. a) Zeitabhängigkeit der Stromdichte für NRR mit Fe₃C/Fe@PCNF-F-Katalysator bei verschiedenen angelegten Potenzialen. b) NH₃-Ausbeute und faradayscher Wirkungsgrad für NRR bei verschiedenen angelegten Potenzialen. c) ¹H NMR-Analyse für den NRR-Prozess, der von ¹⁴N₂- und ¹⁵N₂-Gasen mit Fe₃C/Fe@PCNF-F-Katalysator gespeist wird. d) Zeitabhängigkeit der Stromdichte für NOR mit Fe₃C/Fe@PCNF-F-Katalysator bei verschiedenen angelegten Potenzialen. e) NO₃[−] Ausbeute und faradayscher Wirkungsgrad für NOR bei verschiedenen angelegten Potenzialen. f) MS-Spektren von ¹⁴NO₃[−] und ¹⁵NO₃[−] aus dem NOR-Prozess, der mit ¹⁴N₂- und ¹⁵N₂-Gasen gespeist wird (Fe₃C/Fe@PCNF-F wird als Katalysator verwendet).

chemischen NOR-Test durch, um die kontinuierliche Ausbeute an Nitratprodukt zu überprüfen. Das $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@PCNF-F}$ zeigt einen geringen Leistungsverlust bei der NO_3^- -Ernte nach fünf aufeinanderfolgenden Elektrolysezyklen (Abbildung S31), was seine angemessene Stabilität für den NOR-Prozess beweist. Mögliche Kontaminationen durch den $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@PCNF-F}$ -Katalysator und N_2 -Gas können ebenfalls ausgeschlossen werden, da in N_2 - und Argon-sättigten Elektrolyten nach zweistündigem Test unter Leerlaufbedingungen keine NO_3^- -Produktion festgestellt wurde (Abbildung S32). Weiterhin wurden die ^{15}N Isotopenmarkierungsexperimente, wie durch Massenspektrometrie (MS) gezeigt, auch in 0.1 M Na_2SO_4 Elektrolyt durchgeführt, um den Ursprung von Stickstoffspezies im NOR-Prozess zu verfolgen (Abbildung 4f). Die aus dem $^{15}\text{N}_2$ gesättigten Elektrolytexperiment erhaltene Produktlösung zeigt einen starken massenspektroskopischen Peak bei m/z 62.9886 für $^{15}\text{NO}_3^-$, verglichen mit dem von 61.9891 für $^{14}\text{NO}_3^-$ im $^{14}\text{N}_2$ gesättigten Elektrolyten. Die obigen Ergebnisse zeigen ferner, dass das detektierte NO_3^- vollständig aus der elektrochemischen Oxidationsreaktion von N_2 stammt. Inzwischen

kann gezeigt werden, dass der teilweise karbonisierte Eisenheterojunction im Vergleich zu den entsprechenden Eigenschaften von Fe@PCNF-F und PCNF-F eng mit der verbesserten Stickstofffixierungsleistung (NH_3 und NO_3^- Ausbeute; faradayscher Wirkungsgradswerte) in Abbildung S33 zusammenhängt. Daher haben wir gezeigt, dass die pFDe-Modifikation auf den porösen Kohlenstoff-Nanofasern sowohl aus theoretischer als auch aus experimenteller Sicht vorteilhaft ist, um eine robuste Mikrodomäne im "quasi-fest-gasförmigen"-Zustand um die Katalysatoroberfläche für eine effiziente und selektive Stickstofffixierung zu konstruieren.

DFT-Rechnungen wurden auch durchgeführt, um die Struktur-Eigenschafts-Beziehung zwischen der teilweise karbonisierten Eisenheterostruktur und der verbesserten Leistung für die Stickstofffixierung zu untersuchen. Das $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ -Modell wurde in Abbildung S13 basierend auf den HR-TEM- und EXAFS-Ergebnissen erstellt. Gemäß seiner berechneten Ladungsdichteverteilung und der entsprechenden zweidimensionalen Folie (Abbildung 5a und b) wird festgestellt, dass ein erhöhter Ladungsdichtebereich entlang der

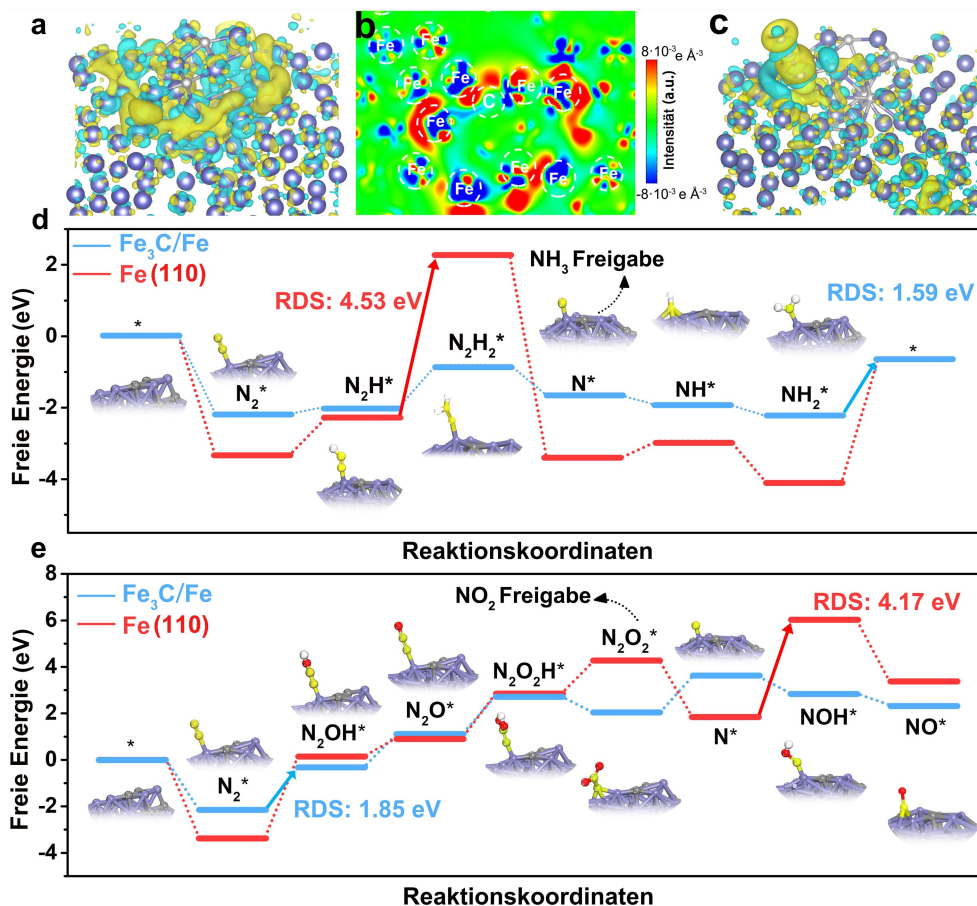


Abbildung 5. Reaktionsmechanismusanalyse von NRR und NOR basierend auf DFT-Simulationsergebnissen. a) Die Ladungsdichtedifferenz von $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ und b) der entsprechende 2D-Konturkartenausschnitt. c) Ladungsdichteunterschied der N_2 -Adsorption auf $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ (gelber Bereich: Elektronenakkumulation; cyanfarbener Bereich: Elektronenverarmung). d) Freie-Energie-Diagramm für den NRR-Prozess mit distalen Pfaden auf den Fe (110)- und $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ -Oberflächen. e) Freie-Energie-Diagramm für den NOR-Prozess auf den Fe (110)- und $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ -Oberflächen. Die Abbildung zeigt die optimierten $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ -Strukturen mit verschiedenen Intermediats während der elektrokatalytischen NRR- und NOR-Prozesse. Farbkugeln in der Abbildung: die violetten, grauen, dunkelblauen, roten und weißen Kugeln repräsentieren jeweils Fe-, C-, N-, O- und H-Atome.

Grenzfläche zwischen Fe- und Fe_3C -Phasen induziert wird. Die Elektronen des Fe neigen dazu, über die heterogene Grenzfläche in Richtung der benachbarten Fe_3C Phase zu fließen, was zu einer Ladungsverteilung um die Fe- Fe_3C Grenzfläche herum führt. Diese hochaktivierte $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ -Heterostruktur würde ihre Kopplung mit N_2 -Molekülen erleichtern und den Elektronentransfer beschleunigen, um die starken $\text{N}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungen zu brechen (Abbildung 5c). Um die möglichen Reaktionswege an der teilweise karbonisierten Eisenheterojunction für Stickstofffixierungen (NRR und NOR) weiter aufzudecken, werden die Gibbs-Freienenergieprofile (ΔG) für jedes entsprechende Reaktionsintermediat durch DFT-Rechnungen abgeleitet. Beim NRR-Prozess mit assoziativem Mechanismus werden die adsorbierten N_2 -Moleküle zunächst hydriert, um die $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindung vollständig zu brechen, was gleichzeitig zur Bildung von NH_3 -Molekülen führt. Der Assoziationsweg kann in drei Typen unterteilt werden, einschließlich wechselnder Weg, distaler Weg und gemischter Weg, basierend auf verschiedenen chemischen Schritten in Abbildung S34. Die Umwandlung von N_2 zu NH_3 auf der $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ -Oberfläche nach dem assoziativen distalen Mechanismus ist energetisch der günstigste Weg (Geometrien der entsprechenden Reaktionsintermediat sind in Abbildung 5d gezeigt). In Bezug auf den distalen Weg ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS) im $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ -Modell Schritt 7 ($\text{NH}_2^* \rightarrow \text{NH}_3$) mit einer niedrigeren Energiebarriere von 1.59 eV. Im Fall des wechselnden und gemischten Mechanismen auf $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ sind die RDSs beides im Schritt 5 ($\text{HN}_2\text{H}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{H}_2^*$ und $\text{HN}_2\text{H}_2^* \rightarrow \text{NH}^*$) mit einer höheren Energiebarriere von 3.04 und 2.18 eV (Abbildung S35). Um den strukturellen Vorteil der teilweise karbonisierten Eisenheterojunctionen zu demonstrieren, haben wir auch das Fe-Modell als Vergleich konstruiert, bei dem die Fe (110)-Oberfläche für die Stickstofffixierung ausgewählt wird. Die hohen Energiebarrieren von 4.53 und 1.77 eV auf den Oberflächen von Fe (110) und Fe_3C (121) weisen auf deren negative Rolle bei der Reduk-

tion von N_2 zu NH_3 hin und demonstrieren, dass die teilweise karbonisierten Eisenheterojunction vorteilhaft für die Aktivierung der Fe-Phase sind, um die NRR-Leistung zu steigern (Abbildung S36). Für den NOR-Prozess sind die durch DFT berechneten relativen Energiepfade für beide $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ - und Fe(110)-Modelle in Abbildung 5e und Abbildung S37 in den Hintergrundinformationen gezeigt. Genauer gesagt wird das N_2 -Molekül auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und mit dem ersten OH^- oxidiert, um das Intermediat N_2OH^* zu bilden. Das zweite OH^- wird H wegnehmen, um H_2O und N_2O^* - Intermediat zu erzeugen. Der letzte N-N-Bindungsbruch erfolgt in Schritt 6, wo sich N_2O_2^* zu einem N^* -Intermediat entwickelt und NO_2 freisetzt. Das so gebildete N^* -Intermediat assoziiert weiterhin mit OH^- und entwickelt sich zu NO^* . Das NO^* -Intermediat reagiert mit O_2^- und H_2O -Molekülen über einen nicht elektrochemischen Schritt zu NO_3^- (mehr Details in den Hintergrundinformationen).^[50] Insbesondere für die Fe(110)-Oberfläche ist der kritische Schritt die Bildung von NOH^* im Schritt 7 ($\text{N}^* \rightarrow \text{NOH}^*$) mit einer hohen Energiebarriere von 4.17 eV. Im Gegensatz dazu deutet die reduzierte Energiebarriere (1.85 eV) von RDS (Schritt 2, $\text{N}_2^* \rightarrow \text{N}_2\text{OH}^*$) auf der $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ -Oberfläche darauf hin, dass $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ -Heterostrukturen gleichzeitig eine verbesserte NOR-Leistung erzielen können. Daher ist es vernünftig, dass die teilweise karbonisierte Eisenphase in der $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ -Heterostruktur die ursprüngliche Fe-Phase aktivieren kann und die optimierte elektronische Struktur eine gute Kopplung mit N_2 -Molekülen erreicht, die für die Förderung der bifunktionalen Stickstofffixierung verantwortlich ist.

Diese theoretischen DFT-Ergebnisse wurden aus experimenteller Sicht (am Beispiel des NOR-Prozesses) weiter bestätigt, indem die differenzielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) und die Operando-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) in einer kunden-spezifischen elektrochemischen Zelle durchgeführt wurden (Abbildung 6a). Im DEMS-Experiment wurde der Katalysa-

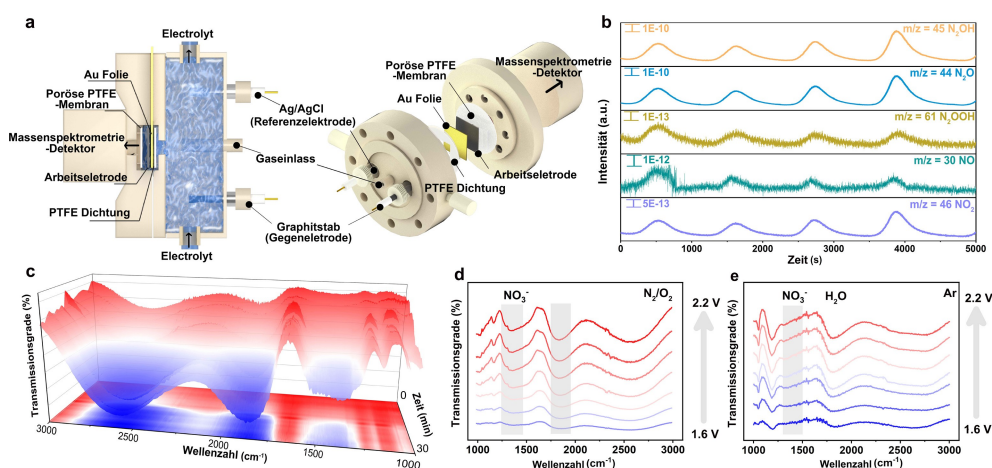


Abbildung 6. Operando-Spektroskopie zur experimentellen Untersuchung des NOR-Mechanismus. a) Schematische Darstellung des operando DEMS b) DEMS-Signale von gasförmigen Intermediat/Produkten während vier Zyklen c) Dreidimensionale operando FTIR-Spektren von $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ bei 2.0 V vs. RHE zu verschiedenen Zeiten d) Operando FTIR-Spektren von $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ bei verschiedenen Potenzialen unter N_2/O_2 -Atmosphären e) Operando FTIR-Spektren von $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@PCNF-F$ bei verschiedenen Potenzialen unter Ar-Atmosphären.

tor auf leitfähiges Kohlepapier geladen und durch eine Goldfolie elektrisch mit der elektrochemischen Arbeitsstation verbunden. Die poröse Polytetrafluorethylen (PTFE)-Membran ermöglicht, dass Intermediat/Produkte mit unterschiedlichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen (m/z) durchdringen und am Massenspektrometrie-Detektor detektiert werden. Die m/z -Signale von 45, 44, 61, 30 und 46 werden periodisch detektiert, die den Spezies N_2OH , N_2O , N_2OOH , NO bzw. NO_2 entsprechen (Abbildung 6b). Wir beachten, dass für die Produkte der $N_2O_2H_2$ - und HNO_2 -Spezies kein Signal beobachtet wird (Abbildung S38). Dieses Ergebnis zeigt positiv, dass die NOR dazu neigt, im “end on“-Adsorptionsmodus auf dem $Fe_3C/Fe@PCNF-F$ abzulaufen, was gut mit dem Reaktionsmechanismus auf Grundlage der DFT-Rechnungen übereinstimmt. Um den obigen Mechanismus weiter zu verifizieren, wurden die zeitaufgelösten Operando-FTIR-Spektren von $Fe_3C/Fe@PCNF-F$ bei 2.0 V vs. RHE für 30 min gesammelt (Abbildung 6c), wo die Vibrationspitze bei etwa 1370 cm^{-1} für Nitrat auftauchte und sich im Laufe der Zeit allmählich verstärkte. Die Operando-FTIR-Spektren wurden während positiver Scans von 1.6 bis 2.2 V vs. RHE gesammelt (Abbildung 6d), wo der Vibrationspeak von Nitrat bei $\approx 1370\text{ cm}^{-1}$ ab 1.8 V vs. RHE zu erscheinen beginnt. Bei der Durchführung der Operando-FTIR-Messung unter Ar-Atmosphäre (Abbildung 6e) wurde kein Vibrationspeak von Nitrat beobachtet, was die Möglichkeit ausschließt, dass die NO_3^- Signale in Abbildung 6d von anderen Verunreinigungen stammen. Daher werden die Reaktionsintermediat und Produkte von NOR in $Fe_3C/Fe@PCNF-F$ erfolgreich durch DEMS und operando FTIR nachgewiesen, was mit den Ergebnissen unserer DFT-Rechnungen übereinstimmt.

Zusammenfassung

Zusammenfassend berichten wir über einen selektiven und effizienten bifunktionellen Elektrokatalysator zur Stickstofffixierung durch den Aufbau einer aerob-hydrophoben Janus-Struktur. Dies kann durch die Einführung einer fluorierten Modifikation an porösen Kohlenstoff-Nanofasern realisiert werden, die in teilweise karbonisierte Eisenheterojunction ($Fe_3C/Fe@PCNF-F$) eingebettet sind. Inspiriert von der einzigartigen Struktur der Zotten auf den Abdomen von *Argyroneta aquatica* kann die einzigartige Janus-Struktur das Eindringen von Wasser in das Innere von $Fe_3C/Fe@PCNF-F$ einschränken und verleiht eine konzentrierte Wirkung auf N_2 -Moleküle um die Katalysatoroberfläche herum und es führt zur Bildung einer Robustheit “quasi-fest-gasförmigen“-Zustandsmikrodomäne, um die konkurrierenden Reaktionen zu unterdrücken und die Beschränkungen des Massentransfers zu überwinden. Folglich weist $Fe_3C/Fe@PCNF-F$ eine hervorragende elektrokatalytische Leistung für die Stickstofffixierung auf (NH_3 -Ausbeute bis zu $29.2\text{ }\mu\text{g h}^{-1}\text{ mg}^{-1}_{\text{Kat}}$ und faradayscher Wirkungsgrad (FE) bis zu 27.8 % in NRR; NO_3^- Ausbeute höher bis $15.7\text{ }\mu\text{g h}^{-1}\text{ mg}^{-1}_{\text{Kat}}$ und FE bis zu 3.4 % in NOR). Rechnungen der Dichtefunktionaltheorie klären den Mechanismus der katalytischen Reaktion an der Fe_3C/Fe -Heterostruktur

auf und verringern die Energiebarriere, was auch anhand einer Vielzahl von In situ-Charakterisierungen verifiziert werden kann, um den Reaktionsweg der Stickstofffixierung durch den erfolgreichen experimentellen Nachweis von Reaktionsintermediat zu validieren. Die aerob-hydrophobe Janus-Struktur bietet neue Einblicke in die Entwicklung effizienter und selektiver Elektrokatalysatoren für die Stickstofffixierung.

Danksagung

Die Autoren danken der National Natural Science Foundation of China (52161135302, 52211530489 und 22075042), der Research Foundation Flanders (G0F2322N, 1298323N), der Natural Science Foundation of Shanghai (20ZR1401400, 18ZR1401600) für die finanzielle Unterstützung. Wir möchten Longxiang Liu und der Beamline-Wissenschaftlerin Luliia Mikulska für die XAS-Messung an der B18-Kern-XAS-Beamline (Sitzung-ID SI31573) an der Diamond Light Source danken. Wir bedanken uns für den Zugang zur Strahllinie BL14W1 der Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF). J.H. bedankt sich für finanzielle Unterstützung durch die Research Foundation-Flanders (FWO, Grant No. G983.19N, G0A5817N, VS06523N und ZW15_09-G0H6316N), die flämische Regierung durch langfristige Strukturfinanzierung Methusalem (CASAS2, Meth/15/04 und Moonshot cSBO Projekt P2C (HBC.2019.0108), Interne Fonds KU Leuven durch Projekt C3/20/067 und das MPI als MPI Fellow. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

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

Stichwörter: Aerob-Hydrophob · Bio-Inspiziert · Janus · Quasi-Fest-Gasförmiger Zustand · Stickstoff-Fixierung

- [1] M. A. Légaré, G. Blanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, 359, 896–900.
- [2] B. H. R. Suryanto, H.-L. Du, D. Wang, J. Chen, A. N. Simonov, D. R. MacFarlane, *Nat. Catal.* **2019**, 2, 290–296.
- [3] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, Z. Y. Yang, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 4041–4062.
- [4] Y. Liu, M. Cheng, Z. He, B. Gu, C. Xiao, T. Zhou, Z. Guo, J. Liu, H. He, B. Ye, B. Pan, Y. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 731–735.
- [5] Y. Wang, Y. Yu, R. Jia, C. Zhang, B. Zhang, *Natl. Sci. Rev.* **2019**, 6, 730–738.

- [6] M. Cheng, C. Xiao, Y. Xie, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2007891.
- [7] Y. Wang, T. Li, Y. Yu, B. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202115409.
- [8] S. Li, J. Liang, P. Wei, Q. Liu, L. Xie, Y. Luo, X. Sun, *eScience* **2022**, *2*, 382–388.
- [9] Y.-C. Hao, Y. Guo, L.-W. Chen, M. Shu, X.-Y. Wang, T.-A. Bu, W.-Y. Gao, N. Zhang, X. Su, X. Feng, J.-W. Zhou, B. Wang, C.-W. Hu, A.-X. Yin, R. Si, Y.-W. Zhang, C.-H. Yan, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 448–456.
- [10] Y. T. Liu, X. Chen, J. Yu, B. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18903–18907.
- [11] Z. Zhuang, L. Xia, J. Huang, P. Zhu, Y. Li, C. Ye, M. Xia, R. Yu, Z. Lang, J. Zhu, L. Zheng, Y. Wang, T. Zhai, Y. Zhao, S. Wei, L. Li, D. Wang, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202212335.
- [12] L. Zhang, M. Cong, X. Ding, Y. Jin, F. Xu, Y. Wang, L. Chen, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10888–10893.
- [13] P. Xia, X. Pan, S. Jiang, J. Yu, B. He, P. M. Ismail, W. Bai, J. Yang, L. Yang, H. Zhang, M. Cheng, H. Li, Q. Zhang, C. Xiao, Y. Xie, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2200563.
- [14] H. He, H. Li, Q. Zhu, C. Li, Z. Zhang, M. Du, *Appl. Catal. B* **2022**, *316*, 121673.
- [15] W. Li, Y. Ye, M. Jin, S. Zhang, C. Lin, C. Sun, Y. Zhang, G. Wang, C. Liang, H. Zhang, *Chem. Eng. J.* **2023**, *452*, 139494.
- [16] G. J. Chao, L. S. Zhang, J. Tian, W. Fan, T. X. Liu, *Compos. Commun.* **2021**, *25*, 100703.
- [17] X. Lin, L. Li, X. Chang, C. Pei, Z.-J. Zhao, J. Gong, *Sci. China Mater.* **2021**, *64*, 1173–1181.
- [18] F. Lai, N. Chen, X. Ye, G. He, W. Zong, K. B. Holt, B. Pan, I. P. Parkin, T. Liu, R. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1907376.
- [19] F. Lai, J. Huang, X. Liao, W. Zong, L. Ge, F. Gan, Y. Fang, Y. Miao, J. Hofkens, T. Liu, L. Dai, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2201853.
- [20] H. Iriawan, S. Z. Andersen, X. Zhang, B. M. Comer, J. Barrio, P. Chen, A. J. Medford, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, Y. Shao-Horn, *Nat. Rev. Methods Primers* **2021**, *1*, 56.
- [21] A. Banerjee, B. D. Yuhas, E. A. Margulies, Y. Zhang, Y. Shim, M. R. Wasielewski, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2030–2034.
- [22] Y. Chen, H. Liu, N. Ha, S. Licht, S. Gu, W. Li, *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 1055–1061.
- [23] Y. T. Liu, D. Li, J. Yu, B. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16439–16444.
- [24] L. Tang, J. Dai, Y. Liu, Z. Li, T. Yi, L. Cai, J. Yu, B. Ding, *Compos. Commun.* **2021**, *23*, 100551.
- [25] T. Zhang, W. Zong, Y. Ouyang, Y. Wu, Y. E. Miao, T. Liu, *Adv. Fiber Mater.* **2021**, *3*, 229–238.
- [26] X. Yu, P. Hjuan, Z. Wei, L. Huang, Z. Gu, S. Peng, J. Ma, G. Zheng, *Joule* **2018**, *2*, 1610–1622.
- [27] J. Zhu, L. Xia, R. Yu, R. Lu, J. Li, R. He, Y. Wu, W. Zhang, X. Hong, W. Chen, Y. Zhao, L. Zhou, L. Mai, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 15529–15538.
- [28] W. Zong, H. Guo, Y. Ouyang, L. Mo, C. Zhou, G. Chao, J. Hofkens, Y. Xu, W. Wang, Y. E. Miao, Y.-E. Miao, G. He, I. P. Parkin, F. Lai, T. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2110016.
- [29] X. Liu, Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9664–9672.
- [30] C. Tang, S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3166–3180.
- [31] R. Battino, T. R. Rettich, T. Tominaga, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 563–600.
- [32] J. Li, G. Chen, Y. Zhu, Z. Liang, A. Pei, C.-L. Wu, H. Wang, H. R. Lee, K. Liu, S. Chu, Y. Cui, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 592–600.
- [33] S. S. Liu, T. Qian, M. F. Wang, H. Q. Ji, X. W. Shen, C. Wang, C. L. Yan, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 322–331.
- [34] J. Zheng, Y. Lyu, M. Qiao, R. Wang, Y. Zhou, H. Li, C. Chen, Y. Li, H. Zhou, S. P. Jiang, S. Wang, *Chem* **2019**, *5*, 617–633.
- [35] M. Tan, S. Tian, T. Zhang, K. Wang, L. Xiao, J. Liang, Q. Ma, G. Yang, N. Tsubaki, Y. Tan, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 4633–4643.
- [36] F. Lai, W. Zong, G. He, Y. Xu, H. Huang, B. Weng, D. Rao, J. A. Martens, J. Hofkens, I. P. Parkin, T. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13320–13327.
- [37] A. Li, Q. Cao, G. Zhou, B. V. K. J. Schmidt, W. Zhu, X. Yuan, H. Huo, J. Gong, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14549–14555.
- [38] M. Liu, S. Wang, L. Jiang, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17036.
- [39] D. Neumann, D. Woermann, *SpringerPlus* **2013**, *2*, 694.
- [40] B. V. Hokmabad, S. Ghaemi, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 41448.
- [41] Z. Tang, P. Wang, B. Xu, L. Meng, L. Jiang, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 10950–10957.
- [42] H. Guo, M. Zheng, X. Ma, R. Cao, K. Liu, W. Yang, S. Jian, S. Jiang, G. Duan, *Compos. Commun.* **2022**, *31*, 101130.
- [43] X. Liang, J. Xiao, W. Weng, W. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2120–2124.
- [44] Y. Xing, Z. Yao, W. Li, W. Wu, X. Lu, J. Tian, Z. Li, H. Hu, M. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8889–8895.
- [45] H. Simon, G. Cibin, I. Freestone, E. Schofield, *J. Phys. Condens. Matter* **2021**, *33*, 344002.
- [46] W.-J. Jiang, L. Gu, L. Li, Y. Zhang, X. Zhang, L.-J. Zhang, J.-Q. Wang, J.-S. Hu, Z. Wei, L.-J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3570–3578.
- [47] T. Zhou, H. Shan, H. Yu, C. Zhong, J. Ge, N. Zhang, W. Chu, W. Yan, Q. Xu, H. Wu, C. Wu, Y. Xie, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2003251.
- [48] N. Han, K. R. Yang, Z. Lu, Y. Li, W. Xu, T. Gao, Z. Cai, Y. Zhang, V. S. Batista, W. Liu, X. Sun, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 924.
- [49] X. Shan, J. Liu, H. Mu, Y. Xiao, B. Mei, W. Liu, G. Lin, Z. Jiang, L. Wen, L. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1659–1665.
- [50] M. Kuang, Y. Wang, W. Fang, H. T. Tan, M. X. Chen, J. D. Yao, C. T. Liu, J. W. Xu, K. Zhou, Q. Y. Yan, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2002189.

Manuskript erhalten: 8. Dezember 2022

Akzeptierte Fassung online: 20. April 2023

Endgültige Fassung online: 24. Mai 2023