

氨分子转化过程中的催化界面构筑与反应路径调控进展

夏文品¹, 侯杰文¹, 付怀玉¹, 张开杨¹, 杨佩瑶¹, 赵静¹, 陈立伟^{1*}, 许春诚^{1*}, Yen Leng Pak¹, 牟红宇¹, 高星¹, 郝宇晨^{2*}

1. 齐鲁理工学院生物与化学工程学院, 济南 250200

2. 河北大学物理科学与技术学院, 生命科学与绿色发展研究院, 光驱动碳中和研究中心, 保定 071002

* 联系人, E-mail: chenliwei@qlit.edu.cn; CCXu@qlit.edu.cn; haoyc@hbu.edu.cn

2025-07-16 收稿, 2025-09-22 修回, 2025-10-23 接受, 2025-11-12 网络版发表

山东省自然科学基金(ZR2024QB122)、齐鲁理工学院科研计划(QIT23TP011)、国家自然科学基金(22405069, 82202240)和泰山学者青年专家项目(tsqn202211249)资助

摘要 电催化氨氧化反应(eAOR)因其在清洁能源转化、氢储运与含氮废水处理等多个领域的潜在应用, 正受到广泛关注. 本文系统回顾了eAOR的反应机制、催化材料设计与性能优化策略, 涵盖贵金属单晶面、合金化工程、界面调控、多相复合结构及分子催化剂等关键研究方向. 本文总结了Pt基材料对反应路径(O-S与G-M机制)的晶面依赖性, 以及通过氧化物、氢氧化物与空位调控实现Pt界面OH行为重构的前沿进展. 在此基础上, 文章深入分析了非贵金属催化剂(如Ni、Cu、Ce基体系)及分子催化剂在中间体调控与N-N耦合反应中的机理优势. 借助原位谱学与理论计算的融合手段, eAOR从电子结构调控逐步迈向反应路径可视化. 最后, 文章讨论了当前面临的机制认知不闭环、应用集成不成熟等关键问题, 展望了从原子尺度结构设计到器件级性能协同的多尺度研究路径. 该文章为eAOR在绿色氢循环与零碳能源系统中的实际落地提供了研究指南.

关键词 电催化, 氨氧化, 氮气, 催化剂设计

随着全球能源危机的加剧和碳中和战略的推进, 开发高效、安全、零碳排放的能源载体已成为能源科学领域的关键任务之一^[1,2]. 在众多候选方案中, 氨(NH₃)因其氢含量高(17.6 wt%)、易于液化储运、全球产能成熟而被广泛视为新一代氢能载体及碳中和燃料^[3-6]. 在实现“氮经济”的路径中, 电催化氨氧化反应(eAOR)作为氨能转化与氢能释放的关键阳极反应环节, 在氨燃料电池、氢储放装置、含氮废水处理及环境修复等多个领域展现出广阔应用前景^[7,8]. 然而, eAOR本质上是一个涉及多电子转移、N-N键形成及复杂反应中间体动态演化的多步骤过程, 其活化能高、选择性低、副反应多, 使得在动力学控制与催化路径优化方面面临重大挑战^[9].

当前对eAOR的研究呈现出两个显著发展趋势. 一方面, Pt(100)晶面仍被公认为最具活性的反应界面, 其良好的*NH吸附与较弱的中间体毒化倾向构成高效催化的结构基础. 但由于其成本高、合成困难及易中毒等限制, 相关研究正逐步向晶面工程、贵金属合金化及表面电子结构调控方向拓展^[10]. 另一方面, 非贵金属和分子催化体系的兴起显著拓宽了材料库边界^[11,12], 包括氧化物/氢氧化物界面的OH⁻管理机制、空位工程促进反应路径转化、多尺度调控提升选择性等新策略; 同时, 原位衰减全反射表面增强红外吸收光谱(ATR-SEIRAS)、密度泛函理论(DFT)、原位光谱等表征与理论工具的集成应用也正推动eAOR研究从“活性提升”向“机制重构”转变^[13,14]. 这些进展对破解传统氨氧

引用格式: 夏文品, 侯杰文, 付怀玉, 等. 氨分子转化过程中的催化界面构筑与反应路径调控进展. 科学通报, 2025, 70: 6164–6178

Xia W, Hou J, Fu H, et al. Progress in catalytic interface design and pathway regulation for ammonia molecular transformation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 6164–6178, doi: 10.1360/CSB-2025-5250

化体系中“低起始电位-高电流响应-抗中毒能力”的三重矛盾具有重要意义^[15]。

本综述聚焦于eAOR体系的材料演化逻辑、反应机制与构效关系认知深化,系统总结了近年来在Pt金属晶面调控、合金化设计、氧化物/层状双金属氢氧化物(LDH)界面构建、空位与电子态调控、分子催化剂开发等方面的代表性进展。全文首先明确eAOR的反应路径与中间体演化机制,进而围绕Pt基催化剂的晶面与合金调控策略,系统梳理LDH及氧化物辅助结构的调控机制;其后深入整合分子催化剂、空位工程与电子重构机制等前沿研究,最后提出当前研究存在的核心难点与未来突破的潜在方向。本综述可为未来在电催化氨氧化领域的材料设计、反应机制认知与系统集成优化提供结构化的理论参考与研究范式。

1 eAOR的科学意义与研究挑战

氨作为一种无碳燃料及氢能载体,凭借其高储氢密度、易液化性与全球化工基础设施支撑,正成为“氢-氮耦合能源系统”的核心桥梁。随着绿色氨合成技术的发展,构建氮循环路径以实现清洁能源转换已成为能源材料领域的重要课题。eAOR不仅可为直接氨燃料电池(DAFC)提供阳极反应平台,也在废水脱氮、电解制氢等交叉领域展现出广泛前景^[16]。

然而,eAOR本质上是一个涉及多电子/多质子转移的复杂过程,常伴随反应路径交叉、副反应干扰与电极中毒等难题^[17]。尤其是在碱性或非水体系中,竞争性析氧反应(OER)严重制约了N₂的生成选择性^[18]。近年来,尽管铂基催化剂仍主导该领域,其易中毒、高成本和低稳定性问题使其商业化面临挑战。为此,多金属合金化、缺陷调控、非贵金属催化剂与分子电催化策略等不断涌现,丰富了反应位点类型与机制认知^[16,19]。

当前,eAOR催化剂的研究已从结构优化逐步拓展至反应路径调控与中间体动态解析,但仍缺乏系统的整理与跨尺度比较。构建一个全面整合从金属铂晶面调控到原子级位点设计、从传统纳米材料到新兴分子体系的综述框架,将有助于推动高效、可持续eAOR催化剂的理性设计,并为构建“氮能源循环”体系提供理论支持与实践指引。

2 eAOR反应机理: 路径、关键中间体与晶面依赖性

eAOR是DAFC中决定阳极性能的关键步骤,其本

质为多电子转移、逐步脱氢的复杂过程。深入理解其反应机理,不仅有助于揭示催化剂性能起源,也能为催化剂结构调控提供理论依据。根据当前研究进展,eAOR主要涉及两个经典反应路径,且其反应路径强烈依赖催化剂表面的晶面结构与反应中间体吸附特性。

2.1 eAOR的反应路径: O-S机制与G-M机制

eAOR反应机理的研究可追溯至20世纪60年代,最早由Oswin和Salomon^[20]提出逐步去氢路径,即O-S机制(Oswin-Salomon Pathway)。该路径假设NH₃在金属表面经多步电子/质子转移逐步转化为氮气,中间经历*NH、*NH₂和*N等关键吸附物种(图1(a))^[20]。这一机理强调单分子逐步脱氢的连续性,但同时也容易导致*N的累积,从而引起表面毒化。

随后,Gerischer和Mauerer^[21]提出了另一条经典路径,即G-M机制(Gerischer-Mauerer Pathway)。该机理的特征是两个*NH中间体首先在表面发生二聚,形成N₂H₂物种,再进一步氧化生成氮气(图1(b))^[21]。相比O-S机制,G-M机制在高覆盖度条件下动力学更为有利,能够有效避免表面*N的过度堆积。

两种路径的竞争与选择高度依赖于催化剂表面的结构与电子环境。理论计算表明,Pt(100)晶面对*NH的吸附能适中,利于*NH二聚,因此更倾向于遵循G-M路径;而Pt(111)、Pt(110)晶面则由于*NH吸附较弱或表面重构倾向强,更可能走O-S路径^[22,23]。此外,局部OH⁻浓度与操作电位是决定机理选择的关键因素:在适中电位及有限OH⁻富集条件下,*NH的覆盖度较高,更有利于其二聚,从而推动G-M路径的发生;而在高电位或强氧化环境中,逐步脱氢的O-S路径则更易主导反应,并伴随*N的积累与表面毒化。

综上,O-S与G-M路径不仅是两种机理假设,更反映了催化剂晶面构型、电子环境与反应中间体演化之间的复杂耦合关系。对这两条路径的深入比较,不仅有助于理解eAOR的本征活性来源,也为材料的定向设计提供了重要参照。

2.2 中间体吸附与催化剂毒化机制

在上述路径中,*NH作为核心中间体均会在反应过程中占据大量活性位点,其吸附强弱成为决定反应活性与催化剂中毒程度的关键因素。若*NH吸附过强,难以发生脱氢或二聚反应,则会造成反应路径阻断、*N积累,形成电催化中毒现象,严重时甚至导致活性

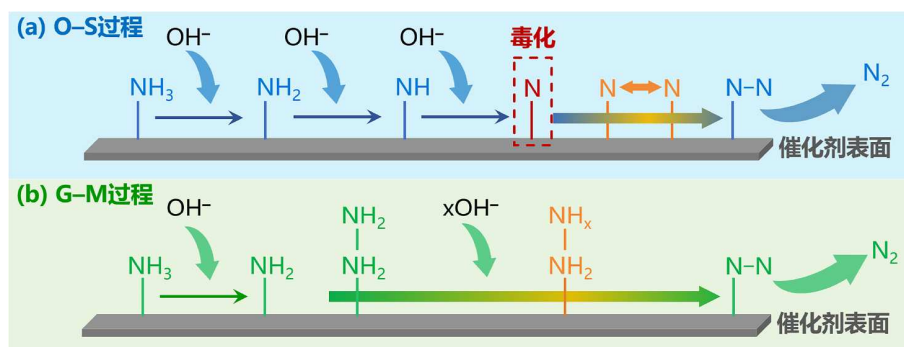


图1 (网络版彩色)eAOR的两种主要机理路径。(a) Oswin-Salomon(O-S)路径: NH_3 经逐步脱氢生成 $-\text{NH}_x$ 物种,并可能形成表面吸附的 N_2 中间体。(b) Gerischer-Mauerer(G-M)路径: NH_3 逐步脱氢生成 $-\text{NH}_2$ 中间体,并经表面偶联形成N-N键生成 N_2

Figure 1 (Color online) Two primary mechanistic pathways of the electrochemical ammonia oxidation reaction (eAOR). (a) Oswin-Salomon (O-S) pathway: NH_3 undergoes stepwise dehydrogenation to $-\text{NH}_x$ species, possibly leading to surface adsorbed N_2 intermediate. (b) Gerischer-Mauerer (G-M) pathway: NH_3 undergoes successive dehydrogenation to $-\text{NH}_2$ intermediates, followed by N-N bond formation via surface coupling to produce N_2

完全衰退。此外,根据O-S路径, $^*\text{NH}$ 物种在富 OH^- 环境下持续脱氢会生成大量的表面 $^*\text{N}$,这种强吸附的残留物种是Pt系催化剂中毒的主要来源^[24,25]。实验表明,表面 OH^- 浓度(即电解液pH或界面亲水性)对中间体演化路径具有重要影响。

2.3 速控步骤与界面 OH^- 浓度的关联

eAOR涉及多步电子/质子转移,其动力学瓶颈因机理与环境条件而异。在O-S路径中, $^*\text{NH}_3 \rightarrow ^*\text{NH}_2$ 的初始脱氢通常被认为是速控步骤,该过程能垒较高,且需要表面 OH^- 作为质子受体参与PCET,因此对界面 OH^- 浓度高度敏感^[26,27]。若 OH^- 供应不足, $^*\text{NH}_2$ 难以及时生成,反应速率显著下降;而过度富 OH^- 时则可能促进深度脱氢,导致 $^*\text{N}$ 的积累与表面中毒。

在G-M路径中,速控步骤往往转移至 $^*\text{NH} \rightarrow ^*\text{NH}$ 的二聚反应。该过程的活化能受 $^*\text{NH}$ 覆盖度控制,而覆盖度又受到 OH^- 浓度与外加电位的双重调节^[28,29]。适度 OH^- 浓度有助于维持 $^*\text{NH}$ 的稳定吸附态,促进二聚生成 N_2H_2 ;但在强氧化或过高 OH^- 条件下, $^*\text{NH}$ 易被进一步脱氢,转而进入O-S路径,降低G-M贡献^[30]。实验与理论均表明,不同晶面的速控步骤差异显著:在Pt(100)上,RDS通常是 $^*\text{NH}$ 二聚,且对 OH^- 环境依赖性更强^[31,32];而在Pt(111)或Pt(110)上,RDS则偏向于逐步脱氢过程^[33,34]。原位ATR-SEIRAS、SERS与DFT模拟一致显示,调节界面 OH^- 浓度不仅能加速PCET,还可能在一定程度上切换反应路径,从而决定O-S与G-M的竞争^[16,35]。因此,合理设计能够调控 OH^- 供给与迁移的界面环境(如氧化物/LDH复合结构),是突破速控瓶颈的

有效策略。综上,速控步骤不仅决定了eAOR的动力学效率,也深刻依赖界面 OH^- 浓度与分布。明确这一耦合关系,为后续催化剂设计提供了关键参照。

2.4 eAOR的选择性挑战与调控策略

eAOR的核心目标是实现氨向氮气的高效、定向转化。然而,由于该反应涉及多电子/质子转移与复杂的中间体演化,其选择性问题一直是限制实际应用的关键瓶颈之一。一方面,eAOR常与水氧化反应(WOR)在阳极表面激烈竞争,两者均依赖表面羟基/氧物种参与质子耦合电子转移(PCET),使得 O_2 与 N_2 的生成路径在热力学和动力学上难以区分^[36]。另一方面,即便 NH_3 脱氢反应顺利启动,反应过程中仍可能产生不完全氧化产物,如 N_2H_4 、 NO_2^- 、 NO_3^- 等,这些副产物不仅降低法拉第效率,也会造成电极中毒与环境风险。

当前的研究共识是,影响eAOR选择性的决定性因素在于N-H键与O-H键活化过程的竞争关系。在多数金属表面, OH^- 的吸附活化优先级较高,使得WOR更易发生,而 NH_3 分子由于键能较高($\sim 391 \text{ kJ mol}^{-1}$),其N-H键断裂动力学缓慢,从而被动处于竞争劣势。这一特性解释了在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiOOH 等催化剂中,往往观察到WOR占据主导,导致 N_2 的选择性低于50%。

为解决这一问题,研究者提出了多种调控策略。首先,通过电子结构调控可定向弱化N-H键。 Cu^{2+} 可与 NH_3 分子形成配位结构,显著降低N-H键解离能,而对 H_2O 的O-H键几乎不产生影响,从而在 BiVO_4 光阳极中实现了对WOR的有效抑制,使 N_2 的选择性显著提升(O_2 法拉第效率由38.5%降至6.2%)^[36]。这一“选择性配

位-靶向活化”策略为提升eAOR选择性提供了思路。其次,构建界面微环境以调节反应路径。在Pt-氧化物或Pt-LDH复合体系中,界面OH⁻的富集与动态迁移能力可以显著影响NH₃脱氢与二聚过程。若界面过度富OH⁻,逐步脱氢的O-S路径容易主导,伴随*N积累与毒化;而在适度OH⁻条件下,G-M路径则更有利于生成N₂。这表明,通过界面微环境设计来平衡OH⁻供给,不仅关乎反应速率,也直接影响产物选择性。此外,外加助剂与协同催化策略也被证明有效。例如,少量过渡金属(如Cu、Co)的引入,不仅提供了额外的电子态调节,还可通过形成弱配位中心选择性稳定*NH₂中间体,促进其二聚生成N-N键,从而避免毒化物种*N的累积。该机制在PtIrCu高指数晶面合金体系中得到了实验证实,其在NH₃脱氢过程中表现出优先的NH_x二聚路径,显著提高了N₂的选择性^[37]。

综上,eAOR的选择性问题不仅仅是副反应的抑制,更是一个反应路径重构与中间体定向活化的系统性难题。未来研究需要在三个层面展开:其一,从电子结构层面引导NH₃的优先活化,避免WOR与OER竞争;其二,从界面微环境层面平衡OH⁻浓度,确保反应走向N₂而非毒化副产物;其三,从催化剂整体设计层面实现多组分协同与动态调控,为eAOR高选择性转化构建系统化路径。这不仅对氨燃料电池的高效运行具有决定意义,也为氨基废水处理等环境应用提供了理论支持与材料依据。

3 单金属材料中的结构调控

3.1 晶面工程: Pt(100)的优越性与依赖性

贵金属Pt由于其独特的d轨道结构与中间体调控能力,长期作为eAOR反应中最具代表性的催化金属。不同晶面原子构型显著影响其对氨氧化反应的催化路径与效率,因而晶面工程成为Pt基催化剂研究的核心手段之一^[38]。

在众多Pt晶面中,Pt(100)被广泛认定为氨氧化反应中活性最高的晶面。理论计算表明,该面上NH₃的吸附能适中,既能有效稳定关键中间体,又避免毒化副产物的累积(图2(a))^[39]。实验研究进一步证实,Pt(100)有利于促进NH₃分子的初步吸附、逐步脱氢及NH₂自由基的二聚反应^[24,39,41]。相比之下,Pt(111)晶面吸附能力较弱,主要遵循O-S路径,难以形成稳定的N-N键;Pt(110)虽为开放面,但其重构易失活,活性不具持续性^[42]。

尽管Pt(100)具备最优的反应匹配性,但其催化性能高度依赖于表面OH⁻的局部浓度分布。Koper等人指出,其活性呈显著pH依赖性,说明OH⁻参与的质子耦合电子转移过程在该晶面上尤为关键(图2(b))^[40]。这对材料设计提出了更高要求,不仅需合成特定晶面的Pt构型,还需精准调控界面水化环境和局部电荷分布。

3.2 晶面调控的合成策略

针对Pt(100)晶面的定向合成,研究者提出了多种合成路线。其中,脉冲激光沉积(PLD)技术可在惰性衬底上生长高度定向的Pt(100)薄膜,实现晶面构型的可控构建。Guay等人利用该策略构建了单一取向的Pt(100)薄膜,并在eAOR中展现出优异活性^[43-45]。另一种方法为有机相合成技术,通过调节配体分子与晶面生长速度差异,诱导Pt纳米结构向方块形貌方向演化,从而优先暴露Pt(100)晶面。邵敏华团队制备了表面修饰的Pt纳米方块,并通过界面修饰进一步增强其eAOR活性^[46]。

尽管上述方法在实验室条件下取得一定成果,但仍存在明显限制:一是有机配体在晶面诱导过程中常常残留,导致表面活性位点被遮蔽;二是晶面控制高度依赖合成环境(温度、浓度、还原剂等),可控性弱;三是难以实现大规模放大,阻碍实际应用。

3.3 高指数晶面: 潜力与挑战

在Pt单金属体系中,高指数晶面(如(210)、(730)、(310))因其丰富的边角位点,被广泛认为在理论上具备更优的电子转移与中间体活化能力。然而,目前在eAOR领域的直接实验报道仍然缺乏。主要障碍在于:一方面,高指数晶面合成难度大且表面能高,往往在反应条件下发生重构;另一方面,单质Pt高指数晶面在*NH_x或*N覆盖下可能发生毒化,导致长期稳定性不足。因此,未来的设计趋势不应局限于单一高指数晶面,而是需通过多晶面协同、异质界面构筑及电子结构调控,实现活性、稳定性与合成可行性之间的综合平衡。

尽管高指数晶面策略在单金属Pt体系中缺乏直接应用,但在相关合金体系中已有代表性进展。例如,高指数CuFeO₂多面体可在反应过程中发生自限性表面重构,生成Cu掺杂FeOOH层,显著降低*NH₃→*NH₂脱氢能垒^[9];PtIrCu高指数枝晶合金通过暴露(553)、(331)和(221)等高指数晶面,展现出优异的质量活性和NH_x二聚优势,有效缓解*N_{ads}、NO_x的毒化问题^[37,47];Ni单原

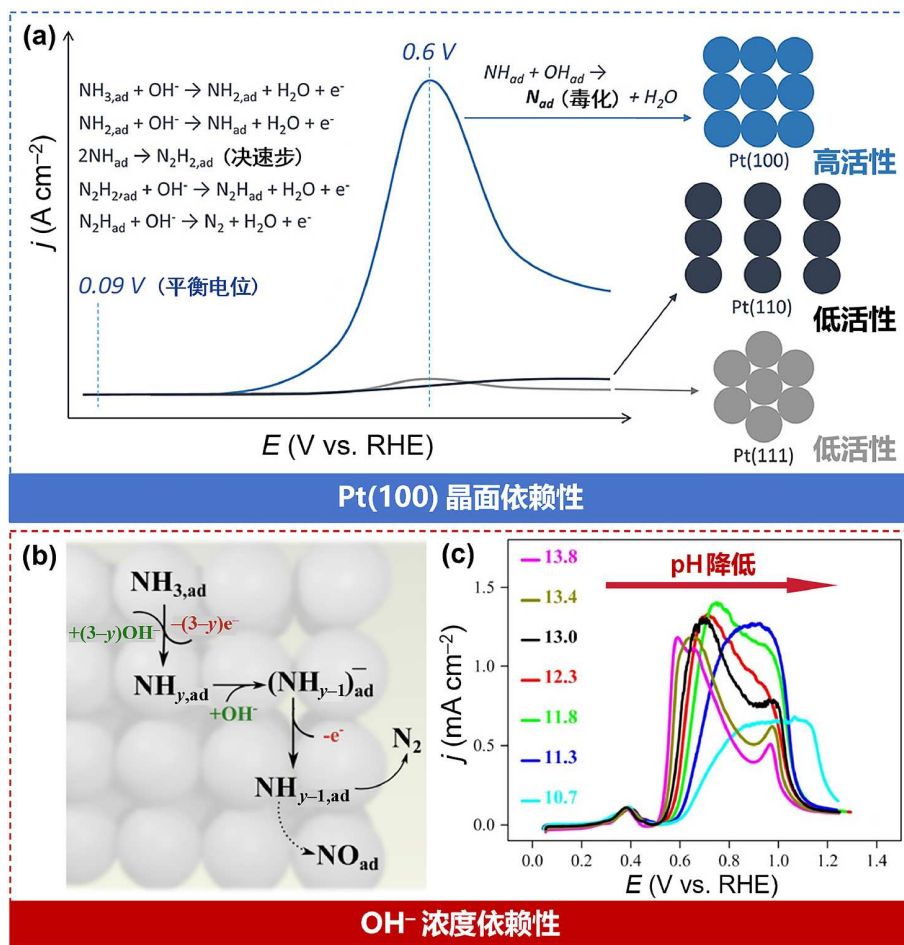


图 2 (网络版彩色)eAOR对铂晶面与pH条件的依赖性. (a) 不同Pt晶面上的eAOR活性对比^[39]. (b) Pt(100)晶面上eAOR电流密度随pH变化的趋势^[40].

Figure 2 (Color online) Dependence of eAOR on Pt crystal facets and interfacial pH. (a) Comparison of eAOR activity on different Pt facets^[39]. (b) Variation of eAOR current density on Pt(100) as a function of electrolyte pH^[40].

子掺杂的PtMo(220)晶面成功被激活, 形成双活性构型, 掺杂引起的电子重分布有效降低了(220)晶面的eAOR反应能垒, 使得Ni-PtMo催化剂展现出低起始电位和高电流密度^[48]. 这些案例为未来单金属高指数晶面的开发提供了重要借鉴.

3.4 其他单一贵金属催化剂

除Pt外, 关于其他单一贵金属的研究报道相对有限, 多数集中在Pd、Ir、Rh等体系中. 但与Pt相比, 这些金属的氨氧化本征活性不足, 且中间体毒化更为严重, 因此常作为合金化或异质界面的辅助元素使用, 而非单独研究的核心对象. 相对而言, Au的研究具有一定代表性. Xie等人利用表面增强拉曼光谱对Au电极上的氨电解分解进行原位表征, 首次直接观测到 *NH_2 、

*NH 和 *NNH 等关键中间体, 揭示了多步脱氢与氮-氮偶联并行的反应路径. 这一发现不仅为eAOR机理研究提供了新的证据, 也表明Au虽然整体活性较低, 但在机理解析和中间体识别方面具有独特价值^[49].

综合来看, Pt仍然是最具代表性的单金属催化剂, 而Au的研究更多为机理验证提供工具性价值, 其余单一贵金属的研究则较为稀缺. 这也正是近年来研究重心逐步转向合金化与复合体系的主要原因.

3.5 当前挑战与未来方向

尽管晶面工程已在单金属催化剂设计中取得显著进展, 但仍面临以下挑战: 一是晶面定向的规模化制备难度较大, 尤其在兼顾结构完整性与高比表面积时更为突出; 二是合成过程中常伴随配体或还原剂残留, 导

致表面电子结构偏移, 从而影响真实催化活性; 三是单一金属体系在应对复杂反应路径和抗毒化方面的调节空间有限. 展望未来, 单金属体系仍可作为揭示本征反应机理与构效关系的重要模型平台. 在此基础上, 应进一步推动以下方向的发展: 一是合金化与界面工程结合, 以实现晶面电子结构的协同调控; 二是原位表征与理论模拟融合, 用于追踪晶面在反应过程中的动态演化; 三是可控制备与规模化策略探索, 构建兼具结构稳定性与高活性的晶面催化体系. 通过上述多维协同调控, 有望突破单一金属体系的局限, 实现活性-稳定性-结构可控性的统一优化.

4 合金催化剂的性能优化与挑战

为突破单一金属催化剂在eAOR中的晶面依赖与中毒瓶颈, 研究者广泛探索了贵金属合金体系^[50-52], 通过引入第二或第三金属元素实现对催化剂表面电子结构、晶面稳定性与中间体吸附能的精确调节. 这一策略不仅有望提高催化活性, 同时可显著降低贵金属用量、提高成本效益, 成为当前DAFC阳极材料发展的重要方向之一^[53].

4.1 合金元素选择与作用机制

在合金设计中, 第二金属的选择通常基于以下逻辑: (1) 电负性差异: 引发电子转移, 调整Pt位点的 d 带中心; (2) 晶格应变效应: 诱导原子排布扭曲, 影响吸附构型; (3) 催化位点协同作用: 形成新界面或复合催化中心.

研究表明, 5d金属(如Ir)相比4d金属(如Rh、Pd)在eAOR中表现出更优的活性与稳定性. Koper等人系统研究了不同族别金属合金的催化性能, 发现5d金属的电子结构更易激活 NH_3 氧化反应的关键路径^[54].

4.2 三元合金与高指数晶面: PtIrCu系统的构建与挑战

广西大学沈培康团队利用有机相合成法, 构建了高指数面结构的PtIrCu三元合金催化剂, 其超支化凹八面体形貌暴露出大量高活性位点, 有效提升了eAOR初始活性^[37,47]. 该体系通过三种金属间的电子协同作用优化了Pt表面 d 带中心, 增强了中间体活化能力.

然而, 高指数晶面因其具有较高表面能, 容易引发催化剂中毒与溶解, 尤其在操作电位区间内, 其边角位点易被 $\ast\text{N}$ 物种或残余氨络合中间体占据, 导致活

性迅速衰减. 因此, 该类催化剂尽管短期内活性突出, 但稳定性仍是制约其推广的核心难题.

4.3 晶面诱导电子调控: PtMo-Ni构型的非对称激活

苏州大学晏成林团队提出以Ni修饰PtMo合金的策略, 实现对Pt(220)晶面的定向激活与电子聚集调控, 通过晶格拉伸应变调控Pt位点电子密度, 成功诱导出非传统晶面的高活性^[48]. 该设计突破了对Pt(100)晶面的依赖, 展现出构型创新与反应路径调控的双重优势. 这一策略表明, 即使不是常规活性晶面, 通过电子结构诱导也可构建高效活性位点.

韩国光州科学技术学院的Choi团队深入研究发现Pt在高电势下中毒且溶解失活的现象, 为合理的电化学研究方法奠定了基础^[55], 这一结果揭示, 即使非传统晶面(如Pt(220))在理论上不具备最高活性, 也可通过电子结构调控赋予其新功能, 为多晶催化剂设计提供重要参考模型.

4.4 Ir-Free合金策略的典型探索: Pt₃PdNi三金属体系

南京大学李逸课题组提出基于电负性与氧化亲和力调控策略, 构建了Ir-free三金属合金Pt₃PdNi, 用于eAOR催化^[56]. 该策略通过引入与Ir电负性相似的Pd, 以及高氧化亲和力的Ni, 实现对Pt表面电子结构与中间体吸附行为的协同优化.

该催化剂在碱性条件下展现出优异性能, 起始电位约0.45 V, 质量活性高达252.9 A g⁻¹, 接近甚至超越商业PtIr/C. 理论计算揭示Pd/Ni的掺杂提升了Pt表面 d 带中心, 显著降低 $\ast\text{NH}_3 \rightarrow \ast\text{NH}_2$ 的反应能垒, 有效增强eAOR过程中的脱氢动力学. 该工作表明, 通过合理元素组合与电子结构调控, 可在不引入Ir的前提下实现高效eAOR催化性能, 为后续非Ir贵金属催化剂的开发提供了思路.

5 Pt与氧化物/氢氧化物复合策略: 界面微环境的调控

为进一步突破Pt催化剂在eAOR过程中的中毒瓶颈与晶面依赖性, 近年来研究者逐步转向复合材料策略, 通过构建金属-氧化物或金属-氢氧化物异质界面, 调控催化剂表面电子结构与局部反应环境. 在该体系中, 界面OH⁻浓度与状态被认为是决定催化性能的关键因素之一, 不仅可调控反应路径选择, 还可影响 $\ast\text{NH}$

中间体的吸附-转化行为。本节主要聚焦于Pt基催化剂与氧化物/氢氧化物构建异质界面体系的研究进展, 强调界面电子结构调节与OH⁻微环境供给在提升eAOR活性与稳定性中的关键作用。

5.1 氧化物复合策略: 调控电子结构与OH⁻供给

氧化物材料(如CeO₂、Y₂O₃、La₂O₃、Sm₂O₃等)常被作为电子调节剂或OH⁻供体, 引入Pt基催化体系中。Eguchi团队系统研究了这些氧化物与Pt构建复合结构的影响, 发现氧化物可以通过促进表面OH⁻迁移与存储, 提高Pt表面的OH供给能力, 从而在eAOR反应过程中缓解*NH物种的覆盖中毒问题, 提高整体活性^[57]。此外, 氧化物与Pt间的电子相互作用也可影响Pt的d带结构, 改变吸附行为。Baranova团队构建的Pt-NiO与Pt-MnO₂界面通过诱导电荷转移, 显著降低了Pt表面*NH物种的吸附能, 进而降低了氨氧化起始电位, 提高了eAOR催化效率^[58]。这类设计强调了电子结构与界面氢键协同调控的复合作用, 为进一步界面设计提供了启示。然而, 氧化物材料的O²⁻调节空间有限, 且界面较为刚性, 难以动态调节OH⁻浓度, 不利于在不同反应阶段实现精准OH⁻供给, 成为进一步性能提升的障碍。

5.2 氢氧化物与LDH: 二维结构构建连续OH⁻微环境

相较于传统氧化物, 过渡金属氢氧化物(如Ni(OH)₂)和LDH具有更丰富的结构调控空间与更高的OH⁻调节能力。LDH以其二维层状结构、可插层性与双金属位点协同, 被广泛用于界面构建。韩景宾团队通过插层调控制备了不同层间距的NiAl-LDH, 发现层间距的扩大可提升LDH的氧化电位, 从而增强其OH⁻供给能力, 对Pt界面形成可调式OH⁻微环境^[59]。Boettcher团队则研究了Fe掺杂对NiFe-LDH氧化重构行为的影响, 指出Fe含量增加会提高氧化电位, 进一步调节其对OH⁻的释放能力与表面活性位点结构^[60]。这些结果表明, LDH可通过调控结构单元、氧化态演化与电荷密度, 实现界面OH⁻供给能力的动态调节, 为Pt基材料提供更具适应性的协同界面。

近年来, 关于LDH基材料在eAOR中的应用已有多项代表性工作, 进一步展示了其结构可调性与界面微环境调控能力。例如, Ni基氢氧化物在引入Cu元素后可实现由 α -Ni(OH)₂向 α/β -NiCu混合相的转变, 显著提升电化学活性面积与电流密度, 并在双位点作用下促进OH⁻的协同吸附与NH_x物种的脱氢, 最终增强N₂选择

性(图3(a))^[61]。CuCo-LDH纳米片直接生长于碳布电极时, 则表现出优异的氨氧化选择性与法拉第效率, 其中Cu作为NH₃吸附中心, 而Co促进脱氢和偶联反应, 有效抑制副产物生成(图3(b))^[62]。此外, N掺杂NiZnCu-LDH/rGO电极可作为双功能催化剂实现氨氧化驱动的混合电解体系, 在能量利用效率和稳定性上均显著优于传统OER体系(图3(c))^[63]。

更值得注意的是, LDH与贵金属的复合也展现出优势。例如, Pt修饰NiCo-LDH纳米花可通过电子耦合与界面OH⁻供给的协同, 实现较低过电位和良好的稳定性(图3(d))^[64]。而B掺杂NiFe-LDH纳米片则通过引入无定形-晶体界面与高价态金属位点, 实现兼具AOR与HER的双功能催化性能, 为构建高效混合电解体系提供了新的设计思路(图3(e))^[65]。

总体而言, 这些工作进一步印证了LDH材料在调控界面OH⁻微环境、稳定中间体演化路径及提升催化活性方面的独特潜力, 并为未来构建多功能、低成本、高稳定性的eAOR催化体系奠定了坚实基础。

5.3 LDH-Pt复合体系中的构效机制

将Pt纳米颗粒或单原子锚定于LDH层间或表面, 可形成高度协同的异质结构, 调控界面电荷密度与中间体吸附模式。一方面, LDH表面/层间OH⁻可显著降低Pt表面*NH中毒趋势; 另一方面, LDH结构中的金属阳离子(如Ni²⁺、Fe³⁺)还可与Pt发生电子耦合, 优化其d带中心, 增强电子传递能力。中国石油大学(华东)闫子峰团队进一步发现, 通过调变LDH中金属种类(如Co、Mn、Fe), 可系统调节其氧化电位与表面OH⁻吸附特性, 从而精准匹配Pt的反应电位窗口, 实现eAOR路径的协同控制^[66]。

当前代表性研究已初步构建了“LDH提供OH⁻微环境+Pt活化电子反应位点”的双功能协同机制, 为提升eAOR性能提供新思路。但仍存在以下问题: 一是LDH层间离子迁移速率受限, 影响电子-OH⁻协同速度; 二是异质界面稳定性差, 长周期运行中可能发生重构或活性丧失; 三是缺乏原位/实时手段揭示Pt-LDH界面反应过程中的OH⁻迁移与中间体行为演化机制。

5.4 电子效应与OH⁻微环境的协同作用

综合现有研究可见, 电子效应与OH⁻微环境效应在电催化氨氧化中分别通过不同途径调控反应动力学。电子效应主要依赖于合金化、异质原子掺杂或界面电

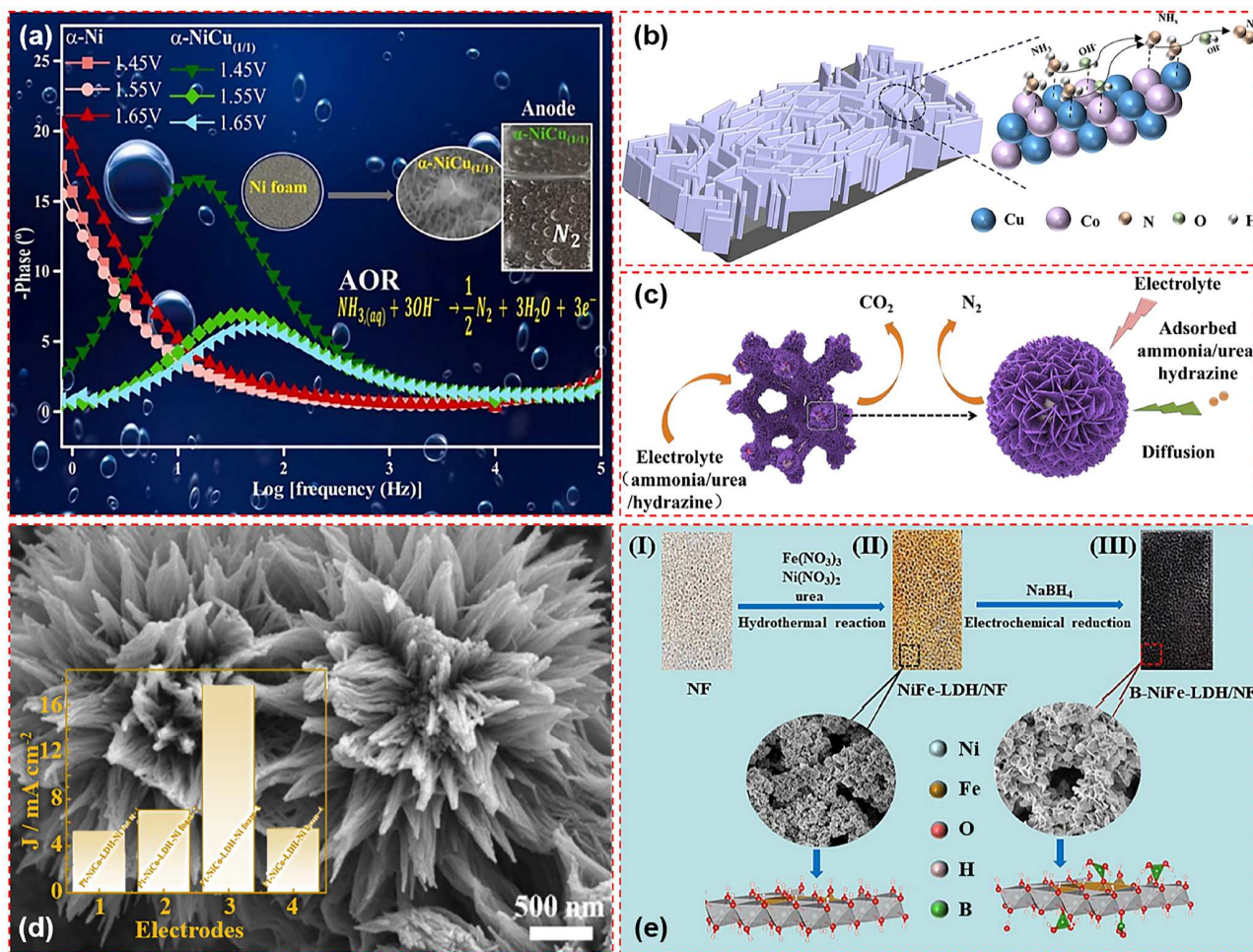


图 3 (网络版彩色)代表性LDH基催化剂在电催化氨氧化中的构筑策略与构效关系。(a) Cu掺杂促进 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 由 α 相向 α/β 混合相转变,形成更大层间距与更多活性位点^[61];(b) CuCo-LDH自支撑电极中,Cu位点吸附 NH_3 ,Co位点促进脱氢,实现高氮气选择性^[62];(c) N-NiZnCu-LDH/rGO复合电极在混合体系中实现高效氨氧化^[63];(d) Pt-NiCo-LDH纳米花电极通过界面协同优化电子结构与 OH^- 微环境^[64];(e) 掺硼 NiFe-LDH构建非晶-晶体界面和高价态金属位点,展现出AOR/HER双功能催化性能^[65]

Figure 3 (Color online) Representative LDH-based electrocatalysts for ammonia oxidation and their structure-activity correlations. (a) Cu doping induces $\alpha \rightarrow \alpha/\beta$ phase transition in $\text{Ni}(\text{OH})_2$, forming enlarged interlayer spacing and enriched active sites^[61]. (b) In the CuCo-LDH self-supporting electrode, Cu sites enable NH_3 adsorption and Co sites enable dehydrogenation, achieving high N_2 selectivity^[62]. (c) N-NiZnCu-LDH/rGO hybrid electrode achieves efficient ammonia oxidation in hybrid systems^[63]. (d) Pt-NiCo-LDH nanoflower electrode exhibits interfacial synergy for optimized electronic structure and OH^- microenvironment^[64]. (e) B-doped NiFe-LDH forms amorphous-crystalline interfaces and high-valent active sites for bifunctional AOR/HER catalysis^[65]

子耦合等方式,调节活性中心的电子结构与 d 带中心位置,从而改变 $^*\text{NH}_x$ 物种的吸附强度和逐步脱氢能垒。这一机制在典型的Pt基合金体系中表现尤为突出,例如Pt-M($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$)催化剂普遍表现出优化的 $^*\text{NH}$ 吸附与较低的反应势垒^[28,29,31~34,56]。同时,非贵金属掺杂或电子缓冲策略(如富勒烯网络、空位工程、单原子调控)也被证明能够有效缓解 $^*\text{NO}_x$ 或 $^*\text{N}$ 的毒化问题,并降低速控步骤能垒^[26,30,35]。

相比之下, OH^- 微环境效应更强调界面离子供应与

PCET步骤的调控。通过构建氢氧化物/氧化物界面或引入层状双氢氧化物(LDHs),可以有效促进 $^*\text{NH}$ 脱氢和 $^*\text{NH}_2$ 二聚,抑制 $^*\text{N}$ 的过度积累与中毒现象^[16,27,67,68]。例如,分子催化剂研究表明,氢键辅助的 OH^- 迁移及质子耦合脱氢能够显著改善N-N耦合路径^[16,67,68],而Ru基和Fe基分子体系则展示了 OH^- 浓度对中间体转化及路径分支的关键调控作用^[27]。

需要指出的是,这两类效应并非彼此独立,而是具有潜在的互补与协同关系:一方面,电子效应能够提供

合适的中间体吸附能; 另一方面, 界面OH⁻的适度供给则保障了PCET的顺利进行. 因此, 未来的研究方向应聚焦于电子结构调控与界面环境设计的有机结合, 例如在Pt-Ni(OH)₂或Pt-LDH复合体系中, 同时利用Ni或LDH的电子修饰作用和OH⁻调控功能, 实现对“吸附-脱氢-二聚-脱附”全过程的整体优化, 从而显著加快eAOR动力学并提升长期稳定性.

6 分子电催化剂: 均相体系的前沿探索

在传统异相催化系统中, 活性位点分布的不可控性常常限制对反应路径的精确调控. 相比之下, 分子电催化剂凭借明确的结构、可调的电子环境和良好的可溶性, 为解析氨氧化反应机制、优化反应路径和提升催化效率提供了独特平台. 近年来, 金属络合物在AOR中的应用日趋增多, 并展现出优异的活性和选择性^[69].

6.1 含吡啶取代基的铁电催化剂

美国密歇根州立大学研究团队报道了一类基于吡啶修饰的铁电催化剂, 其结构特点为二茂铁骨架上共价引入吡啶官能团^[19]. 该类催化剂在二甲基亚砜中展现出优异的氨氧化活性, TOF高达560 h⁻¹, 而起始过电位为770~820 mV, 远低于常见非贵金属催化剂(图4(a))^[19].

通过变温核磁实验和DFT分析, 研究发现吡啶基团通过氢键促进质子耦合电子转移(PCET)过程, 是提升催化性能的关键. 此外, 该体系在ND₃体系中表现出较低的同位素效应, 进一步证实了PCET机制. 该类催化剂兼具分子尺度的结构调控能力和电荷转移协同调节能力.

6.2 悬挂磺酸基团的钉络合物

山东大学与中国科学院团队报道了一种悬挂磺酸基团修饰的钉配合物(Ru-bds-Mepy), 该体系在MeCN中展示出TON=390, TOF=51.47 s⁻¹的优异电催化活性^[16]. X射线衍射和核磁共振波谱显示, 磺酸基团通过氢键稳定配位NH₃分子, 协助质子的高效转移, 从而降低PCET反应步骤的能垒(图4(b))^[16]. 理论计算表明, 氨氧化路径中存在[Ru⁶⁺≡N]中间体, 其可与游离氨发生无能垒的亲核攻击快速形成N-N键. 该研究展示了辅助基团设计策略在均相催化中对反应机理的调控作用.

6.3 金属-金属双核钉配合物

氨电催化氧化的一大挑战是如何在温和条件下实现N-N键形成. 对此, 威斯康星大学麦迪逊分校Berry团

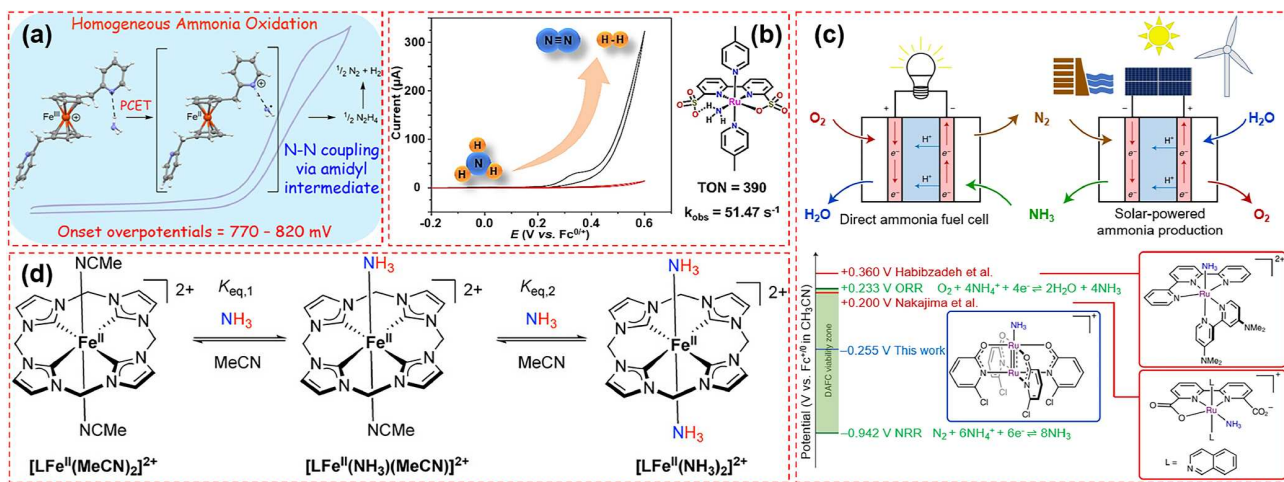


图 4 (网络版彩色)分子催化体系中eAOR的构效关系与反应机制示意图. (a) 含吡啶修饰铁中心的二茂铁衍生物通过氢键辅助PCET过程, 生成*NH₂自由基并偶联生成联氨中间体^[19]; (b) Ru-bds-Mepy 分子催化剂通过磺酸基团介导氢键作用促进质子转移, 实现高效氨氧化(TON=390, TOF=51.47 s⁻¹)^[16]; (c) 可再生能源驱动的氮-氨循环体系示意, 展示以eAOR为阳极反应的DAFC与氨合成过程的能量耦合^[67]; (d) 宏环铁配合物被NH₃逐步取代, 揭示可调控配位环境的分子模型^[68]

Figure 4 (Color online) Illustration of structure-activity relationship and mechanistic insight of eAOR in molecular electrocatalysts. (a) Pyridine-functionalized ferrocenyl Fe complexes enable hydrogen-bond-assisted PCET, generating *NH₂ radicals that couple to form hydrazine intermediates^[19]. (b) Ru-bds-Mepy molecular catalyst achieves efficient eAOR via sulfonate-mediated H-bonding, facilitating proton transfer (TON = 390, TOF = 51.47 s⁻¹)^[16]. (c) Illustration of renewable energy-driven nitrogen-ammonia energy cycle, demonstrating the energy coupling between DAFC with eAOR as anode reaction and NH₃ synthesis^[67]. (d) Macrocyclic Fe(II) complexes exhibit sequential NH₃ coordination, illustrating the molecular model with tunable coordination environment^[68]

队开发了一种稳定的金属-金属键合的二钌配合物^[67], 该分子不仅能够在室温下实现氨向氮气的电催化转化, 还能在-255 mV的低电位下运行, 显著低于氧还原反应(ORR)的热力学电位. DFT分析表明, 该分子通过Ru-NH₂中间体完成氨的脱氢和二聚过程, 避免了高能Ru≡N氮化物路径, 从而显著降低了反应能垒(图4(c))^[67]. 重要的是, 该钌配合物可以通过与氧气反应再生, 展示出完整的氧化还原循环能力, 具备直接应用于DAFC的潜力.

6.4 基于含N-杂环卡宾(NHC)配体的铁络合物体系

美国PNNL Bullock团队报道了一类含N-杂环卡宾配体的宏环铁配合物, 通过该结构实现了氨在低温下的高效化学与电催化氧化^[68]. 在化学催化中, 该体系使用[(p-MeOC₆H₄)₃N]⁺为氧化剂实现了182次循环产氮; 而在电催化条件下也可获得TOF为9.3, 法拉第效率达75%. DFT分析揭示了Fe⁴⁺-(NH₂)₂关键中间体的生成, 并通过双金属耦合路径完成N-N键的形成(图4(d))^[68].

本章系统综述了均相分子催化剂在电催化氨氧化中的最新研究进展, 强调了结构设计—电子调控—反应路径匹配之间的构效关系. 相比异相金属体系, 分子催化剂通过配体调控和辅助基团引入, 实现了对中间体稳定性、PCET过程、活化能垒的精准控制, 拓展了AOR催化剂的设计边界. 未来发展中, 分子催化剂的异质化固定、界面耦合及大电流密度条件下的稳定性探索将成为重要方向. 特别是在燃料电池等实际应用背景下, 如何将均相催化的优异性能迁移至可加工电极结构中, 是该领域亟需解决的关键问题.

7 非贵金属与新兴材料催化氨氧化的突破进展

近年来, 为了解决贵金属资源匮乏、高成本及易中毒等问题, 研究者将目光投向了非贵金属体系和新兴材料架构, 用于eAOR. 这些材料不仅展示出优异的活性和稳定性, 还通过结构设计和反应机制调控, 逐步实现了对传统Pt系催化剂的性能追赶甚至超越. 本章聚焦氧空位工程、双金属协同催化、原子级位点构建与分子催化策略等新方向, 系统总结非贵金属和新兴催化体系在氨氧化领域的最新进展.

7.1 双非贵金属设计

天津大学康鹏团队基于Ni(OH)₂/SnO₂材料构建了

协同作用体系, 实现了氨向氮气的高选择性转化. 在1.55 V vs. RHE电位下, 该催化剂的N₂选择性高达84.2%, 而分电流密度达到2.7 mA cm⁻². 研究表明, Sn抑制了OER副反应, 并通过竞争吸附OH⁻促进NH₃在NiOOH位点上的活化, 协同实现氨的高效脱氮转化^[18]. 这为设计选择性优先生成N₂的双功能催化剂提供了可行策略(图5(a))^[18].

南开大学张慧敏团队构建了一种新型NiCu₃-N-C双原子位点催化剂, 在1.50 V条件下实现了高达99.58%的N₂选择性与99.52%的NH₄⁺-N去除效率, 法拉第效率为86.6%. Ni与Cu双位点之间形成的协同电子结构使催化剂遵循G-M路径, 有利于胂类中间体稳定生成并促进N-N键的形成(图5(b))^[70]. 相比传统纳米颗粒催化剂, 这种原子级结构在表达均一性、路径选择性方面均显示出优势^[70].

7.2 缺陷工程

西湖大学王建辉团队开发了通过原位电化学方法引入富含氧空位的CuO纳米线结构, 显著激活了原本惰性的CuO在氨氧化过程中的电催化性能. 富含氧空位的CuO在1.19 V vs. Hg/HgO下电流密度达120 mA cm⁻², 且可稳定运行超过400 h, 是目前报道中最稳定的非贵金属eAOR催化剂之一(图5(c))^[71]. 理论计算表明, 氧空位提升了Cu表面d带中心能级, 有利于吸附*NH_x中间体并降低关键反应步骤的能垒^[71]. 该工作证明了动态平衡状态下氧空位的稳定存在及其在氨氧化反应路径调控中的核心作用.

南开大学陈海军、孙涵、孙陆团队报道, 在非水体系中引入空位的CeO_x纳米材料显著增强了对NH₃氧化反应的活性与稳定性. 实验表明, 该材料的N₂法拉第效率约为商业Pt/C的两倍, 起始电位更低^[72]. 机制分析指出, 氧空位不仅提高了NH₃分子的吸附能力, 而且促进了初始脱氢过程, 最终使得CeO_x催化剂偏向于遵循G-M路径形成N-N键(图5(d))^[72].

非贵金属及新兴材料催化体系正在以多元策略突破传统贵金属催化氨氧化的局限. 氧空位工程、双金属协同、原子级活性位点以及分子电催化平台的快速发展, 正在构建更低成本、更高效率、更机制可控的氨氧化催化技术体系. 未来, 该领域需进一步解决非贵金属催化剂在碱性及中性条件下的稳定性、长周期运行耐久性, 以及材料通用合成策略等问题, 为面向工业应用的高性能材料奠定基础.

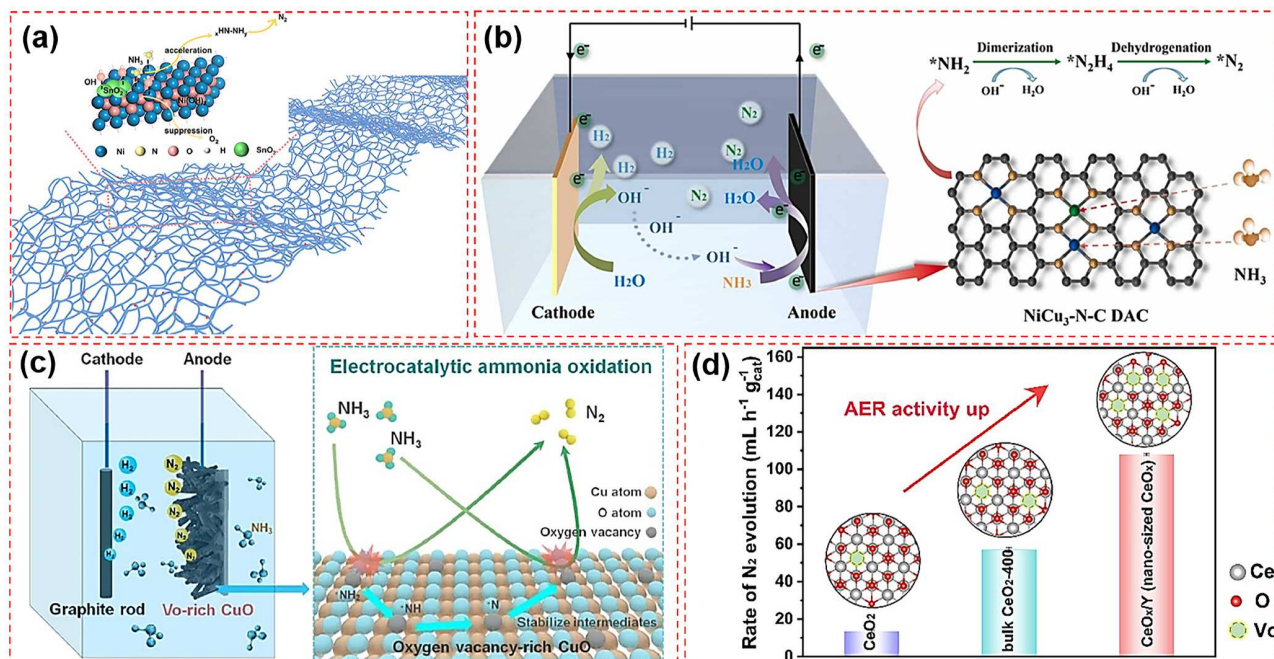


图 5 (网络版彩色)缺陷工程驱动的非贵金属催化剂在eAOR中的构效关系与机制探索. (a) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SnO}_2$ 复合催化剂中, Sn促进 NH_3 吸附并抑制OER, 而 NiOOH 促进 $^*\text{NH}_2/^*\text{NH}$ 二聚生成 N_2 , 实现高选择性氧化(法拉第效率84.2%)^[18]; (b) $\text{NiCu}_3\text{-N-C}$ 双原子位点催化剂中, Ni-Cu协同作用促进N-N键形成, 展现原子级构型调控的优势^[70]; (c) 含氧空位的CuO电极表现出优异稳定性(>400 h@200 mA cm^{-2}), 理论表明空位上移Cu d 带中心并稳定 $^*\text{NH}_x$ 中间体^[71]; (d) 纳米 CeO_x 通过空位诱导 NH_3 解离, 激活G-M路径, 表现出优异eAOR活性^[72]

Figure 5 (Color online) Structure-activity relationships and mechanistic insights of defect-engineered non-precious catalysts for eAOR. (a) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SnO}_2$ catalyst composite: Sn promotes NH_3 adsorption while suppressing OER; NiOOH facilitates $^*\text{NH}_2/^*\text{NH}$ dimerization to N_2 , achieving highly selective oxidation (Faradaic efficiency 84.2%)^[18]. (b) $\text{NiCu}_3\text{-N-C}$ diatomic catalyst: synergistic Ni-Cu interaction enhances N-N coupling, showing the advantages of atomic-level site design^[70]. (c) Oxygen-vacancy-rich CuO electrode exhibits long-term stability (>400 h@200 mA cm^{-2}), with the vacancy upshifting the Cu d -band and stabilizing $^*\text{NH}_x$ intermediates^[71]. (d) Nanosized CeO_x achieves superior AOR activity via vacancy-induced NH_3 dissociation and G-M pathway activation, outperforming Pt/C^[72]

8 总结与展望

过去十余年, eAOR领域经历了从贵金属Pt基催化剂的晶面构效关联探索, 到非贵金属催化剂体系的崛起, 以及从经验主导的材料筛选走向原位谱学、理论计算与工程构筑三位一体的理性设计阶段, 催化活性、稳定性和选择性的提升均取得显著突破. 尤其是对Pt(100)晶面活性的深度理解、电解液pH依赖性的机制厘清以及对 $\text{OH}^-/^*\text{NH}_x$ 中间体协同调控策略的不断发展, 极大地推动了eAOR催化剂的合理结构构建.

然而, 在这一体系性进展背后, eAOR作为一个多质子-多电子转移反应体系, 其面临的问题依然复杂而根深. 首先, 从机理层面看, O-S路径与G-M路径之间的主导权仍未达成统一, 在不同晶面、不同电解质和不同催化位点下反应路径的切换条件尚不清晰; 其次, 中间体 $^*\text{N}$ 、 $^*\text{NH}_2$ 的表面聚集与毒化机制, 虽已有较多定性观察, 但对其时空演化过程仍缺乏分辨率足够高

的动态解析; 再次, 电极/电解质界面处的羟基环境、氧空位调控、电子状态调变等因素, 在影响反应活性的同时, 也决定了产物分布与催化剂稳定性, 其作用机制尚需更系统的建模与实证支持.

从材料维度来看, Pt基金属依旧占据主导地位, 尤其是通过晶面控制与电子结构调控(合金化、外延包覆、异质结构筑)所带来的性能跃升, 已具备较强工程应用前景. 同时, 氧化物、氢氧化物及LDH等界面耦合材料不断展现出对 OH^- 环境调节与界面电子传递的独特优势, 已成为突破Pt单晶面依赖性的关键方向. 此外, 分子催化剂和双原子位点催化剂等新兴体系, 通过在分子尺度下构建可控反应微环境, 为理解电催化氨氧化的电子结构要求和构型适配提供了新的范式. 为便于横向比较, 我们在支持信息(表S1和S2)中系统总结了已报道的无机金属及有机分子eAOR催化剂的代表性性能参数及实验条件.

面向未来, 我们认为eAOR领域的研究应向以下几

个方向深化拓展: 其一, 需要构建统一的、跨尺度的反应机理图谱, 融合原位/实时光谱技术、DFT计算与微观动力学建模, 实现从原子层反应路径到宏观电极性能之间的映射; 其二, 催化剂结构应进一步跨越“单金属-合金-异质结-分子复合物”的边界, 以异质原子分布、界面工程、缺陷引入与电子态设计为核心, 实现对反应活性中心的精密调控; 其三, 应加强催化剂的实用化验证, 尤其是在DAFC实际运行环境下的长循环稳定性、电极集成性和反应副产物的可控性研究等薄弱环节; 其四, 结合含氨废水处理、肼合成与硝酸合成等多种氮化物转化路径, 发展多功能催化平台将是推动eAOR技术多元场景落地的重要契机。

综上, 电催化氨氧化技术路径已初现系统性, 机制认知仍在深化中, 工程挑战方兴未艾。只有打通“结构-机制-性能-应用”全链条, 未来的eAOR研究才能真正从实验优化迈向系统落地。在材料、理论与工程多学科协同之下, 电催化氨氧化将在零碳能源与绿色氮循环中实现实质性跨越。

参考文献

- 1 Tian Y, Mao Z, Wang L, et al. Green chemistry: advanced electrocatalysts and system design for ammonia oxidation. *Small Struct*, 2023, 4: 2200266
- 2 Jo C, Surendran S, Kim M C, et al. Meticulous integration of N and C active sites in Ni₂P electrocatalyst for sustainable ammonia oxidation and efficient hydrogen production. *Chem Eng J*, 2023, 463: 142314
- 3 Ashok Kashale A, Wu C T, Hsu H F, et al. *In-situ* monitoring intermediate stages in ammonia oxidation reaction via high performance NiCuBO_{x-1}/NF electrocatalysts. *Chem Eng J*, 2023, 474: 145907
- 4 Cleetus A, Teller H, Schechter A. CuCr bimetallic catalyst for selective electrooxidation of ammonia at room temperature. *ChemCatChem*, 2023, 15: e202300035
- 5 Sun H, Wang H, Qu Z. Construction of CuO/CeO₂ catalysts via the ceria shape effect for selective catalytic oxidation of ammonia. *ACS Catal*, 2023, 13: 1077–1088
- 6 Huang Q, Xie S, Hao J, et al. Spin-enhanced O–H cleavage in electrochemical water oxidation. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202300469
- 7 Zhang W, Wang X, Tan M, et al. Electrodeposited platinum with various morphologies on carbon paper as efficient and durable self-supporting electrode for methanol and ammonia oxidation reactions. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48: 2617–2627
- 8 Zhang H, Tong X, Wang H, et al. Efficient ammonia removal promoted in a bifunctional system constructed with NiCu–S/DSE electrodes. *J Cleaner Production*, 2023, 415: 137636
- 9 Zhang S, Jiang H, Yan L, et al. Self-terminating surface reconstruction induced by high-index facets of delafossite for accelerating ammonia oxidation reaction involving lattice oxygen. *Small*, 2023, 19: 2207727
- 10 Sun H, Qu Z. Progress in selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen. *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 2835–2852
- 11 Yu T, Tan K, Wu J, et al. Bifunctional interstitial phosphorous doping strategy boosts platinum-zinc alloy for efficient ammonia oxidation reaction and hydrogen evolution reaction. *Nano Res*, 2024, 17: 1182–1189
- 12 Wu R, Li F, Cui X, et al. Enzymatic electrosynthesis of glycine from CO₂ and NH₃. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202218387
- 13 Song W, Yue L, Fan X, et al. Recent progress and strategies on the design of catalysts for electrochemical ammonia synthesis from nitrate reduction. *Inorg Chem Front*, 2023, 10: 3489–3514
- 14 Ouyang L, Liang J, Luo Y, et al. Recent advances in electrocatalytic ammonia synthesis. *Chin J Catal*, 2023, 50: 6–44
- 15 Liang J, Li Z, Zhang L, et al. Advances in ammonia electrosynthesis from ambient nitrate/nitrite reduction. *Chem*, 2023, 9: 1768–1827
- 16 Xiong H, Yang J, Li J, et al. Electrochemical ammonia oxidation catalyzed by a ruthenium complex with a dangling sulfonate group. *ACS Catal*, 2025, 15: 8633–8642
- 17 Rosca V, Koper M T M. Electrocatalytic oxidation of ammonia on Pt(111) and Pt(100) surfaces. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 2513–2524
- 18 Hou J, Cheng Y, Pan H, et al. Tailored bimetallic Ni–Sn catalyst for electrochemical ammonia oxidation to dinitrogen with high selectivity. *Inorg Chem*, 2023, 62: 3986–3992
- 19 Ahmed M E, Staples R J, Cundari T R, et al. Electrocatalytic ammonia oxidation by pyridyl-substituted ferrocenes. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 6514–6522
- 20 Oswin H G, Salomon M. The anodic oxidation of ammonia at platinum black electrodes in aqueous koh electrolyte. *Can J Chem*, 1963, 41: 1686–1694
- 21 Gerischer H, Mauzer A. Untersuchungen Zur anodischen Oxidation von Ammoniak an Platin-Elektroden. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1970, 25: 421–433

- 22 Wallace S W, McCrum I T, Janik M J. Ammonia electro-oxidation mechanism on the platinum (100) surface. *Catal Today*, 2021, 371: 50–57
- 23 Elnabawy A O, Herron J A, Karraker S, et al. Structure sensitivity of ammonia electro-oxidation on transition metal surfaces: a first-principles study. *J Catal*, 2021, 397: 137–147
- 24 Jin H, Lee S, Sohn Y, et al. Capping agent-free synthesis of surface engineered Pt nanocube for direct ammonia fuel cell. *Intl J Energy Res*, 2021, 45: 18281–18291
- 25 Xiong H, Yu P, Chen K, et al. Urea synthesis via electrocatalytic oxidative coupling of CO with NH₃ on Pt. *Nat Catal*, 2024, 7: 785–795
- 26 Duan C, Wang M, Zhang Y, et al. *In situ* construction of Cu⁺-O_v-Ce³⁺ sites on CeO₂ for efficient NH₃ oxidation. *Adv Sci*, 2025, e11023
- 27 Yuan B, Tripodi G L, Derks M T G M, et al. Mapping the catalytic cycle of Ru-catalyzed ammonia oxidation. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202501617
- 28 Chen X, Ke Z, Wang X, et al. Fullerene network-buffered platinum nanoparticles toward efficient and stable electrochemical ammonia oxidation reaction for hydrogen production. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202505180
- 29 Wang C, Li J, Yuan Y, et al. Relay-enhanced electron transfer in triple-layer Ru@Ir@Pt core-shell nanoparticles for the ammonia oxidation reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202505616
- 30 Li Y, Li J, Chen L, et al. Mechanistic insights into ammonia oxidation over electron transfer-induced Pt–O–Cu dual sites. *ACS Catal*, 2025, 15: 7180–7190
- 31 Zhang M, Wang T, Du X, et al. Observation of *N₂H₃ intermediates by *in situ* electrochemical SERS: new pathway of ammonia oxidation on high-durability PtIr catalysts. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 28331–28339
- 32 He Y, Liu S, Cheng Q, et al. Facilitating anodic ammonia oxidation over trace cobalt-substituted solid solution of platinum to boost direct ammonia fuel cell up to 853.75 mW cm⁻². *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 28137–28150
- 33 Shen Q, Dai C, Liu Y, et al. Atomically dispersed Zn and Ir synergistic modulation of substrate and active sites for high-performance ammonia oxidation. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202513465
- 34 Lin C, Yu S, Zhang Y, et al. Interstitial cobalt in Pt shell of Pd@Pt mesoporous core-shell nanospheres with strong d–d orbital hybridization for enhanced electrocatalytic ammonia oxidation. *Adv Mater*, 2025, 37: e11476
- 35 Mondal T, Tayyebi E, Exner K S. Single-atom centers of MXenes for electrochemical ammonia oxidation: moving beyond thermodynamic descriptors. *ACS Catal*, 2025, 15: 16208–16220
- 36 Wu L, Chen Z, Zhang Y. Modulating N–H bond cleavage in catalytic ammonia oxidation reaction. *ChemPhotoChem*, 2024, 8: e202400210
- 37 Lin X, Zhang X, Wang Z, et al. Hyperbranched concave octahedron of PtIrCu nanocrystals with high-index facets for efficiently electrochemical ammonia oxidation reaction. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 601: 1–11
- 38 Xi X, Fan Y, Zhang K, et al. Carbon-free sustainable energy technology: electrocatalytic ammonia oxidation reaction. *Chem Eng J*, 2022, 435: 134818
- 39 Jiao F, Xu B. Electrochemical ammonia synthesis and ammonia fuel cells. *Adv Mater*, 2018, 31: 1805173
- 40 Katsounaros I, Chen T, Gewirth A A, et al. Evidence for decoupled electron and proton transfer in the electrochemical oxidation of ammonia on Pt (100). *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 387–392
- 41 Kim H, Hong S, Kim H, et al. Recent progress in Pt-based electrocatalysts for ammonia oxidation reaction. *Appl Mater Today*, 2022, 29: 101640
- 42 Lee S A, Lee M G, Jang H W. Catalysts for electrochemical ammonia oxidation: trend, challenge, and promise. *Sci China Mater*, 2022, 65: 3334–3352
- 43 Galipaud J, Roy C, Martin M H, et al. Electrooxidation of ammonia at tuned (100)Pt surfaces by using epitaxial thin films. *ChemElectroChem*, 2015, 2: 1187–1198
- 44 Sacré N, Hufnagel G, Galipaud J, et al. Pt thin films with nanometer-sized terraces of (100) orientation. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 12188–12198
- 45 Sacré N, Duca M, Garbarino S, et al. Tuning Pt–Ir Interactions for NH₃ Electrocatalysis. *ACS Catal*, 2018, 8: 2508–2518
- 46 Siddharth K, Hong Y, Qin X, et al. Surface engineering in improving activity of Pt nanocubes for ammonia electrooxidation reaction. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 269: 118821
- 47 Yang H, Huang X, Liu Z, et al. Rhombic dodecahedron nanoframes of PtIrCu with high-index faceted hyperbranched nanodendrites for efficient electrochemical ammonia oxidation via preferred NH_x dimerization pathways. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 652: 1764–1774
- 48 Liu S, Jiang Y, Wang M, et al. Awakening (220) as one more active facet of PtMo alloy via single-atom doping to boost ammonia electrooxidation in direct ammonia fuel cell. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2306204
- 49 Du X, Du A, Wang D, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopic study of key intermediates in electrochemical ammonia decomposition. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 8083–8087
- 50 Tian Y, Tan H, Li X, et al. Metal-based electrocatalysts for ammonia electro-oxidation reaction to nitrate/nitrite: past, present, and future. *Chin J Catal*, 2024, 56: 25–50
- 51 Tanwade P D, Munde A V, Mulik B B, et al. NiO-nanoparticle-embedded polyaniline for enhanced ammonia and water oxidation reactions. *Energy*

- [Fuels](#), 2023, 37: 19959–19970
- 52 Han A, Liu G. Recent advances in metal-based electrocatalysts: from fundamentals and structural regulations to applications in anion-exchange membrane fuel cells. [Mater Chem Front](#), 2023, 8: 903–929
 - 53 Cairns E J, Simons E L, Tevebaugh A D. Ammonia–oxygen fuel cell. [Nature](#), 1968, 217: 780–781
 - 54 de Voors A C A, Koper M T M, van Santen R A, et al. The role of adsorbates in the electrochemical oxidation of ammonia on noble and transition metal electrodes. [J Electroanal Chem](#), 2001, 506: 127–137
 - 55 Kim H, Yang W, Lee W H, et al. *Operando* stability of platinum electrocatalysts in ammonia oxidation reactions. [ACS Catal](#), 2020, 10: 11674–11684
 - 56 Zhang Z, Shen H, Wang Y, et al. Screening Ir-free trimetallic alloys with consideration of metal electronegativity and oxophilicity toward ammonia electrooxidation. [ACS Catal](#), 2024, 14: 15965–15975
 - 57 Katayama Y, Okanishi T, Muroyama H, et al. Electrochemical oxidation of ammonia over rare earth oxide modified platinum catalysts. [J Phys Chem C](#), 2015, 119: 9134–9141
 - 58 Ntais S, Serov A, Andersen N I, et al. Promotion of ammonia electrooxidation on Pt nanoparticles by nickel oxide support. [Electrochim Acta](#), 2016, 222: 1455–1463
 - 59 Yin Q, Zhang J, Liu X, et al. Pillaring-effect induced ultrahigh-rate pseudocapacitive energy storage based on layered double hydroxide nanoplate arrays. [Ind Eng Chem Res](#), 2019, 58: 11954–11963
 - 60 Stevens M B, Trang C D M, Enman L J, et al. Reactive Fe-sites in Ni/Fe (oxy)hydroxide are responsible for exceptional oxygen electrocatalysis activity. [J Am Chem Soc](#), 2017, 139: 11361–11364
 - 61 Sumbal S, Luczak J, Hassan A, et al. Role of Cu and Ni in dual sites layered electrocatalysts for ammonia electrooxidation. [Appl Catal A-Gen](#), 2025, 696: 120181
 - 62 Cui J, Hou J, Pan H, et al. Self-supporting CuM LDH (M = Ni, Fe, Co) carbon cloth electrodes for selective electrochemical ammonia oxidation to nitrogen. [J Electroanal Chem](#), 2023, 940: 117502
 - 63 Hu S, Tan Y, Feng C, et al. Synthesis of N doped NiZnCu-layered double hydroxides with reduced graphene oxide on nickel foam as versatile electrocatalysts for hydrogen production in hybrid-water electrolysis. [J Power Sources](#), 2020, 453: 227872
 - 64 Wang X, Gong Y, Cai H, et al. Fabrication of platinum-decorated NiCo-layered double hydroxide nanoflowers for electrocatalytic ammonia oxidation reaction. [Catalysts](#), 2024, 14: 559
 - 65 Wang J, Qing S, Tong X, et al. Boron nanoclusters endowed NiFe layered double hydroxides with efficient bifunction toward ammonia oxidation reaction and hydrogen evolution reaction. [Appl Surf Sci](#), 2023, 640: 158330
 - 66 Li X, Xin M, Guo S, et al. Insight of synergistic effect of different active metal ions in layered double hydroxides on their electrochemical behaviors. [Electrochim Acta](#), 2017, 253: 302–310
 - 67 Trenerry M J, Wallen C M, Brown T R, et al. Spontaneous N₂ formation by a diruthenium complex enables electrocatalytic and aerobic oxidation of ammonia. [Nat Chem](#), 2021, 13: 1221–1227
 - 68 Liu L, Johnson S I, Appel A M, et al. Oxidation of ammonia catalyzed by a molecular iron complex: translating chemical catalysis to mediated electrocatalysis. [Angew Chem Int Ed](#), 2024, 63: e202402635
 - 69 Liu H, Xu X, Guan D, et al. Minireview on the electrocatalytic ammonia oxidation reaction for hydrogen production and sewage treatment. [Energy Fuels](#), 2023, 38: 919–931
 - 70 Zhang H, Wang H, Zhou L, et al. Efficient and highly selective direct electrochemical oxidation of ammonia to dinitrogen facilitated by NiCu diatomic site catalysts. [Appl Catal B-Environ](#), 2023, 328: 122544
 - 71 Huang J, Chen Z, Cai J, et al. Activating copper oxide for stable electrocatalytic ammonia oxidation reaction via *in-situ* introducing oxygen vacancies. [Nano Res](#), 2022, 15: 5987–5994
 - 72 Yang X, Sun L, Liu X, et al. Vacancy-driven ammonia electrooxidation reaction on the nanosized CeO_x electrode in nonaqueous electrolyte. [ACS Catal](#), 2024, 14: 6236–6246

Summary for “氨分子转化过程中的催化界面构筑与反应路径调控进展”

Progress in catalytic interface design and pathway regulation for ammonia molecular transformation

Wenpin Xia¹, Jiewen Hou¹, Huaiyu Fu¹, Kaiyang Zhang¹, Peiyao Yang¹, Jing Zhao¹, Liwei Chen^{1*}, Chuncheng Xu^{1*}, Yen Leng Pak¹, Hongyu Mou¹, Xing Gao¹ & Yuchen Hao^{2*}

¹ College of Biological and Chemical Engineering, Qilu Institute of Technology, Jinan 250200, China

² Research Center for Solar Driven Carbon Neutrality, School of Physics Science and Technology, Institute of Life Science and Green Development, Hebei University, Baoding 071002, China

* Corresponding authors, E-mail: chenliwei@qlit.edu.cn; CCXu@qlit.edu.cn; haoyc@hbu.edu.cn

The growing urgency of global energy transition and the pressing demand for carbon neutrality have positioned ammonia (NH₃) as a promising hydrogen carrier and carbon-free fuel. Owing to its high hydrogen content (17.6 wt%), ease of liquefaction, and globally established production infrastructure, NH₃ will play a pivotal role in the envisioned hydrogen–nitrogen integrated energy system. Direct NH₃ fuel cells (DAFCs) rely on the electrochemical NH₃ oxidation reaction (eAOR), a strategically important anodic reaction in various application scenarios including green hydrogen release, nitrogen recycling, environmental remediation, and NH₃-based energy storage. However, the eAOR is a kinetically sluggish and multistep reaction involving multiple proton–electron transfers, N–N bond formation, and the evolution of strongly adsorbed intermediates. These complexities often result in poor activity, low selectivity toward N₂ formation, and severe catalyst poisoning, which considerably constrain practical implementations of the eAOR.

In recent years, efforts to overcome the aforementioned challenges have driven the field toward two parallel approaches: (i) fine-tuning the active sites of noble-metal catalysts—particularly the Pt(100) facet—through facet engineering, alloying, and electronic structure modulation, and (ii) exploring emerging non-noble-metal systems and molecular electrocatalysts to expand the catalyst library beyond traditional metallic frameworks. Concurrently, advances in *in-situ* spectroscopy, density functional theory (DFT), and surface-sensitive characterization techniques have provided deep mechanistic insights, transitioning research from activity-oriented studies to mechanistic reconstruction and structure–function correlations.

This review presents a comprehensive and structured summary of recent developments in the design principles, mechanistic understanding, and performance regulation of eAOR catalysts. We first discuss the two primary reaction pathways (Oswin–Salomon and Gerischer–Mauerer), the dependence of these pathways on catalyst surface orientation, and the critical roles of *NH_x intermediates in determining activity and poisoning resistance of the catalyst. We then systematically explore the structural engineering of Pt-based materials—including the role of Pt(100), high-index facets, and compositional modulation—highlighting the performance–stability trade-offs and the synthetic challenges of precise facet exposure.

Furthermore, we focus on alloy strategies (e.g., PtIrCu, PtMoNi, and Pt₃PdNi). We illustrate the modulating effect of multimetallic synergies and strain engineering on the d-band centers, which enhances the catalytic efficiency and selectivity. In addition, we discuss the ability of hybrid systems involving Pt–oxide and Pt-layered double hydroxide (LDH) interfaces to regulate local OH[−] environments and suppress undesired side reactions. Emphasizing that LDH constructs dynamic OH[−] microenvironments, we critically analyze their oxidation reconstruction behavior, interfacial coordination, and compatibility with Pt-based active sites.

The review also introduces homogeneous molecular catalysts as an emerging frontier. Featuring iron, ruthenium, and dinuclear complexes that facilitate NH₃ activation and selective N–N coupling under mild conditions, these catalysts can enable precise control over the intermediate states and proton-coupled electron transfer (PCET) steps.

Finally, we highlight recent breakthroughs in non-noble-metal catalysts, including oxygen-vacancy-rich CuO, atomically dispersed NiCu dual-site systems, and CeO_x with engineered vacancy structures. These materials are viable alternatives to Pt-based systems, demonstrating competitive performance, stability, and mechanistic versatility.

Besides mapping the current landscape of eAOR catalyst development, this review identifies the key design principles, mechanistic bottlenecks, and opportunities for cross-disciplinary integration of eAOR catalysts. As future directions, we propose cross-scale mechanistic mapping, interface-specific engineering, and practical evaluations under real-device conditions. Such studies would provide theoretical insights and strategic guidance for advancing eAOR technologies within the green energy and nitrogen cycle paradigms.

electrocatalysis, ammonia oxidation, nitrogen, catalyst design

doi: [10.1360/CSB-2025-5250](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5250)