



电催化一氧化氮合成氨的机理及研究进展

孙亚蕾, 魏巍*, 戴瑛*

山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100

* 联系人, E-mail: weiw@sdu.edu.cn; daiy60@sdu.edu.cn

2024-11-04 收稿, 2024-12-29 修回, 2025-02-24 接受, 2025-02-27 网络版发表

国家自然科学基金(52272223, 12074217)资助

摘要 氨(NH_3)是一种重要的工业原料. 传统的Haber-Bosch制氨工艺是能源密集型的, 且释放大量的二氧化碳(CO_2)造成严重污染. 以一氧化氮(NO)为前驱体的电催化合成氨方法是在环境条件下可操作的, 并且能够同时实现大气污染物 NO 的去除和利用, 因此被认为是一种可持续、清洁和环保的新能源技术. 本文综述了电催化 NO 还原反应(NORR)生成 NH_3 的机理, 重点介绍了单原子配位, 表、界面和缺陷工程对电催化过程的影响及对电催化活性的优化和调控, 总结了NORR催化还原体系的最新进展, 最后讨论了NORR合成 NH_3 的研究前景和面临的挑战.

关键词 一氧化氮还原反应, 电催化合成 NH_3 , 反应机理, 调控策略

氨(NH_3)在全球经济和生态系统中具有举足轻重的地位^[1,2]. 作为一种重要的化学化工原料, NH_3 被广泛用于肥料生产, 直接影响农业生产力和粮食安全. 此外, NH_3 还在工业中用作制冷剂、燃料和多种化学合成品的的基础原料, 能够生产塑料、纤维和药物. 其独特的化学性质使得 NH_3 在清洁能源的转型中扮演着关键角色. 例如, NH_3 可以作为氢气(H_2)的载体和燃料, 促进可再生能源的发展. 同时, 我们应注意到 NH_3 的合成与使用过程也面临着挑战, 目前工业规模的 NH_3 生产主要依靠传统的Haber-Bosch法^[3,4], 该工艺要求高温(400~500℃)、高压(10~30 MPa)等苛刻条件, 会消耗大量的化石燃料, 释放大量的温室气体, 并且氮源的循环利用效率仅为50%左右. NH_3 在人类社会进步和经济发展中发挥着不可或缺的作用, 开发更为高效和可持续的合成技术显得尤为重要. 近年来, 电催化合成 NH_3 技术因其环保、温和和可持续的特性, 展现出巨大的潜力, 并受到广泛关注. 其中, 电催化 N_2 还原反应(nitrogen reduction reaction, NRR)生成 NH_3 成为该领域主要的研究课题之一, 具有巨大的应用前景^[5]. 该反应以气态 N_2

和水中的质子为原料, 可在环境条件下生成 NH_3 ^[6,7]. 然而, 尽管多种过渡金属、非过渡金属和无金属材料已被陆续证实可作为NRR电催化剂, 但目前得到的产率仍远低于工业合成标准($9.3 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[8]. 这主要是由于惰性 N_2 分子具较高的键离能和低的极性, $\text{N} \equiv \text{N}$ 键的断裂需要大量能量(941 kJ mol^{-1}). 而且, N_2 在水中的溶解度极低, 限制了反应物与催化剂的接触面积, 进一步降低了电催化NRR合成 NH_3 的效率. 此外, NRR电位范围内(0.148 V, 可逆氢电极)的竞争性析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)是实现合成 NH_3 高法拉第效率的另一个限制因素^[9,10]. 所以, 从这个意义上讲, 寻找一种新的氮源替代 N_2 是实现高效电催化合成 NH_3 的新的、有效的策略.

首先, 与 N_2 分子相比(活化能和溶解度分别为 941 kJ mol^{-1} 和 $6.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$), NO 分子具有更低的活化能(607 kJ mol^{-1}), 以及更高的溶解度($1.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$), 并且孤对电子的电子结构及其较低的 $2p$ 轨道能量使其具有明显的极性. 这些都使其易于发生电化学反应. 同时, NO 分子具有正的电子

引用格式: 孙亚蕾, 魏巍, 戴瑛. 电催化一氧化氮合成氨的机理及研究进展. 科学通报, 2025, 70: 5826–5840

Sun Y, Wei W, Dai Y. Mechanism of electrocatalytic nitric oxide reduction reaction for the synthesis of ammonia and recent progress (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 5826–5840, doi: [10.1360/TB-2024-1179](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1179)

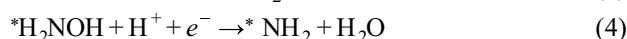
亲和势(0.024 eV)和较低的电离电位(9.2 eV), 使其更容易进行氧化还原反应^[11,12]. 此外, NO还原为NH₃的标准电位在可逆氢电极下约为0.71 V, 这有利于获得高的NH₃产率和高法拉第效率^[13]. 总的来说, 电催化NO还原反应(nitric oxide reduction reaction, NORR)相比于NRR在合成NH₃方面表现出更大可行性和生态友好的特征, 在动力学和热力学方面均表现出更好的性质. 更为重要的是, NO作为主要的大气污染物之一, 其过量排放会导致一系列的环境问题, 严重威胁人类健康^[14,15]. 现阶段, 工业上采用NH₃选择性催化还原法(selective catalytic reduction, SCR)将NO转化为无害的N₂^[16]. 然而, 过高的能源需求和宝贵的还原剂消耗使得该过程并不经济, 也不符合环保要求. 当高效的电催化剂应用于NORR时, 电化学NO还原有望在温和条件下去除NO并同时产生高附加值的NH₃. 这一技术既避免了NRR过程中的难点, 又有效去除了NO这一污染物, 实现了废弃物资源化利用. 该技术的实际实施在很大程度上取决于高效电催化剂的发展, 良好的电催化剂可以在低过电位下实现NORR合成NH₃, 并具有高反应速率和高选择性. 因此, 旨在寻找和指导制备具有优异催化性能的设计策略受到了研究者的高度关注. 最近, 许多关于电催化体系结构设计和催化活性调控措施的研究已经被报道^[17-23], 其中主要包括了单原子催化(single-atom catalysts, SACs), 表、界面调控, 缺陷工程等. 在本文中, 阐述了电催化NORR合成NH₃的反应机理, 总结了NORR催化还原体系的最新实验和理论进展, 给出了相关计算结果, 最后讨论了NORR合成NH₃研究领域的挑战与前景. 希望对NORR及相关电催化还原硝酸盐和亚硝酸盐的研究有所启发.

1 电催化NORR合成NH₃反应机理

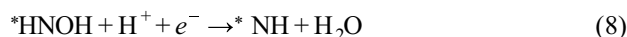
电催化还原NO制NH₃是一个复杂的、多步骤的电子和质子转移过程. 因此, 正确理解其反应机理对于指导催化剂的设计和合成至关重要. 目前, 电催化NORR合成NH₃主要有两种机制, 即解离机制(dissociative pathway)和缔合机制(associative pathway)^[24]. 两种机制都涉及两种加氢方式, 包括Tafel型和Heyrovsky型. Tafel型加氢是指溶液中的质子首先吸附到催化剂表面形成吸附状态的氢(*H), 然后参与到中间产物的加氢过程中, 而Heyrovsky型加氢是指吸附的NO和中间吸附物通过电解液中的氢离子直接质子化. 在解离机制中, NO在催化剂表面吸附后N—O键断裂形成吸附状态的

氮(*N)和吸附状态的氧(*O), 随后*N依次氢化生成NH₃. 在缔合机制中, NO在吸附时N—O键不会断裂, 之后吸附的*NO通过氢化形成中间产物H_xNOH_y, 并最终脱附生成NH₃. 在这种机制中, NO有三种不同的吸附方式: N端吸附、O端吸附和NO端吸附. 由于加氢顺序不同, N/O端吸附路径可进一步分为交替(alternating)和远端(distal)过程. 具体反应过程如下.

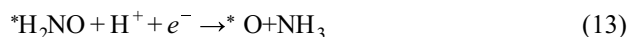
Alternating-N过程:



Alternating-O过程:



Distal-N过程:



Distal-O过程:



在Distal-N/O过程中, NO中的N/O原子持续加氢直至形成NH₃/H₂O, 然后另一个原子重复加氢过程. 对于Alternating-N/O路径, N/O原子交替加氢, 最终分别生成H₂O和NH₃. 值得注意的是, 除NH₃外, NORR过程还可以在NO高覆盖率下吸附形成NO二聚体(*N₂O₂), 然后分别通过2e⁻途径和4e⁻途径产生N₂O和N₂^[25]. 图1则是上述反应的示意图.

在上述过程中, 催化剂的精确选择是高效产氨的关键, 即NORR催化剂应具有较高的NH₃产率和法拉第效率, 良好的选择性和长期的稳定性. 目前对电催化

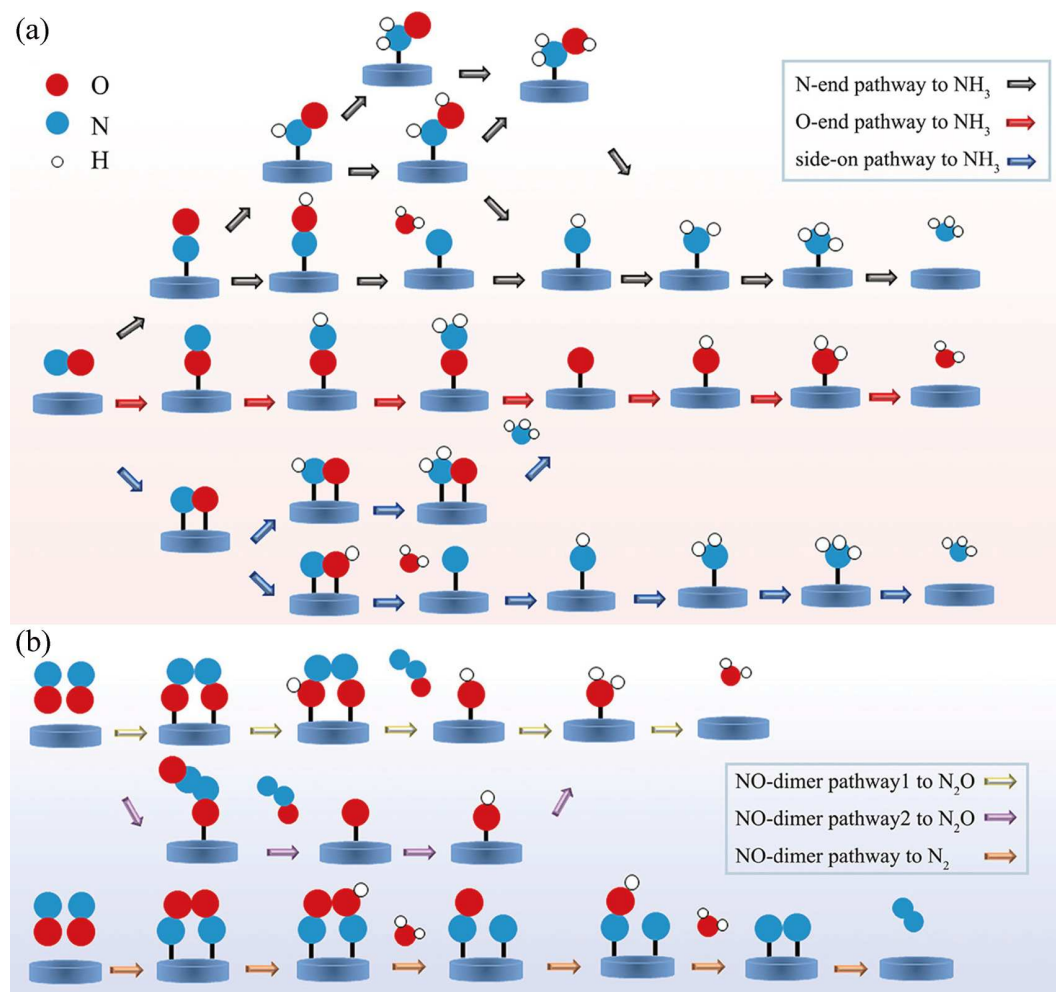


图1 电催化NORR合成 NH_3 (a)和 $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ (b)途径示意图^[25]. Reproduced from Ref. [25] with permission from the American Chemical Society
 Figure 1 Schematic illustration of the pathways for NORR toward (a) NH_3 and (b) $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ synthesis^[25]. Reproduced from Ref. [25] with permission from the American Chemical Society

NORR合成 NH_3 的研究有很大一部分是基于理论计算,而基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的计算是设计和选择有效的NORR催化剂的有力工具^[26].例如,可以考察催化剂表面NO分子的吸附和活化性质、态密度、反应途径、限制电压等,从而表征所选材料用于电催化NORR合成 NH_3 的潜力.基于大量的计算结果,*NO和*N中间体的吸附能经常用被用作描述符来关联各种金属的NORR活性^[26-28].另外,在对过渡金属化合物的研究中,NO的 p 轨道与金属 d 轨道之间的电荷转移规律通常符合“接受-给予”机制^[26],在此机制中,电子从金属原子的 d 轨道转移到NO的 π^* 轨道,形成 $d-\pi^*$ 杂化轨道.与此同时,通过将孤对电子从NO的 σ 轨道转移到金属原子的 d 轨道,形成 $d-\sigma$ 杂化轨道,NO分子 $2p$ 轨道的电子在被消耗的同时接受来自金属 d 轨道

的电子.而 $p-d$ 轨道的重叠程度是表征NO吸附和活化程度的主要标准之一,代表了NO与金属的杂化程度,这与两者的成键强度密不可分,通常可用于NORR的活性描述符.对于选择性的分析,主要是避免竞争性的HER对于NORR的影响.在这方面,通常要求*NO的吸附自由能小于*H的吸附自由能,并且要求NORR限制步骤的能垒小于HER的限制电位^[28].由以上讨论可知,相较于实验,通过计算来设计、筛选和表征电催化材料具有一定的优势.

2 电催化NORR合成 NH_3 的研究进展

大量的不同类型的单相和复合材料已被开发来以研究它们用于NORR的电催化性能,其中也包括了多种二维材料. NORR过程涉及的元素以单质,合金,单原

子, 金属氧化物、硫化物、磷化物, MOFs, MXenes, MBenes等多种形式存在, 同时多种非金属材料也可作为催化剂或锚定材料^[29]. 对于开发具有优异性能的电催化材料而言, 合理地考虑相关物理、化学性质的设计策略是极为重要的. 最近, 诸多关于电催化体系结构设计和活性调控措施的研究成果被报道, 特别是单原子配位环境, 表、界面工程, 以及掺杂和缺陷等设计和调控策略. 表1总结了实验中已经研究的具有良好NORR性能的催化材料体系及相关实验数据. 以上三种调控设计策略在促进电催化NORR性能方面发挥着重要的作用. 本节将就此做简要介绍, 并评述电催化NORR合成NH₃相关实验、理论和计算进展.

2.1 单原子配位环境

传统的块状贵金属催化材料存在利用率低、成本高等限制, 阻碍了工业规模应用. 近年来, 新兴的SACs为解决上述问题提供了有效途径. 在宿主材料上修饰孤立的金属原子可以提高贵金属原子的利用率, 调控金属的电子结构, 从而获得优异的催化活性. SACs的性质很大程度上依赖于金属活性中心周围的配位环境, 因此单原子配位调制对于寻找高效的SACs来说尤为重要. 作为催化研究领域的一个前沿课题, SACs的电催

化NORR合成NH₃性能得到了广泛的研究^[30,45~51].

Niu等人^[26]通过第一性原理计算系统研究了一系列过渡金属单原子修饰的g-C₂N的电催化NORR的活性和选择性. 并且从计算角度提出了一种NORR的筛选标准, 确定了锚定在g-C₂N的Ti、V和Zr具有较高的NORR活性, 限制电位分别为-0.35、-0.29和-0.33 V (文章中未作标注的电势均为标准氢电极下的电势, 下同), 筛选标准和计算结果如图2所示. 最终, 在考虑能否抑制副产物(N₂O、N₂和H₂)生成的情况下, 确立Zr/g-C₂N可作为电催化NORR合成NH₃的潜在催化材料体系, 其活性可与贵金属Pt基催化剂(0.25 V)相当. 除上述的g-C₂N外, 还有多种完全非金属碳氮化合物材料被用作固定金属单原子的衬底, 如g-CN^[18]、g-C₃N^[47]、g-C₃N₄^[48]以及研究最为广泛的N₄掺杂的石墨烯衬底^[45,49]和酞菁^[50]等, 此外也包括了硼磷化合物^[51]. 这些材料为过渡金属单原子的固定提供了丰富的结合位点, 可有效避免金属团簇的形成. 金属氧化物和硫化物作为催化剂或金属单原子的衬底也被广泛研究^[19,20,34,35]. 例如, Chen等人^[34]设计并制备了含有W₁-O₅基序的MoO_{3-x}非晶纳米片(W₁/MoO_{3-x}), 其中单原子W被确定为催化活性位点. 研究结果表明W₁-O₅基序具有双重功能, 一方面能促进NO分子的活化和质子化并加快H₂O

表1 不同NORR电催化材料体系的性能总结

Table 1 Summary of NORR performance of different electrocatalysts

催化体系	电解液	NH ₃ 产率	FE(%)	电压(V vs. RHE)	文献
Ce/NHCS	0.05 mol L ⁻¹ HCl + 0.5 mmol L ⁻¹ Fe (II)SB	1023 μg h ⁻¹ mg ⁻¹	91	-0.7	[30]
Cu/MoS ₂	0.5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	337.5 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	90.6	-0.6	[31]
Fe/MoS _{2-x}	0.5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	288.2 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	82.5	-0.6	[32]
Bi@C	0.1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ + 0.5 mmol L ⁻¹ Fe(II)EDTA	1164.8 μg h ⁻¹ mg ⁻¹	93	-0.5	[33]
W/MoO _{3-x}	0.5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	~250 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	91.2	-0.4	[34]
Sb/α-MoO ₃	0.5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	273.5 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	91.7	-0.6	[35]
Cu/P-TiO ₂	0.1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄	3520.80 μg h ⁻¹ mg ⁻¹	86.49	-0.3	[36]
In/α-MoO ₃	0.5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	242.6 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	92.8	-0.6	[37]
Fe@P nanorod	0.2 mol L ⁻¹ PBS	85.62 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	88.49	-0.014	[38]
MnO _{2-x}	0.2 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	99.04 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	82.8	-0.7	[39]
SnS _{2-x}	0.5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	78.6 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	90.3	-0.7	[40]
FeOCl-VCl	0.1 mol L ⁻¹ HCl	455.4 μg h ⁻¹ cm ⁻²	91.1	-0.5	[23]
Bi NDs	0.1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	7797.4 pmol s ⁻¹ cm ⁻²	89.2	-0.5	[41]
MoS ₂ /GF	0.1 mol L ⁻¹ HCl + 0.5 mmol L ⁻¹ Fe(II)SB	99.6 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	76.6	-0.7	[42]
Cu foam	0.25 mol L ⁻¹ Li ₂ SO ₄	517.1 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	93.5	-0.9	[43]
Ag	EFeMC(PBS)	0.28 mol h ⁻¹ m ⁻²	~100	-0.165	[44]

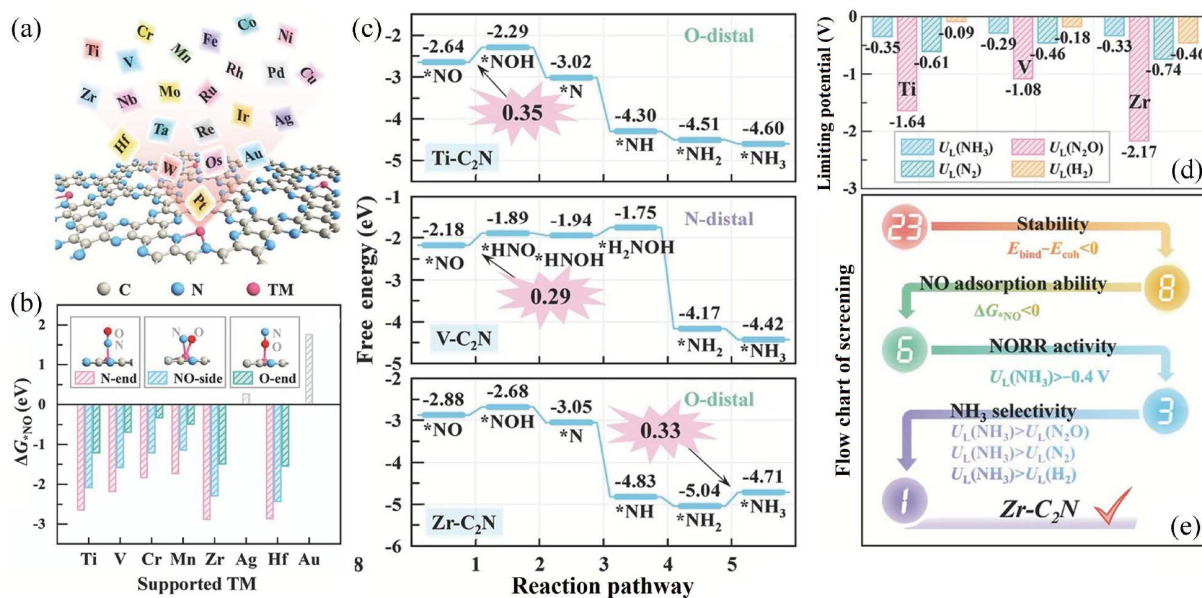


图2 TM-C₂N体系用于电催化NORR合成NH₃的筛选^[26]。(a) 过渡金属(transition metal, TM)原子负载的g-C₂N(TM-C₂N)结构和考虑的TM原子;(b) NO分子在TM-C₂N上分别以N端、O端和NO端吸附时的吸附自由能(ΔG_{*NO});(c) Ti-C₂N、V-C₂N和Zr-C₂N上最有利NORR途径的自由能图,外加的电势为零;(d) NH₃、N₂O、N₂和H₂在Ti-C₂N、V-C₂N和Zr-C₂N上的限制势;(e) 筛选有潜力的TM-C₂N体系可将NO电催化还原成NH₃的流程图。Reproduced from Ref. [26] with permission from the John Wiley and Sons

Figure 2 Screening of TM-C₂N systems for electrocatalytic NORR towards the formation of NH₃^[26]. (a) Structure of TM-C₂N and the considered transition metal (TM) atoms; (b) the adsorption energy of NO (ΔG_{*NO}) on TM-C₂N via N-end, O-end and NO-side adsorption patterns; (c) NORR free energy diagrams via the most favorable pathway for Ti-C₂N, V-C₂N and Zr-C₂N, the applied potential is zero; (d) comparison of the limiting potentials of NH₃, N₂O, N₂ and H₂ formation on Ti-C₂N, V-C₂N and Zr-C₂N; (e) flow chart of the screening of promising TM-C₂N systems for efficient NO-to-NH₃ conversion. Reproduced from Ref. [26] with permission from the John Wiley and Sons

解离, 同时又能抑制*H的二聚化以增加*H的供应。并且, 他们提出了一种新的W₁/MoO_{3-x}的自串联NORR机制。具体来说, 在NORR过程中, 部分W₁-O₅基序激活NO形成中间体, 而其余W₁-O₅基序解离H₂O并提供*H用于中间体质子化, 大大加快了电催化NORR合成NH₃过程。另外, Chen等人^[35]所在课题组还设计了Sb₁/α-MoO₃体系。Sb单原子作为高效的NORR催化剂在-0.6 V时的NH₃产率最高为273.5 μmol h⁻¹ cm⁻², 法拉第效率最大值为91.7%, 这超过了大多数报道的NORR合成NH₃催化剂的性能参数。由此可知, 不同的金属单原子沉积在相同的衬底材料上, 其催化活性往往是有差异的。

另一方面, 对确定的金属单原子而言, 调控配位环境使其与金属活性中心产生协同效应, 以优化金属活性中心的电子性质来优化其催化活性, 也是一种非常有效的调控方式。在最近的研究中, 我们发现引入非金属P/S元素可以对锚定在g-CN结构上的金属原子的催化活性进行有效调控^[17]。P/S元素轨道的空间限制阻碍了对NO分子的吸附, 进而可以调节相邻过渡金属原子

的电子性质, 从而增强“给予-反给”机制。这种机制可以理解“调制-给予-反给”机制, 即P/S原子的半占据 sp^3 杂化轨道可以捕获过渡金属原子 d 轨道的电子, 实现微妙的电子调制。NORR中电子的“给予”和“反给”过程会受到这种调制的影响, 因而在改善催化活性方面具有很大的潜力。基于此机制, 我们设计了P/S-transition metal/g-CN结构作为潜在的电催化NORR合成NH₃的催化剂, 并筛选出了具有高NORR活性的催化体系: P-Cu/g-CN、S-Ni/g-CN和S-Cu/g-CN。在考虑副反应产物为H₂、N₂和N₂O的情况下, 对三种催化剂的选择性进行了评估, P-Cu/g-CN和S-Ni/g-CN作为具有高催化活性和高选择性的NORR合成NH₃电催化材料脱颖而出。在最新的研究中, Li等人^[18]采用恒电势计算方法系统地研究了石墨基Fe-SACs的电催化NORR活性。通过改变Fe单原子的局部配位环境, 他们设计并构建了26个体系。由于配位环境的改变, 单个Fe原子的电催化NORR活性得到有效的增强。需要指出的是, Fe-SACs中的金属 d 带中心被确定为描述NORR催化活性的有效描述符, 这主要是由于配位环境的调整在一定程度上

调节了中心原子的电子结构,而 d 带中心作为影响催化效率的主要因素之一也以此有规律地随之改变。结果显示金属 d 带中心与限制电位有着明显的线性关系,因此与催化剂的活性也有直接关系。该工作为开发高效NORR电催化剂的实验探索提供了指导。

另外,我们研究了节线半金属 Cu_2Si 单层作为高效NORR电催化剂的理论可行性^[27]。如图3所示, Cu_2Si 单层的能带结构和投影态密度(projected density of states, PDOS)显示有电子态在费米能级附近分布,确保了其高电导率和高载流子迁移率,这是作为高效催化剂的必要条件之一。我们发现,在Si位点上由于适当的NO吸附强度, NH_3 自发形成,因而具有优异的NORR活性。相较于Si(111)表面和Cu(111)表面, Cu_2Si 单层的电催化NORR性能更好,这表明配位环境对单原子位点Si或Cu的电催化特征有着很重要的调节功能。NO与Si之间的相互作用与我们前面提到的NO与过渡金属的相互作用相似,即都符合“接受-给予”机制,这也就解释了为什么NO分子可以被 Cu_2Si 单层内的Si原子有效激活。最后,考虑副产物情况, Cu_2Si 单层被确定是一种具有高活性和高选择性的潜在电催化NORR候选材料。我们的研

究结果不仅确定了一种高效的NORR合成 NH_3 电催化材料,而且为开发基于量子拓扑材料的高效电催化体系开辟了新的途径。这里需要强调的是,在金属结构中引入 p -block元素如Si等可以有效调控表面电子结构以及相应的电催化活性。综上可知,SACs具有高原子利用率和优异的催化性能,找出最佳的金属-配体组合并指出局部电子结构和电催化活性之间的关系将有利于开发高效的单原子电催化材料体系。然而,它们在工业生产中面临着制备困难,尤其是如何高效稳定地分散金属原子,以及高温下易发生的烧结、失活等问题。此外,SACs对载体的依赖性强,载体的选择和优化至关重要。

2.2 表、界面工程

催化剂的性能与其暴露面有很大关系,这是因为反应物和中间体的吸附能是依赖于晶面的。因此,可以通过适当地控制晶面取向来实现高效的电催化NORR合成 NH_3 。金属在多种反应中被研究^[40,52,53],特别是Pd、Ag、Pt和Au等四种贵金属^[54,55]。早在2001年,Koper等人^[56]研究了不同金属的电催化NORR的途径和活性,包

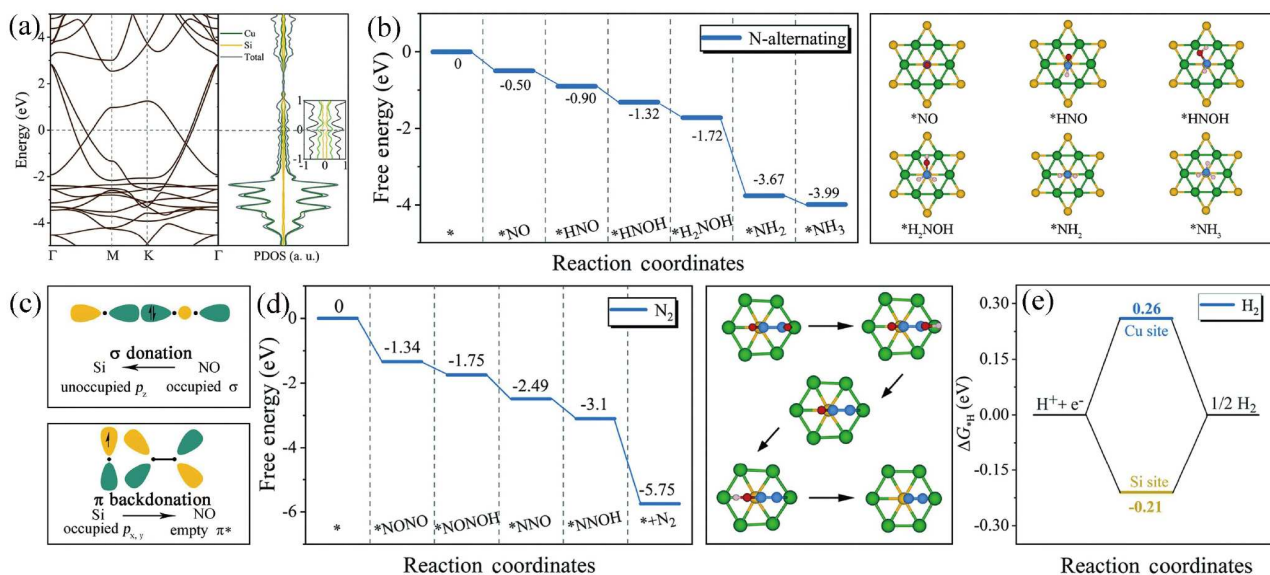


图 3 Cu_2Si 单层的电子结构和电催化NORR合成 NH_3 的活性^[27]。(a) Cu_2Si 单层的自旋极化能带结构和投影态密度(projected density of states, PDOS), 费米能级设为零; (b) 在Si位点电催化NORR合成 NH_3 的自由能图和中间体; (c) NO分子与Si原子相互作用示意图; (d) Cu_2Si 单层上NORR生成 N_2 的自由能图以及相应的中间体; (e) Cu_2Si 单层可能吸附位点上的HER自由能变化。Reproduced from Ref. [27] with permission from the Royal Society of Chemistry

Figure 3 Electronic structure and electrocatalytic activity of Cu_2Si monolayer for NORR toward NH_3 ^[27]. (a) Spin-polarized band structure and projected density of states (PDOS) of Cu_2Si monolayer, the Fermi level is set to zero; (b) free energy diagram and optimized intermediates for NORR toward NH_3 on the Si site; (c) schematic of the interaction between NO molecule and Si atom; (d) free energy diagram for N_2 formation on Cu_2Si monolayer and the corresponding optimized intermediates; (e) free energy change for HER on possible adsorption sites on Cu_2Si monolayer. Reproduced from Ref. [27] with permission from the Royal Society of Chemistry

括Ru、Rh、Ir、Pd、Pt和Au等。此外, Rosca等人^[57]也考察了贵金属Pt的(100)、(110)和(111)表面的电催化NORR合成NH₃的性能。此后, Clayborne等人^[58]在理论上研究了Pt(111)晶面上的NORR机理, 认为在低覆盖率下NO首先被还原为NOH, 随后通过水辅助表面结合物质的氢化作用进一步生成NH₃。基于DFT和kMC模拟方法, Chun等人^[59]报道了NO在Pt(100)上发生电还原反应的可能途径。虽然贵金属具有高效的催化性质, 但由于其稀缺性不能大范围投入使用。因此, 还需更深入发掘廉价、高效的NORR催化剂。

Long等人^[43]通过计算模拟方法, 研究了一系列过渡金属作为NORR电催化剂时的可行性, 而Cu(111)表面因其出色的催化活性被认为是电催化NORR合成NH₃最活跃的过渡金属催化体系, 结果如图4所示。具体来说, 通过对比过渡态势垒发现, 相比于H₂、N₂O和N₂, NH₃是Cu(111)表面上最易于产生的产物。为了解释Cu(111)表面的高NH₃选择性, 计算了投影态密度(projected density of states, PDOS)和电子局域函数(electron localization function, ELF), 可以看出在H₂O-H⁺键断裂之前, H⁺与吸附物NO形成了新的H-O或H-N键, 稳定了过渡态。而对于质子吸附反应, 在H⁺接近表面之前, H₂O-H⁺键已经断裂。因此, 过渡态没有完全稳定, 动力学势垒相对较高。和理论计算的结果一致, 实验也证实了Cu表现出的优异NORR活性与选择性。在0.9 V电压下(可逆氢电极), Cu泡沫电极的合成NH₃产率达到了517.1 mmol cm⁻² h⁻¹, 法拉第效率达到了93.5%, 并且在运行100 h时仍保持稳定的电催化性能。Wan等人^[60]将中间产物的吸附能用作描述符得出了*N的吸附能(ΔG_{*N})与限制电位的标度关系。在*N的强结合侧, *NH₂→*NH是限制步骤; 在*N的弱结合侧, *NO的质子化成为限制步骤。由催化活性火山图可知, Cu处于火山口附近, 具有适度的*N吸附强度, 倾向于氢化生成*NOH。随后, *NOH进一步加氢生成*NH, *NH继续质子化生成NH₃。可知, 在研究的所有金属中, Cu被认为是生成NH₃最活跃的催化材料。但由于Cu(111)仍然不在催化活性火山图的顶部, 意味着可以通过其他手段调节*N的吸附强度来进一步增强其催化活性。

近期, Xiao等人^[21]制备了具有选择性暴露(111)表面的二维Cu纳米片和具有(100)表面的Cu纳米立方结构, 通过测定NH₃产率和法拉第效率, 确定了不同晶面的电催化NORR性能。值得注意的是, Cu(111)表面的电催化NORR性能优于Cu(100)表面, 在0.59 V(可逆氢电

极)时, Cu(111)表面的NH₃产率几乎是Cu(100)表面的两倍。同时, Cu(111)表面也表现出高的法拉第效率。因此可以得出结论, 相比于其他金属表面, Cu(111)是电催化NO还原为NH₃的最优晶面, 其最为合适的NORR电位为0.59 V(可逆氢电极)。对Cu(111)表面的调制是进一步改善其电催化活性的有效方式之一^[61-63]。例如, Shi等人^[62]提出Ru调制的Cu(111)表面表现出更好的NORR电催化活性。特别地, 计算结果表明金属Ru的引入可使Cu原子的d带中心下移, 从而减弱对NO分子的吸附强度并降低第一个加氢步骤(限制步)的难度。此外, Chen等人^[63]提出p-d调制的Cu(111)表面也显示出增强的NORR催化活性和选择性, 更快的H自由基消耗速率以及高的NORR质子化能量。同样, Pd单原子的存在可以改变NO分子的吸附位点, 并伴有明显的电荷转移, 从而降低了第一步质子化的势垒。

Cu(111)表面作为最具潜力的NORR合成NH₃催化体系, 其理论性能并未达到最佳。由我们前文中对于Cu₂Si单层研究的结论可知, 引入其他元素如Si/Cu原子对催化材料表面结构和电子性质进行调制是进一步提高其催化活性的有效策略。基于以上两点, 近期我们提出可通过嵌入Si/Cu原子来调制Cu(111)/Si(111)表面的NORR活性, 即具有界面效应的两种超结构体系Cu₂Si/Cu(111)和Cu₂Si/Si(111)。计算结果证实它们可作为高稳定性、高活性和高选择性的电催化NORR合成NH₃潜在候选材料, 如图5所示^[22]。Cu₂Si/Cu(111)和Cu₂Si/Si(111)界面表现出优异的表面化学环境和局部物理性质, 成功消除了Cu(111)表面和Si(111)表面上分别为0.15和1.56 eV的热力学反应能垒。此外, 我们还发现界面效应可以改善层间电荷转移和调节Si-3p_z轨道能量, 因此抑制了竞争性的HER过程, 从而保证了高的NH₃选择性。除此之外, 我们建立了一个有效的氢吸附强度描述符, 证实了外来原子掺杂在提高电催化性能方面的有效性。该研究不仅确定了一类具有高活性和高选择性的稳定的NORR电催化剂, 而且强调了表面化学环境和局部物理性质在电催化效率中的关键作用。综上, 表面与界面调控通过精确设计催化剂表面结构或金属与载体的界面结构, 能够显著提高催化效率和选择性。暴露特定晶面或优化界面效应可以提高催化材料的活性, 但表面可能发生重构或污染, 影响长期稳定性和性能。

2.3 缺陷调控

在电催化体系设计的诸多考虑因素中, 缺陷起着

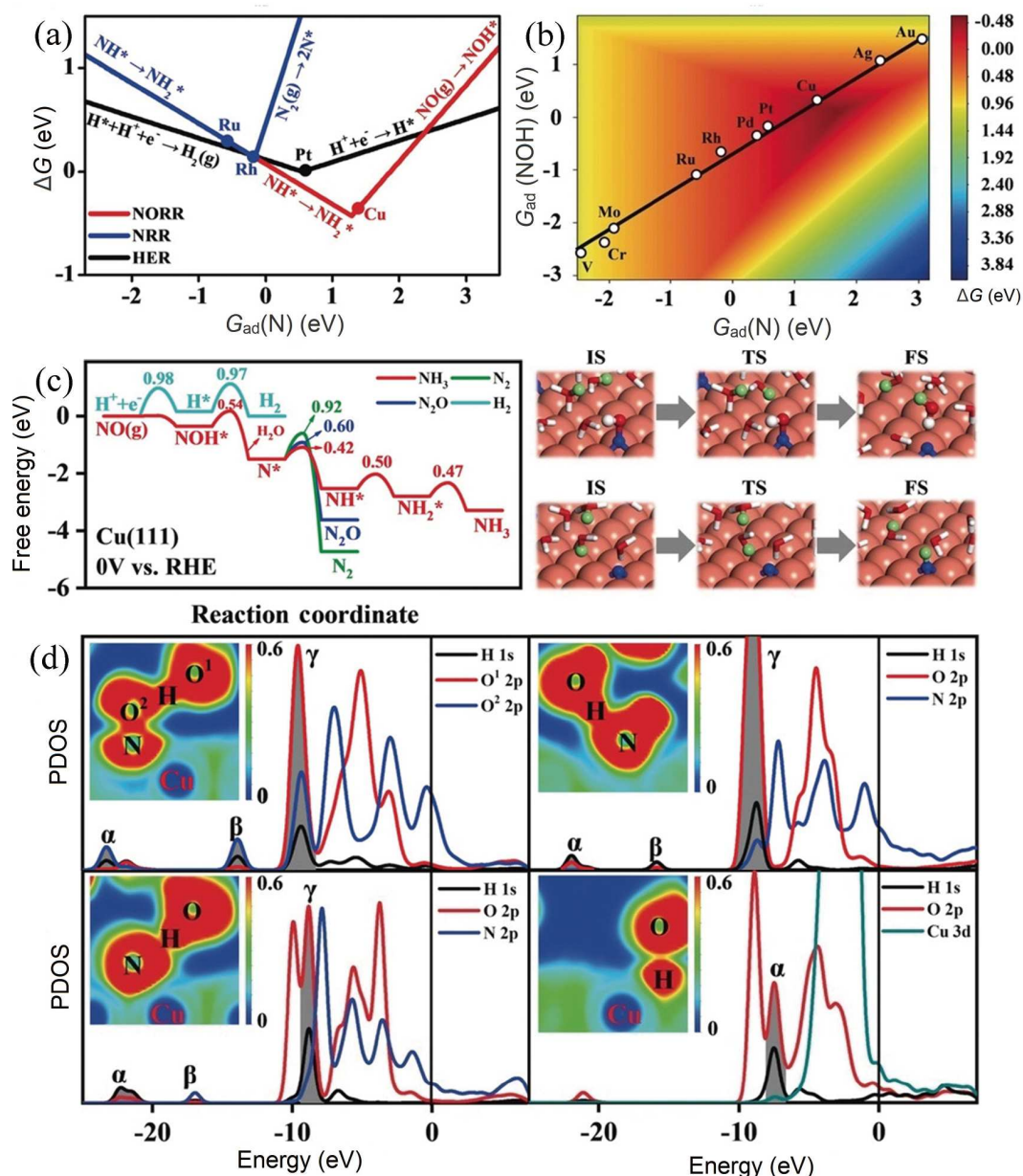


图 4 Cu(111)表面的电催化NORR合成 NH_3 过程和电子结构^[43]. (a) NORR、NRR和HER自由能的比较; (b) 0 V时(可逆氢电极)NORR合成 NH_3 的二维活性图; (c) 0 V时(可逆氢电极)Cu(111)表面上HER和产物分别为 NH_3 、 N_2O 和 N_2 的NORR过程的自由能图, 及 $\text{*NOH} \rightarrow \text{*N}$ 和 $\text{*N} \rightarrow \text{*NH}$ 反应过程中的过渡态; (d) 反应过程 $\text{NO} \rightarrow \text{*NOH}$, $\text{*NH} \rightarrow \text{*NH}_2$, $\text{*NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ 和质子吸附中过渡态的投影态密度(projected density of states, DOS)和电子局域函数(electron localization function, ELF). Reproduced from Ref. [43] with permission from the John Wiley and Sons

Figure 4 Electrocatalytic NORR process for NH_3 on Cu(111) and electronic properties^[43]. (a) Comparison of the ΔG -determining steps between NORR, NRR and HER; (b) a two-dimensional activity map for ammonia production. All the reaction free energies are shown at 0 V vs. reversible hydrogen electrode (RHE); (c) free energy diagrams for HER and NORR to NH_3 , N_2O and N_2 on Cu(111), and corresponding geometries of the IS, TS and FS for $\text{*NOH} \rightarrow \text{*N}$ and $\text{*N} \rightarrow \text{*NH}$ reactions; (d) projected density of states (PDOS) and electron localization function (ELF) for the transition states in reactions of $\text{NO} \rightarrow \text{*NOH}$, $\text{*NH} \rightarrow \text{*NH}_2$, $\text{*NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ and proton adsorption. Reproduced from Ref. [43] with permission from the John Wiley and Sons

尤为重要的作用, 尽管其固有的复杂性给相关研究带来了重大挑战^[64,65]. 这是由于缺陷对催化性能的调节

受材料的基本组成, 合成工艺的选择以及反应条件的设置等多种因素的影响. 缺陷通常是指材料中的结构

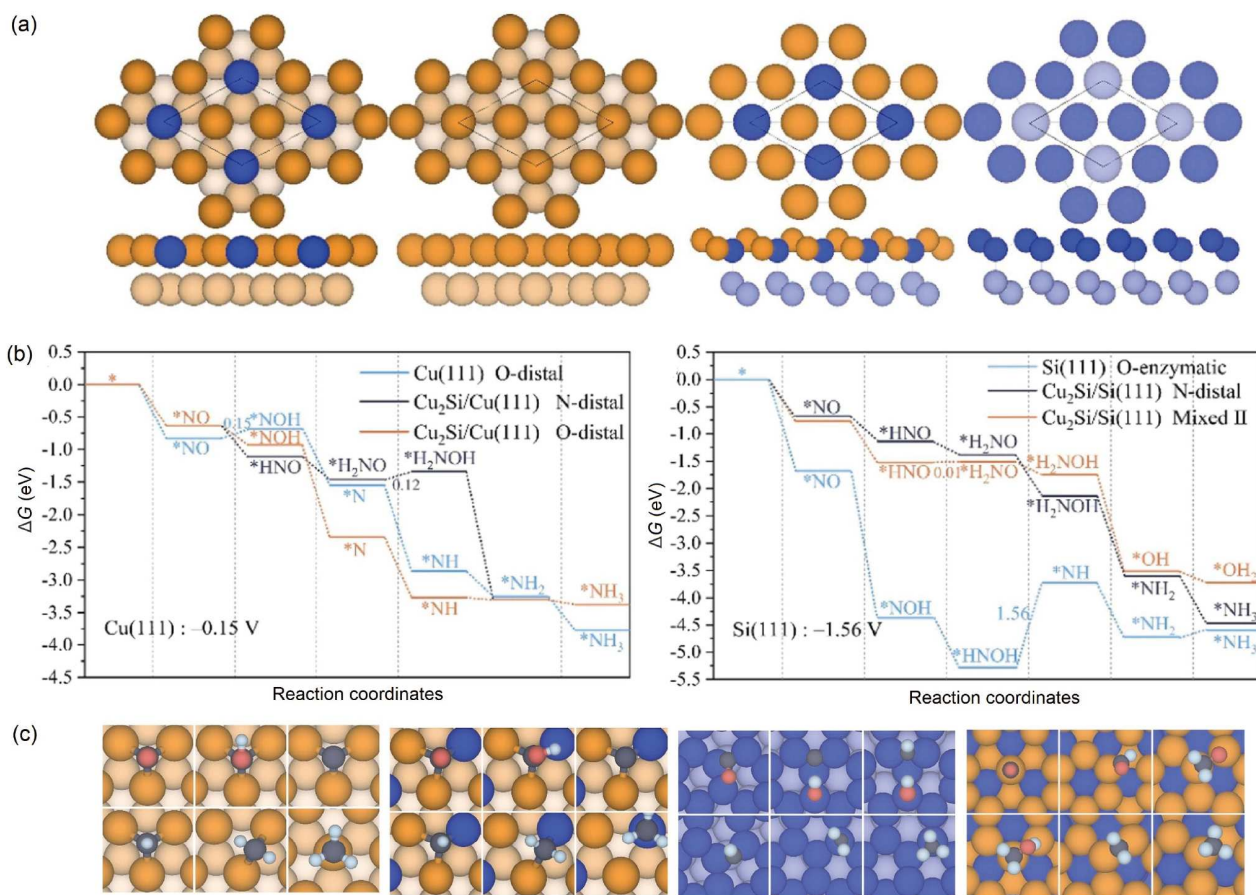


图 5 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Cu}(111)$ 和 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ 界面超结构上的电催化NORR合成 NH_3 [22]. (a) $\text{Cu}(111)$ 、 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Cu}(111)$ 、 $\text{Si}(111)$ 和 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ 结构俯视图 and 侧视图. 橙色和蓝色球分别代表Cu和Si原子. (b) $\text{Cu}(111)$ 、 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Cu}(111)$ 、 $\text{Si}(111)$ 和 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ 上电催化NORR合成 NH_3 的自由能图和(c)关键中间体的稳定吸附构型. Reproduced from Ref. [22] with permission from Elsevier

Figure 5 Electrocatalytic NORR forming NH_3 on superstructures of $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Cu}(111)$ and $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ [22]. (a) Top and side views of $\text{Cu}(111)$, $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Cu}(111)$, $\text{Si}(111)$ and $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$. Orange and blue balls represent Cu and Si atoms, respectively. (b) NORR free energy diagrams and (c) stable adsorption configurations of the key intermediates for $\text{Cu}(111)$, $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Cu}(111)$, $\text{Si}(111)$ and $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$. Reproduced from Ref. [22] with permission from Elsevier

缺陷或非理想状态, 包括空位、杂质、晶格畸变等形式, 它们会显著影响材料的电子结构、表面性质和催化活性. 具体来说, 缺陷可以改变材料的电子结构和活性位点配位环境, 从而影响反应物在其表面的吸附特征, 进而可以优化和提高电催化性能 [66–68].

在各种缺陷中, 空位和掺杂在NORR电催化材料的设计中引起了广泛的关注. 其中, 空位缺陷是指晶体结构中缺少一个或多个原子, 这是材料中最常见的缺陷类型之一, 往往对电催化性能带来显著影响. 例如, He等人 [68] 在 $\text{CeO}_2(111)$ 纳米片表面引入氧空位(oxygen vacancy, V_O), 通过4轨道电子的储存和释放来改善 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 之间的相互转化情况, 证实了 V_O 位点上捕获NO和

分离加氢过程的潜力. Li等人 [39] 在钛网上合成了带有 V_O 的 MnO_{2-x} 纳米线阵列, 利用电子顺磁共振光谱检测到了 MnO_2 表面上的 V_O , 指出含有 V_O 的 MnO_2 是一种活性稳定的电催化剂, 可以将NO转化为 NH_3 . 其 NH_3 的产率在 -0.7 V (可逆氢电极)时为 $27.51 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, 法拉第效率为82.8%, 优于原始的 MnO_2 材料. 最近的研究采用缺陷工程策略将S空位缺陷引入到 SnS_{2-x} 中, 获得了优异的电催化NORR合成 NH_3 性能, NH_3 产率为 $78.6 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, 法拉第效率为90.3% [40]. Zhang等人 [69] 也报道了具有S空位的CoS纳米片(CoS_{1-x})可作为有效的NORR催化剂. $\text{CoS}_{1-x}/\text{CP}$ 在 -0.4 V (可逆氢电极)下 NH_3 产率最高为 $44.67 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, 法拉第效率为

53.62%, 优于不含缺陷的CoS的性能. 由理论计算可知, 由于S空位的存在, 吸附NO所需能量从1.71 eV降低到1.07 eV. NO在CoS_{1-x}上的吸附强度降低, 导致决定步骤的NO活化势能垒降低, 从而大大提高了NO分子的活化能力.

在最近的研究中, Guo等人^[23]计算了构建的FeOCl(010)表面和带有Cl空位的FeOCl(010)表面(FeOCl-V_{Cl})的NORR相关性质. 如图6所示, 结果表明相比于原始FeOCl结构, FeOCl-V_{Cl}能够自发吸附NO分子, Cl空位的存在不仅可以克服动力学迟缓, 还可抑制竞争性的HER过程, 因此FeOCl-V_{Cl}被认为是极具潜力的电催化NORR合成NH₃催化材料体系. 实验结果表明, 在1.0 vol%的低NO浓度下, FeOCl-V_{Cl}上NH₃的产率高达455.4 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$, 法拉第效率高达91.1%. 与之前报道的在10 vol%以上NO浓度下的催化体系相比, 其具有很

强的竞争力. 总之, 空位缺陷在NORR合成NH₃过程中应予以充分考虑和合理利用, 这些缺陷不仅可以通过调节催化材料的电子性质来提高催化活性, 亦可提高催化材料的稳定性和耐久性, 为优质NORR电催化材料的精确调控提供了一种有效方法.

掺杂缺陷是指在晶体结构中引入了特定的杂质原子或离子. 这些杂质原子或离子要么取代晶格中的某些主原子, 要么占据晶体中的间隙位置. 掺杂缺陷可以调控材料的晶格、电子结构和表面化学性质, 从而显著提高催化活性和反应效率^[70,71]. 例如, 杂原子掺杂石墨烯^[72]和Cu电极^[73]等. 除此之外, 还有多种掺杂结构被报道用于电催化NORR. Liang等人^[74]设计了一种基于P和Co的纳米针阵列(CoP/TM), 并认为是一种将NO转化为NH₃的有效加氢处理催化剂. 该催化结构的NH₃产率为47.22 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$, 法拉第效率为88.3%. 值得

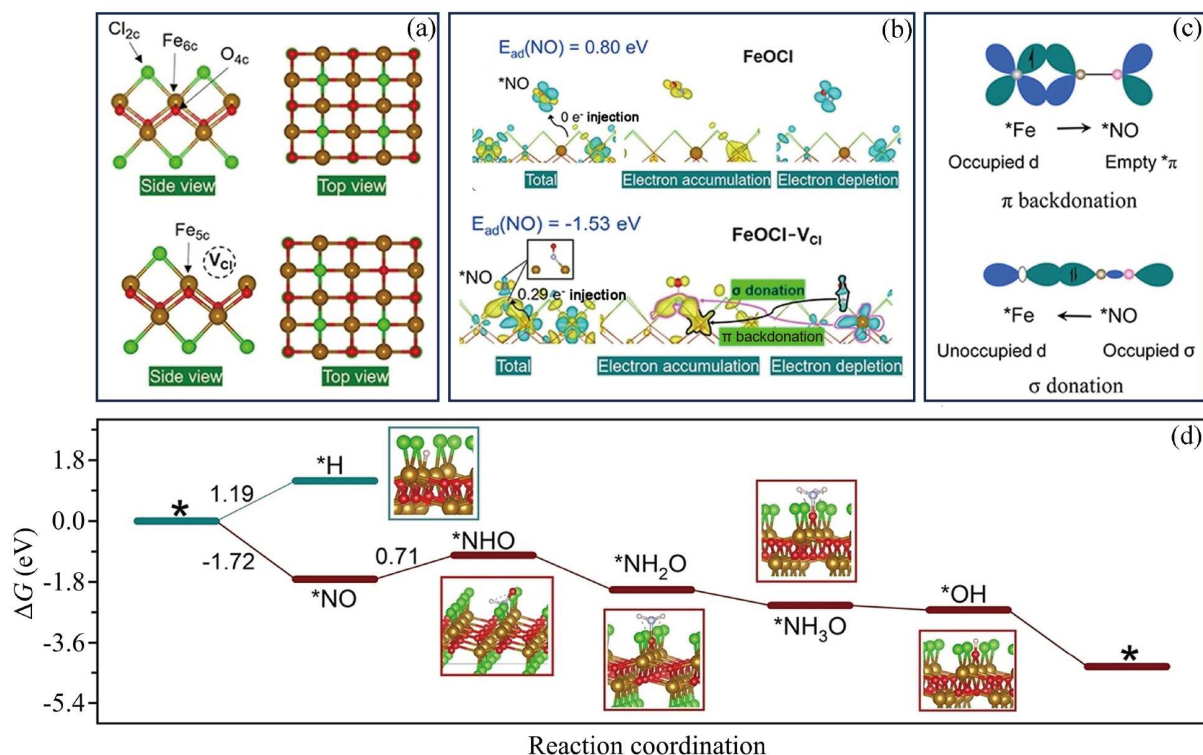


图 6 含有Cl空位的FeOCl(010)表面(FeOCl-V_{Cl})的电催化NORR合成NH₃^[23]. (a) 原始FeOCl(010)表面和含有Cl空位的FeOCl(010)表面(FeOCl-V_{Cl})的原子构型. (b) NO分子吸附于FeOCl/FeOCl-V_{Cl}时的电荷密度差分图. 蓝色和黄色区域分别表示电子耗尽和积累, 等值面值为0.01 $e/\text{\AA}^3$. (c) Fe与NO轨道相互作用示意图. (d) FeOCl-V_{Cl}上NORR反应自由能和反应中间体的结构. Reproduced from Ref. [23] with permission from the John Wiley and Sons

Figure 6 Electrocatalytic NORR toward NH₃ on FeOCl(010) and FeOCl-V_{Cl}(010)^[23]. (a) Atomic configurations of pristine FeOCl and FeOCl-V_{Cl}. (b) Differential charge density between *NO and FeOCl/FeOCl-V_{Cl}. Blue and yellow topologies denote electron depletion and accumulation, respectively, with an isosurface value of 0.01 $e/\text{\AA}^3$. (c) Schematic diagram for the orbital interaction between Fe and NO. (d) NORR reaction process on FeOCl-V_{Cl}, with the reaction free energy and the optimized structures of all reactions illustrated. Reproduced from Ref. [23] with permission from the John Wiley and Sons

注意的是,它具有高耐久性和可忽略不计的活性衰减,在连续电解14 h的情况下,CoP/TM能够高度稳定产生的 NH_3 。该课题组还研究了碳布上P掺杂FeP纳米棒阵列的电催化NORR性能^[38],发现P掺杂使电催化NORR效率更高, NH_3 产率高达 $85.62 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$,法拉第效率高达88.49%。此外,Chen等人^[36]结合Cu和多孔 $\text{TiO}_2(\text{P-TiO}_2)$ 的优点,设计了一种用于电催化NORR的高效非贵金属Cu/P- TiO_2 二元电催化材料体系。其在 -0.3 V (可逆氢电极)和 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ 条件下, NH_3 产率为 $3520.80 \mu\text{g h}^{-1} \text{mg}^{-1}$,法拉第效率为86.49%。另外,Jin等人^[75]采用共沉淀法制备了钴铬氧化物(Co-Cr-O)催化剂和掺铈钴铬氧化物催化剂($\text{Ce}_{0.5}/\text{Co-Cr-O}$)。Ce掺杂Co-Cr-O表现出高的NO转化率,超过了90%。此外,Ce掺杂显著改变了催化剂的表面形貌,降低了结晶度,增加了催化剂的比表面积,促进了 NH_3 的吸附和解吸,从而提高其NORR性能。综上所述,缺陷材料在电催化NORR合成 NH_3 方面具有广阔的应用前景。通过精确控制缺陷的类型、浓度和分布,可以进一步优化材料的电催化性能。然而,缺陷的过度引入可能导致催化剂的结构不稳定,影响催化活性,且缺陷的精准调控以及表征仍然是挑战。

3 电催化NORR合成 NH_3 的挑战与前景

电催化NORR合成 NH_3 是减少污染和降低能耗的理想策略,具有很大的潜力替代资源和能源密集型选择性催化还原法和Haber-Bosch工艺。在此背景下,本文简要介绍了多种材料体系的电催化NORR性能,着重介绍了单原子配位环境、表、界面和缺陷工程调节电子结构以提高催化性能的可行策略和最新进展。三种调控策略的本质都是对电子结构以及局部电子分布进行调控,从而影响催化剂与反应物及中间体之间的相互作用,进而降低催化剂的起始电位,提高催化活性。在催化材料体系的设计开发方面应注意其本质的物理性质,寻找更加多样、有效的调控策略是提高电催化NORR性能的关键之一,其具有广阔的研究前景。同时,尽管关于电催化NORR合成 NH_3 的报道逐年增加,但涉及的材料体系尚未达到较高的能源效率和 NH_3 产率,故电催化NORR合成 NH_3 的实际应用仍面临重大挑战。催化材料体系是决定NORR性能的最重要基础,其设计与调控是提升催化性能的关键。除此之外,电极/电解液调控和反应装置调控等策略在优化电催化性能上也是非常有挑战性的。本节列出了当前电

催化NORR从实验室研究到工业应用存在的问题,并对未来的发展方向提出了一些看法,以洞察该领域当前的挑战和未来的机遇。

(1) 对于催化材料体系的设计以及开发而言,一些催化材料在实际应用中会出现分解、浸出和中毒等现象,导致电化学活性衰退,甚至催化活性的失效。因此,迫切需要更高效、经济且稳定的新型催化材料体系,如单原子催化体系、非金属结构材料、多功能团簇和分子催化体系等。在NORR催化材料体系的开发中,高效的催化材料应具备良好的NO吸附能力和加氢性能。此外,催化材料还需在中性、碱性和酸性介质中表现出高效性,并能够在长期运行中保持稳定。特别是对于商业PEM电解槽,催化材料必须能够在酸性介质下长期稳定工作,以满足工业化应用的需求。

(2) 不同电化学反应装置对NORR的产率和法拉第效率有显著影响。单室电解槽成本低、操作简便且稳定性好,但同时进行的氧化反应和还原反应可能导致产物检测偏差。H型电池通过质子膜阻止 NH_4^+ 氧化,但Nafion膜的寿命会受到氨的影响,可能影响实验结果。相比之下,流动电池能改善传质和控制电解质流动,迅速去除生成的 NH_3 ,保持其低浓度,从而提高NORR的效率。基于气体扩散电极(GDEs)的液流电池,如使用B、N共掺杂碳纳米管和Nb单金属原子,能大幅提升 NH_3 产率。金属-NO电池将NO转化与能量生成结合,展示出较高的 NH_3 产率和法拉第效率。流动电池和金属-NO电池在NORR中具有优势,优化电池设计仍是提高 NH_3 生成效率的关键之一。

(3) 在电催化反应中,电解质是质子转移和电子传递的重要介质。由于NO在水中的溶解并不理想,直接在水溶液中进行NORR反应会限制氨气的生成速率。在电解质中加入金属配合物添加剂能迅速捕获NO分子,增加其溶解度,从而提高氨气产率。例如,EFeMC可提高NO溶解度并促进电子转移,达到100%的法拉第效率。基于密度泛函理论的计算结果表明,HNO途径比NOH途径更有利于NO的加氢反应。然而,尽管金属配合物能提高产率,但其高成本限制了其在大规模生产中的直接应用。因此找到合适的添加剂以提高电解质的反应活性对于NORR催化材料体系性能的提升也具有广泛的前景。

(4) 理论更新、实验优化和新的表征技术的发展有助于高效、准确的催化材料体系开发,促进其实际应用进展。在催化材料体系设计和筛选中,计算和模拟

手段起着越来越重要的作用, 越来越多的计算和模拟研究成果被持续和广泛关注. 这势必大大提高实验效率, 缩短实验周期, 促进催化领域的发展. 但是, 也应注意到目前的计算方法仍有不足, 如模型的建立、反

应环境的模拟以及计算的精度等. 简而言之, 催化反应的计算和模拟方法仍有待提高, 如何在理论计算中更加真实地模拟溶液环境、电极表面性质等因素是一个非常具有前景的研究方向.

参考文献

- Galloway J N, Townsend A R, Erismann J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. *Science*, 2008, 320: 889–892
- Wang Y, Shi M, Bao D, et al. Generating defect-rich bismuth for enhancing the rate of nitrogen electroreduction to ammonia. *Angew Chem*, 2019, 131: 9564–9569
- Li M, Huang H, Low J, et al. Recent progress on electrocatalyst and photocatalyst design for nitrogen reduction. *Small Methods*, 2019, 3: 1800388
- Lv C, Yan C, Chen G, et al. An amorphous noble-metal-free electrocatalyst that enables nitrogen fixation under ambient conditions. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6073–6076
- Shen H, Choi C, Masa J, et al. Electrochemical ammonia synthesis: Mechanistic understanding and catalyst design. *Chem*, 2021, 7: 1708–1754
- Lv X, Wei W, Li F, et al. Metal-free B@g-CN: visible/infrared light-driven single atom photocatalyst enables spontaneous dinitrogen reduction to ammonia. *Nano Lett*, 2019, 19: 6391–6399
- Zhang H, Wang S, Wang H, et al. Two-dimensional transition metal borides as high activity and selectivity catalysts for ammonia synthesis. *Nanoscale*, 2021, 13: 17331–17339
- McPherson I J, Sudmeier T, Fellowes J, et al. Materials for electrochemical ammonia synthesis. *Dalton Trans*, 2019, 48: 1562–1568
- Yesudoss D K, Chun H, Han B, et al. Accelerated N_2 reduction kinetics in hybrid interfaces of NbTiO₄ and nitrogen-doped carbon nanorod via synergistic electronic coupling effect. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 304: 120938
- Suryanto B H R, Du H L, Wang D, et al. Challenges and prospects in the catalysis of electroreduction of nitrogen to ammonia. *Nat Catal*, 2019, 2: 290–296
- Kuo S C, Zhang Z, Ross S K, et al. Discharge flow-photoionization mass spectrometric study of HNO: photoionization efficiency spectrum and ionization energy and proton affinity of NO. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 4035–4041
- Siegel M W, Celotta R J, Hall J L, et al. Molecular photodetachment spectrometry. I. The electron affinity of nitric oxide and the molecular constants of NO⁺. *Phys Rev A*, 1972, 6: 607–631
- Sethuram Markandaraj S, Muthusamy T, Shanmugam S. Electrochemical reduction of nitric oxide with 1.7% solar-to-ammonia efficiency over nanostructured core-shell catalyst at low overpotentials. *Adv Sci*, 2022, 9: 2201410
- Meng D, Zhan W, Guo Y, et al. A highly effective catalyst of Sm-MnO_x for the NH₃-SCR of NO_x at low temperature: promotional role of Sm and its catalytic performance. *ACS Catal*, 2015, 5: 5973–5983
- Wu Q, Wang H, Shen S, et al. Efficient nitric oxide reduction to ammonia on a metal-free electrocatalyst. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 5434–5441
- Han L, Cai S, Gao M, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ by using novel catalysts: state of the art and future prospects. *Chem Rev*, 2019, 119: 10916–10976
- Zang Y, Wu Q, Wang S, et al. Activating dual atomic electrocatalysts for the nitric oxide reduction reaction through the P/S element. *Mater Horiz*, 2023, 10: 2160–2168
- Li H, Wu D, Wu J, et al. Graphene-based iron single-atom catalysts for electrocatalytic nitric oxide reduction: a first-principles study. *Nanoscale*, 2024, 16: 7058–7067
- Jin H L, Li Q N, Tian Y Y, et al. Machine-learning-aided Au-based single-atom alloy catalysts discovery for electrochemical NO reduction reaction to NH₃. *Rare Met*, 2024, 43: 5813–5822
- Li X, Chen K, Lu X, et al. Atomically dispersed Co catalyst for electrocatalytic NO reduction to NH₃. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140333
- Xiao L, Mou S, Dai W, et al. Identification of Cu(111) as superior active sites for electrocatalytic NO reduction to NH₃ with high single-pass conversion efficiency. *Angew Chem*, 2024, 136: e202319135
- Zhang B, Dai Y, Huang B, et al. Improving nitric oxide reduction reaction through surface doping on superstructures. *Nano Energy*, 2024, 123: 109396
- Guo X, Wang P, Wu T, et al. Aqueous electroreduction of nitric oxide to ammonia at low concentration via vacancy engineered FeOCl. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202318792
- Long J, Guo C, Fu X, et al. Unveiling potential dependence in NO electroreduction to ammonia. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 6988–6995

- 25 Zang Y, Wu Q, Wang S, et al. High-throughput screening of efficient biatom catalysts based on monolayer carbon nitride for the nitric oxide reduction reaction. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 527–535
- 26 Niu H, Zhang Z, Wang X, et al. A feasible strategy for identifying single-atom catalysts toward electrochemical NO-to-NH₃ conversion. *Small*, 2021, 17: 2102396
- 27 Ren Z, Zhang H, Wang S, et al. Nitric oxide reduction reaction for efficient ammonia synthesis on topological nodal-line semimetal Cu₂Si monolayer. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 8568–8577
- 28 Lv P, Wu D, He B, et al. An efficient screening strategy towards multifunctional catalysts for the simultaneous electroreduction of NO₃[−], NO₂[−] and NO to NH₃. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 9707–9716
- 29 Chen L, Li Q, Li B, et al. Recent progress in electrocatalytic reduction of nitric oxide to ammonia. *Mol Catal*, 2023, 549: 113531
- 30 Zhang W, Qin X, Wei T, et al. Single atomic cerium sites anchored on nitrogen-doped hollow carbon spheres for highly selective electroreduction of nitric oxide to ammonia. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 638: 650–657
- 31 Chen K, Zhang G, Li X, et al. Electrochemical NO reduction to NH₃ on Cu single atom catalyst. *Nano Res*, 2023, 16: 5857–5863
- 32 Chen K, Wang J, Kang J, et al. Atomically Fe-doped MoS_{2-x} with Fe-Mo dual sites for efficient electrocatalytic NO reduction to NH₃. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 324: 122241
- 33 Liu Q, Lin Y, Yue L, et al. Bi nanoparticles/carbon nanosheet composite: a high-efficiency electrocatalyst for NO reduction to NH₃. *Nano Res*, 2022, 15: 5032–5037
- 34 Chen K, Wang J, Zhang H, et al. Self-tandem electrocatalytic NO reduction to NH₃ on a W single-atom catalyst. *Nano Lett*, 2023, 23: 1735–1742
- 35 Chen K, Zhang Y, Xiang J, et al. p-Block antimony single-atom catalysts for nitric oxide electroreduction to ammonia. *ACS Energy Lett*, 2023, 8: 1281–1288
- 36 Chen L, Sun W, Xu Z, et al. Ultrafine Cu nanoparticles decorated porous TiO₂ for high-efficient electrocatalytic reduction of NO to synthesize NH₃. *Ceramics Int*, 2022, 48: 21151–21161
- 37 Chen K, Zhang N, Wang F, et al. Main-group indium single-atom catalysts for electrocatalytic NO reduction to NH₃. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 6814–6819
- 38 Liang J, Zhou Q, Mou T, et al. FeP nanorod array: a high-efficiency catalyst for electroreduction of NO to NH₃ under ambient conditions. *Nano Res*, 2022, 15: 4008–4013
- 39 Li Z, Ma Z, Liang J, et al. MnO₂ nanoarray with oxygen vacancies: an efficient catalyst for NO electroreduction to NH₃ at ambient conditions. *Mater Today Phys*, 2022, 22: 100586
- 40 Li X, Zhang G, Shen P, et al. A defect engineered p-block SnS_{2-x} catalyst for efficient electrocatalytic NO reduction to NH₃. *Inorg Chem Front*, 2023, 10: 280–287
- 41 Lin Y, Liang J, Li H, et al. Bi nanodendrites for highly efficient electrocatalytic NO reduction to NH₃ at ambient conditions. *Mater Today Phys*, 2022, 22: 100611
- 42 Zhang L, Liang J, Wang Y, et al. High-performance electrochemical NO reduction into NH₃ by MoS₂ nanosheet. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 25263–25268
- 43 Kim H W, Jin J, Kim M, et al. Direct recovery of electro-synthesized ammonia from low-concentration nitric oxide using pulse electrodeposited Cu/C catalyst in a catholyte-free system. *Chem Eng J*, 2024, 485: 150048
- 44 Kim D Y, Shin D, Heo J, et al. Unveiling electrode–electrolyte design-based NO reduction for NH₃ synthesis. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 3647–3656
- 45 Hsu C W, Chiang C J, Liu K Y, et al. Efficient screening of single-atom porphyrazine-coordinated transition metal catalysts for electrochemical nitric oxide reduction: Insights from first-principles calculations. *Appl Surf Sci*, 2024, 681: 161439
- 46 Zhang X, Xia L, Li Y, et al. Comparative study and screening of single-atom and homonuclear dual-atom catalysts for NO reduction via electrocatalysis. *Fuel*, 2024, 366: 131432
- 47 Liu S, Xing G, Yu H, et al. C₃N-supported IIIA group metal single-atom catalysts with different coordination microenvironments: electrocatalytic NO reduction to ammonia. *Appl Surf Sci*, 2024, 649: 159130
- 48 Wu Q, Wei W, Lv X, et al. Cu@g-C₃N₄: an efficient single-atom electrocatalyst for NO electrochemical reduction with suppressed hydrogen evolution. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 31043–31049
- 49 Wang Z, Zhao J, Wang J, et al. A Co–N₄ moiety embedded into graphene as an efficient single-atom-catalyst for NO electrochemical reduction: a computational study. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 7547–7556
- 50 Liu S, Liu Y, Cheng Z, et al. Two-dimensional transition metal phthalocyanine sheet as a promising electrocatalyst for nitric oxide reduction: a first principle study. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, 28: 7191–7199
- 51 Liu S, Xing G, Liu J. Computational screening of single-atom catalysts for direct electrochemical NH₃ synthesis from NO on defective boron phosphide monolayer. *Appl Surf Sci*, 2023, 611: 155764

- 52 Figueiredo M C, Climent V, Feliu J M. Nitrite reduction on bismuth modified Pt(111) surfaces in different electrolytic media. *Electrocatalysis*, 2011, 2: 255–262
- 53 Patil S B, Liu T R, Chou H L, et al. Electrocatalytic reduction of NO_3^- to ultrapure ammonia on {200} facet dominant Cu nanodendrites with high conversion Faradaic efficiency. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 8121–8128
- 54 Meng L, Li L. Recent research progress on operational stability of metal oxide/sulfide photoanodes in photoelectrochemical cells. *Nano Res Energy*, 2022, 1: e9120020
- 55 Gao S, Jin M, Sun J, et al. Coraloid Au enables high-performance Zn– CO_2 battery and self-driven CO production. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 21024–21031
- 56 de Voors A C A, Koper M T M, van Santen R A, et al. Mechanistic study on the electrocatalytic reduction of nitric oxide on transition-metal electrodes. *J Catal*, 2001, 202: 387–394
- 57 Rosca V, Koper M T M. Mechanism of electrocatalytic reduction of nitric oxide on Pt(100). *J Phys Chem B*, 2005, 109: 16750–16759
- 58 Clayborne A, Chun H, Rankin R B, et al. Elucidation of pathways for NO electroreduction on Pt(111) from first principles. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 8255–8258
- 59 Chun H J, Apaja V, Clayborne A, et al. Atomistic insights into nitrogen-cycle electrochemistry: a combined DFT and kinetic Monte Carlo analysis of NO electrochemical reduction on Pt(100). *ACS Catal*, 2017, 7: 3869–3882
- 60 Wan H, Bagger A, Rossmeisl J. Electrochemical nitric oxide reduction on metal surfaces. *Angew Chem*, 2021, 133: 22137–22143
- 61 Ko B H, Hasa B, Shin H, et al. Electrochemical reduction of gaseous nitrogen oxides on transition metals at ambient conditions. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 1258–1266
- 62 Shi J, Wang C, Yang R, et al. Promoting nitric oxide electroreduction to ammonia over electron-rich Cu modulated by Ru doping. *Sci China Chem*, 2021, 64: 1493–1497
- 63 Chen K, Xiang J, Guo Y, et al. Pd_1Cu single-atom alloys for high-current-density and durable NO-to- NH_3 electroreduction. *Nano Lett*, 2024, 24: 541–548
- 64 Li G, Feng Y, Yang Y, et al. Recent advances in transition metal phosphide materials: synthesis and applications in supercapacitors. *Nano Mater Sci*, 2023, 6: 174–192
- 65 Liang K, Guo W, Li L, et al. Defect-induced synthesis of nanoscale hierarchically porous metal-organic frameworks with tunable porosity for enhanced volatile organic compound adsorption. *Nano Mater Sci*, 2024, 6: 467–474
- 66 Li W, Wang D, Liu T, et al. Doping-modulated strain enhancing the phosphate tolerance on PtFe alloys for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2109244
- 67 Sun Y, Wang Z, Liu Y, et al. The $\beta\text{-PdBi}_2$ monolayer for efficient electrocatalytic NO reduction to NH_3 : a computational study. *Inorg Chem Front*, 2023, 10: 2677–2688
- 68 He C, Sun R, Fu L, et al. Defect engineering for high-selection-performance of NO reduction to NH_3 over CeO_2 (111) surface: a DFT study. *Chin Chem Lett*, 2022, 33: 527–532
- 69 Zhang L, Zhou Q, Liang J, et al. Enhancing electrocatalytic NO reduction to NH_3 by the CoS nanosheet with sulfur vacancies. *Inorg Chem*, 2022, 61: 8096–8102
- 70 He B, Lv P, Wu D, et al. Confinement catalysis of a single atomic vacancy assisted by aliovalent ion doping enabled efficient NO electroreduction to NH_3 . *J Mater Chem A*, 2022, 10: 18690–18700
- 71 Chen Y N, Zhang X, Cui H, et al. Synergistic electrocatalytic oxygen reduction reactions of $\text{Pd/B}_4\text{C}$ for ultra-stable Zn-air batteries. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 226–233
- 72 Ji S, Zhao J. Boron-doped graphene as a promising electrocatalyst for NO electrochemical reduction: a computational study. *New J Chem*, 2018, 42: 16346–16353
- 73 Yang L, Li J, Du F, et al. Interface engineering cerium-doped copper nanocrystal for efficient electrochemical nitrate-to-ammonia production. *Electrochim Acta*, 2022, 411: 140095
- 74 Liang J, Hu W F, Song B, et al. Efficient nitric oxide electroreduction toward ambient ammonia synthesis catalyzed by a CoP nanoarray. *Inorg Chem Front*, 2022, 9: 1366–1372
- 75 Jin L, Li H, Zhang Y, et al. Enhanced activity of cerium-doped Co–Cr–O composite catalyst in selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *ChemistrySelect*, 2023, 8: e202204977

Summary for “电催化一氧化氮合成氨的机理及研究进展”

Mechanism of electrocatalytic nitric oxide reduction reaction for the synthesis of ammonia and recent progress

Yalei Sun, Wei Wei* & Ying Dai*

*School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China** Corresponding authors, E-mail: weiw@sdu.edu.cn; daiy60@sdu.edu.cn

Ammonia (NH_3) serves as a crucial industrial feedstock, playing an indispensable role in human societal advancement and economic development. However, its synthesis and utilization pose significant environmental challenges. Currently, industrial-scale NH_3 production primarily relies on the Haber–Bosch process, which consumes substantial fossil fuels and releases large quantities of greenhouse gases. Therefore, it is essential to develop more efficient and sustainable techniques for synthesizing NH_3 . In recent years, the electrochemical synthesis of NH_3 has garnered significant attention due to its potential to reduce energy consumption, cut down the carbon footprint, streamline the reactor design, and offer a more eco-friendly and cost-effective approach to ammonia generation. Among them, electrocatalytic N_2 reduction reaction (NRR) yields NH_3 in ambient conditions and thus is beneficial for environmental sustainability, which has been attracting a great deal of attention. Nevertheless, the inert $\text{N}\equiv\text{N}$ (cleavage energy 941 kJ mol^{-1}) places serious restrictions on the NRR activity and NH_3 selectivity. Therefore, NH_3 production is urgently needed to explore more green and economizing alternative technologies for the NH_3 demand. By contrast, electrocatalytic NO reduction reaction (NORR) represents a promising strategy for mitigating air pollution and reducing energy consumption in ammonia synthesis, with significant potential to supplant the resource- and energy-intensive selective catalytic reduction (SCR) and Haber–Bosch processes. The practical implementation of this technology largely hinges on the development of efficient electrocatalysts, which can catalyze NORR for NH_3 synthesis at low overpotentials, exhibiting high reaction rates and selectivity. Consequently, the design strategies for catalysts with outstanding synthesis performance have garnered significant attention from researchers.

This paper reviews the mechanism of electrocatalytic NORR to NH_3 , focusing on the key aspects of electrocatalysis such as single-atom coordination, crystal plane orientation and defect engineering. We aim to summarize recent advancements in catalytic NORR systems while also exploring future directions and potential breakthroughs that may significantly advance the conversion of nitrogen oxides to ammonia. Over the past few years, there has been a notable increase in research and reports focused on NORR, yet despite these efforts, the materials and catalysts developed to date still fall short of achieving the energy efficiency and ammonia yield that is comparable to the traditional Haber–Bosch process, which remains the industry standard for ammonia synthesis. The electrochemical catalysis process still faces several bottlenecks including high costs, complex preparation methods, low Faradaic efficiency (FE), elevated overpotential, intense competition from hydrogen evolution reactions (HER), and poor catalytic stability. Although numerous obstacles remain to be addressed, advancements in theoretical calculations, experimental optimizations and novel characterization techniques have contributed significantly to enhancing the synthesis of NORR catalysts. Addressing the challenges surrounding electrocatalytic NORR is essential for realizing a cleaner and more sustainable future. A breakthrough in the development of highly efficient and stable NORR electrocatalysts could not only contribute to environmental protection by reducing harmful NO emissions but also open the door to new, cleaner energy carriers. Furthermore, it could help establish a sustainable green ammonia synthesis industry that could revolutionize the way ammonia is produced, moving away from the energy-intensive Haber–Bosch process and toward a more environmentally friendly alternative. With continued innovation and research in this area, electrocatalytic NORR holds the potential to play a crucial role in advancing both environmental sustainability and clean energy technologies.

nitric oxide reduction reaction (NORR), electrocatalytic NH_3 synthesis, reaction mechanism, regulation engineering

doi: [10.1360/TB-2024-1179](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1179)