工程科学与技术

DOI: 10.3724/j.issn.1674-4969.20250148
CSTR: 32282.14.JES.20250148

面向绿氨合成的电化学氮还原技术催化剂设计与反应工程进展

高康琦，高子涵，王雪飞*

中国科学院大学 化学科学学院，北京 100049

摘要：传统Haber-Bosch合成氨工艺能耗与碳排放高，难以满足碳中和需求。电化学氮还原（ENR）可利用可再生电力在常温常压合成氨，但存在N≡N键活化困难、析氢副反应竞争突出的难题。本文阐述了ENR反应机理，综述了水相体系单金属、多金属协同及非金属催化剂研究进展，归纳了非水相锂介导体系在电解液、电解槽、SEI界面等方面的调控策略。现有研究中水相体系法拉第效率最高可达75.05%，锂介导体系可达78%，但仍面临氨产率偏低、运行条件严苛、微观机理尚不明确等瓶颈。未来需聚焦催化剂理性设计与电解系统优化，结合原位表征解析反应路径，推动ENR技术向工程应用发展。

关键词：可再生能源制氨；电化学氮还原；水相电解液；非水相体系；法拉第效率；反应动力学

中图分类号：O646 **文献标识码：**A **文章编号：**1674-4969(2026)05-0652-16

引言

根据国际能源署统计数据，2023年全球碳排放量为374亿t，比上一年增长了1.1%[1]。世界气象组织发布的数据显示，2024年全球平均气温比工业化前（1850—1900年）的水平升高了约1.55℃，超过了《巴黎协定》在2015年设定的“1.5℃”温控目标[2]。风能和太阳能发电等绿色电力已成为减少碳排放的最佳选择。然而，绿色电力的利用仍然面临消纳困难和储能成本高的双重挑战：化学电池成本高昂，而抽水蓄能周期较长，都难以满足大规模开发的需求。近年来，电解水制氢为绿色电力的消纳开辟了新的途

收稿日期：2025-10-30； **修回日期：**2025-11-16
基金项目：国家自然科学基金面上项目：反式双NO配位血红素衍生物*trans*-{Fe(NO)$_2$}$_8$的分离与表征研究（22477120）
作者简介：高康琦（2001—），男，硕士研究生，研究方向为电化学。E-mail: gaokangqi24@mails.ucas.ac.cn
高子涵（2002—），男，硕士研究生，研究方向为电化学。
*王雪飞（1978—），男，博士，教授，研究方向为电化学理论基础、新型绿色能源转化技术。E-mail: wangxf@ucas.ac.cn（通讯作者）
引用格式：高康琦, 高子涵, 王雪飞. 面向绿氨合成的电化学氮还原技术催化剂设计与反应工程进展[J]. 工程研究——跨学科视野中的工程, 2026, 18(5): 652-667. DOI: 10.3724/j.issn.1674-4969.20250148. CSTR: 32282.14.JES.20250148
GAO K Q, GAO Z H, WANG X F. Catalyst Design and Reaction Engineering Advances in Electrochemical Nitrogen Reduction towards Green Ammonia Synthesis[J]. Journal of Engineering Studies, 2026, 18(5): 652-667. DOI: 10.3724/j. issn. 1674-4969.20250148. CSTR: 32282.14.JES.20250148

©The Author(s) 2024. This is an open access article under the CC-BY 4.0 License (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

径[3]。氢气的高热值为39 kWh/kg（低热值为33 kWh/kg），远超传统化石燃料。然而，其在常温常压下的体积能量密度仅为3 kWh/m^3，即使加压至700 bar（1 bar=10^5 Pa）也仅提升至1600 kWh/m^3，液化后约为2700 kWh/m^3，仍显著低于汽油（9400 kWh/m^3）和液化天然气（6100 kWh/m^3）[4-6]。氢气液化需消耗超过10 kWh/kg能量，约占其自身热值的1/3[7-8]。因此，氢气作为能量载体的经济性仍需进一步审慎评估。

液氨的能量密度高达3700 kWh/m³，且其液化温度适中（−33℃），在常温加压条件下即可实现液化[9]。氨不仅是重要的化工原料，还可作为燃料使用，且不会产生温室效应，因此被视为理想的氢载体与能量载体。氢气合成氨的工艺已经相当成熟，但传统的Haber-Bosch热催化合成氨工艺能耗较高。2020年全球氨产量达到1.83亿t，总能耗约为8.6 EJ（约2.4×10^{12} kWh）[10]。折算后，生产氨的能耗约为13 kWh/kg，若将其分摊至原料氢气，则相当于氢气消耗电能的量73 kWh/kg，这一数值远高于氢气本身的热值。因此，若能实现氨的低能耗合成，特别是通过“绿电→绿氨”的高效直接转化，构建“可再生能源-绿电-绿氨-能源利用”的闭环体系，将有望开创一种清洁能源利用的新模式[11]。在此背景下，对电化学氮还原合成氨（electrochemical nitrogen reduction，ENR）技术的研究日益受到关注，但仍面临两大核心挑战[12-13]：

（1）氮分子的高度稳定：N≡N三键的键能达946 kJ/mol(O═O 144 kJ/mol，H—H 436.4 kJ/mol)，导致氮分子极难活化，反应难以进行。

（2）电极上析氢反应（hydrogen evolution reaction，HER）的竞争：在中性水溶液环境中，N_2/NH_3的标准电极电势仅比H^+/H_2高出0.1 V（图1），这意味着在存在过电势的情况下，其反应几乎完全被HER所替代。而H^+正是氨合成过程中的关键原料。

目前，ENR仍处于早期研究阶段，工作模式根据溶剂类型可分为两类：

（1）水相中直接电解水还原氮合成氨[15-23]，反应如下：

$$阳极: 3H_2O - 6e^- \longrightarrow 6H^+ + 3/2O_2 \quad (1)$$

$$阴极: N_2 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow 2NH_3 \quad (2)$$

（2）有机相中氢气在阳极氧化补充H^+[24-29]，电极反应如下：

$$阳极: 3H_2 - 6e^- \longrightarrow 6H^+ \quad (3)$$

$$阴极: N_2 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow 2NH_3 \quad (4)$$

相应的电解槽结构如图2所示。

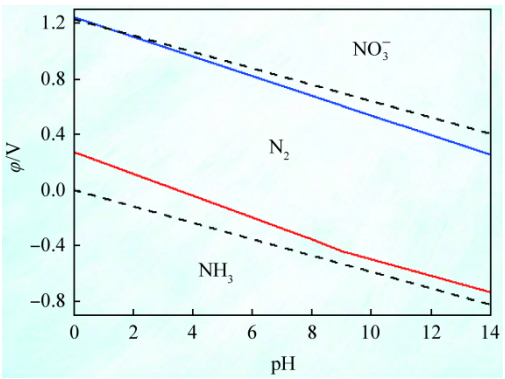


图1　氮元素的Pourbaix图，虚线表示水相中析氢和析氧电位[14]

Figure 1　Pourbaix diagram of nitrogen, with dashed lines indicating the hydrogen and oxygen evolution potentials in aqueous solution[14]

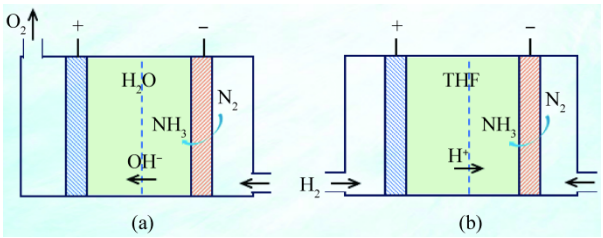


图2　ENR电解槽结构：水相ENR（a）；有机相ENR（b）

Figure 2　Structure of the ENR electrolyzer: Aqueous-phase ENR (a); Organic-phase ENR(b)

在水相体系中，水的分解与氨的形成是同时进行的，这使得工艺相对简单。这一模式主要依赖于水相稳定的过渡金属合金催化剂，但其活化能力较低，导致实验室的氨产量仅限于化学检测水平，尚不足以进行提取和浓缩。相比之下，有机模式则需要氢气作为H^+源。如果全部依赖绿色电力，还需配套水电解装置，这会增加额外成本。此外，在氢气生产过程中产生的能量损失进一步降低了整体能效。目前，这两种体系仍处于实验研究阶段，距离实际工业化应用还有较大差距。

尽管如此，电化学氮还原合成氨的研究仍具有深远的意义。其核心价值在于有望取代具有百年历史、高能耗、高压的Haber-Bosch法。这一技术代表着人

类向更加可持续和去中心化的氨生产模式迈出的关键一步。通过利用可再生能源产生的电能，在温和条件下（常温常压）直接将空气中的氮气与水转化为氨，这不仅有望显著降低全球近2%的能源消耗和相关碳排放，助力碳中和目标的实现，还为分布式、按需的“绿色氨”生产提供了革命性的技术蓝图，使氨作为无碳能源载体和氢能媒介的未来成为可能。此外，ENR技术还有望大幅降低氨作为化工原料及农业化肥的生产成本。鉴于此，本文将聚焦于ENR技术在催化剂设计与电解工艺方面的最新进展，重点分析水相体系中催化剂的分类及研究现状，深入探讨非水相体系中碱金属介导的氮还原机制与优化策略，以期为该领域的未来发展提供理论参考与技术指引。

1　ENR机理

从分子层面观察，ENR是一个涉及多质子和多电子转移的电化学反应，每个氮分子在此过程中能够生成两个氨分子。这一反应要求断裂N≡N键，从溶液中捕获6个氢离子，并从电极上获得额外的6个电子。因此，相较于氧气在燃料电池阴极的反应，ENR显得更为复杂。从电极构成的角度审视，ENR是一种气体参与的电极反应，与氢电极或氧电极类似，它涵盖了气态氮分子的吸附、界面处的电化学反应以及产物的脱附等多个步骤。值得注意的是，与氧分子相比，氮分子的键能显著更高，不易解离。因此，其电极反应无法仅仅依赖解离机制来完成，而更多地依赖于缔合机制。根据氮分子在催化剂表面吸附方式的不同，缔合机制又可细分为端吸附机制和侧吸附机制[30-31]。

在端吸附机制中，氮分子中的一个氮原子吸附在活性位点上，另一个则朝向溶液。一种观点认为，远离电极的氮原子首先与氢离子结合，释放出一个氨分子，随后近端的氮原子继续参与反应[图3(a)]，这个过程被称为序列模式[13,32]。另一种观点则认为，两个氮原子交替与氢离子结合，最终同时释放出两个氨分子[图3(b)]，这个过程被称为交替模式[33-34]。可以确定的是，在端吸附机制中，只有吸附侧的氮原子能够从电极获得电子，而远离电极的氮原子则通过间接方式得到电子。

与端吸附机制不同，在侧吸附机制中，氮气分子的两个氮原子以平行于催化剂表面的方式共同吸附在催化剂表面[图3(c)]。在这种情况下，两个氮原子拥有相似的电化学环境，它们能够同时发生反应[35]。在这种模式下，两个氮原子的反应地位平等，都能直接从电极获取电子。

近年来，含氮化合物如Cr_2N、W_2N_3在ENR中的催化作用引起了人们的关注。这些化合物的工作机制与传统合金催化剂存在显著差异。由于这类化合物的本征结构中含有氮原子，在阴极反应过程中，其晶格中的氮会优先被还原生成氨[36-37]。氨脱附后，催化剂表面会留下“氮空位”，环境中的N_2会与这些空位结合，填补氮空位。催化剂在结构恢复后，可重复上述过程，从而实现持续的氨生成（图4）。这种机制最早由马尔斯和范克雷维伦（Pieter Mars和Dirk Willem van Krevelen）所提出并证实，因此被称作Mars-van Krevelen机制[38]。

2　水相体系催化剂

根据式（1）~式（2）所示的电极反应机理，阴极反应离不开溶液中H^+的参与。最简单的途径是，水在阳极氧化分解释放氧气和H^+，这就要求电解液中有相当比例的水，即水相反应。ENR要求阴极表面首先要化学吸附氮分子，使其能够接受电子进行活化，从而与后续H^+结合；其次，要有高的析氢过电势，以避免H^+直接放电。设计具有高氮选择性和较弱氢吸附能力的催化剂是提升ENR效率的关键。Ren等[12]的统计数据显示，在有关工程纳米研究的文献中，高达81.3%的内容聚焦于催化材料的设计。

2.1　单一金属化合物催化剂

2.1.1　Fe基催化剂　工业热催化合成氨过程中，所使用的催化剂主体是熔融态的Fe_3O_4，而生物固氮酶的活性位点则包含含铁的蛋白质[39]。因此，Fe基催化剂一直是ENR研究的重点。与热催化氨合成过程不同，ENR催化剂需要同时具备良好的氮气捕获能力和HER性能。通过掺杂或结构设计来调节Fe的电子结构，已成为研究的主流方向。

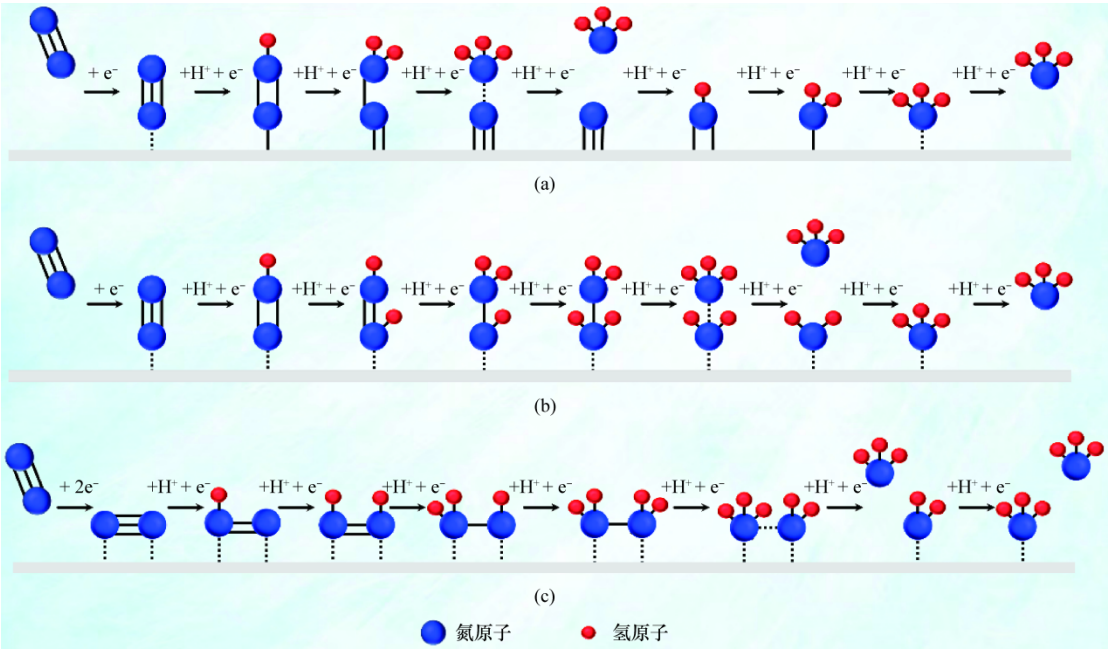


图3　ENR反应机理：端吸附机制的序列模式(a)；端吸附机制的交替模式(b)；侧吸附机制(c)
Figure 3　ENR reaction mechanisms. distal mechanism(a); alternating mechanism(b); side-on adsorption mechanism(c)

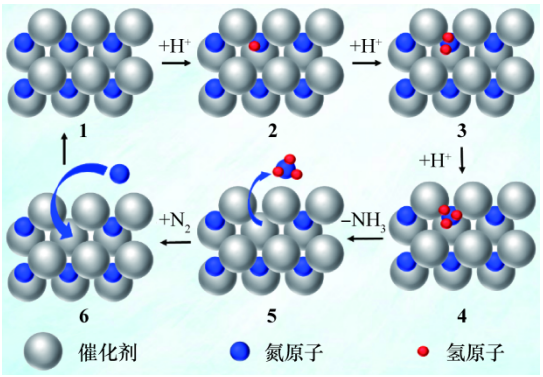


图4　Mars-van Krevelen机制
Figure 4　Mars-van Krevelen mechanism

掺杂可以改变催化剂表面的电子结构，进而提升催化性能。Wang等[40]通过在金属Fe中引入非金属元素F，制备了锚定在石墨烯上的超小F掺杂铁颗粒（F-Fe@F-G）催化剂。实验分析显示，F掺杂显著改变了Fe纳米颗粒表面的电子结构，增强了对N_2的吸附能力，从而提升了ENR的催化活性。Li等[41]为了进一步提升活性位点的数量，将铁基单原子催化剂锚定在氮、硫共掺杂的碳基底表面（Fe_{SA}-NSC）。氮、硫共掺杂可以调节中心Fe原子的自旋状态，进而增加活性位点的数量，而单原子催化剂的结构设计则使更多的活性位点暴露于表面。Hu等[42]研究了Fe的不同化学状态对ENR催化的影响，发现Fe/Fe_3O_4系统的选择性优于单一组分的Fe、Fe_3O_4或Fe_2O_3。

2.1.2　Mo基催化剂　根瘤菌氮化酶活性中心包含有Mo和Fe。Mo元素的d轨道能够与N_2分子的π*反键轨道形成配位键，从而削弱N≡N三键，实现活化作用。当Mo与S结合形成化合物时，会产生阴离子空位，这有助于接受N_2的孤对电子[43]。Zhang等[44]率先验证了MoS_2的催化性能，他们设计的MoS_2/CC催化剂在−0.5（*vs.* RHE）V电位下展现出1.17%的法拉第效率（FE）。在此基础上，Liu等[45]利用商业细菌纤维素（BC）作为吸附调节剂，实现了对Mo源的可控吸附，并在电解液中引入了Li^+。S与电解液中的Li^+之间的相互作用有效抑制了HER。他们所制备的MoS_2/BCCF催化剂在−0.2（*vs.* RHE）V电位下实现了9.81%的FE，与MoS_2/CC催化剂相比，其法拉第效率显著提高。此外，阳离子空位也是提升ENR效率的有效策略。Yang等[46]通过在N掺杂的分层多孔碳框架中嵌入丰富的Mo空位来制备MoN纳米晶体（MV-MoN@NC）。该催化剂遵循Mars-van Krevelen机制，其NH_3产率明显优于已报道的阴离子空位催化剂。

制备单原子催化剂的策略同样适用于Mo基催化剂。Han等[47]在多孔碳表面形成了原子级分散的Mo，并应用于ENR反应，结果显示其FE和稳定性均优于团簇状的Mo。在此基础上，Ma等[48]进一步探索了Mo单原子与Mo基化合物（如MoSAs-Mo_2C）的协同催化作用。他们发现，这种协同催化作用的FE分别是Mo_2C/NCNTs和MoSAs/NCNTs的2倍与7倍。

2.1.3　其他金属基催化剂　除了Fe和Mo等过渡金属外，贵金属因其强烈的d电子局域化和优异的电子亲和力等特性，也被广泛用于ENR研究[49]。

众多研究表明，Ru对多种反应展现出卓越的催化能力，在合成氨及电催化领域均表现突出。Yang等[50]制备了S、C共掺杂的Ru金属催化剂，结果显示Ru能有效吸附N_2分子，从而加速反应的进行。Tao等[51]则采用水热法合成了Ru基单原子催化剂（Ru_{SA}）。与Ru纳米颗粒相比，Ru_{SA}能显著降低*NNH中间体形成过程（$^*N_2 + H^+ + e^- \longrightarrow {}^*NNH$）的活化能。这一步骤在多数金属表面ENR反应中能耗最高，因此其能垒的降低有助于反应更顺畅地进行。

2.1.4　金属氮化物　金属氮化物催化剂通常遵循Mars-van Krevelen机制。在催化过程中，该类化合物会发生氮原子的得失（如图4所示）。具体来说，催化剂晶格中的氮原子与来自电解液的质子结合，生成NH_3并从结构中脱出，由此形成的空位随后被气相N_2补充，无须高能量断裂N≡N键[52]。因此，氮化物催化剂被视为实现高效ENR的最具潜力的途径之一。Denis等[53]设计并构建了Ti_2N催化剂。通过在Ar饱和电解质下对催化剂进行测试，证明了该催化剂遵循Mars-van Krevelen机制。Jin等[54]设计并构建了一种具有氮空位的二维层状W_2N_3催化剂，发现W_2N_3表面的氮空位提高了N_2的吸附与活化能力，从而促进了ENR的进行。此外，已有研究报道了Co[55]和V[56]等化合物在ENR中的催化性能。表1总结了部分近年来发表的关于典型单一金属催化剂的相关文献[21,39-42,44-48,51,53-58]。目前，研究较多的仍是Fe、Mo、Ru等贵金属或过渡金属基催化剂，主要调控手段包括非金属掺杂或进行单原子调控。

表1　ENR典型单一金属催化剂

Table 1　Typical single metal catalysts in ENR

催化剂	阴极电势(*vs.* RHE)/V	FE/%	NH_3产率/(μg/(h•mg cat))	文献
Fe_{SA}-N-C	0	56.55	7.48	[21]
Fe-N/CNT	−0.2	9.28	34.83	[39]
F-Fe@F-G	−0.28	41.6	53.3	[40]
Fe_{SA}-NSC	−0.4	21.9	30.4	[41]
Fe/Fe_3O_4	−0.3	8.29	0.07	[42]
Fe_{SA}-NO-C	−0.4	11.8	31.9	[57]
MoS_2/CC	−0.5	1.17	8.08×10^{-11} mol/(s•cm)	[44]
MoS_2/BCCF	−0.2	9.81	43.4	[45]
MV-MoN@NC	−0.2	6.9	76.9	[46]
SA-Mo/NPC	−0.3	14.6	34	[47]
Mo_{SA}-Mo_2C	−0.25	7.1	16.1	[48]
Ru@ZrO_2/NC	0.17	21	3.6	[51]
Ru_{SA}/N-C	−0.2	29.6	120.9	[58]
Ti_2N	−0.25	19.85	11.33 μg/(cm^2•h)	[53]
W_2N_3	−0.2	11.67	11.66	[54]
Co_2N@GDY	−0.2	58.6	219.72	[55]
$VN_{0.7}O_{0.45}$	−0.1	6	3.3×10^{-10} mol/(s•cm^2)	[56]

注：下角SA代表单原子催化剂。

2.2　多金属协同作用

在ENR技术中，催化剂的首要任务是高效捕获并活化氮分子，其中，过渡金属原子的d轨道扮演着形成配位键的关键角色。通过混合两种或两种以上的金属元素，或者进行结构调控，可以有效地调控表面电子结构，进而增强对氮分子的吸附能力[59]。当金属元素混合时，不同金属间的电子相互作用可实现电子的定向迁移与富集，从而形成新的活性中心；而金属结构调控则依赖于金属与载体之间的界面相互作用，以实现金属活性中心电子结构的重新分布与优化，从而进一步提升氮分子的吸附与活化能力。

两种金属元素共混形成合金，便构成了最简单的协同效应催化剂。这些金属元素可以各自发挥职责，

也可以相互增强。例如，当Ru和Pt共混时，Manjunatha等[60]设计了一种基于碳载体的双金属催化剂，其中Ru负责氮气的吸附与活化，Pt用于氢离子的还原。Xue等[20]将Ni和Au纳米粒子组成供体-受体型合金催化剂[图5(a)]，Au和Ni金属具有不同的功函数，镍纳米颗粒向金纳米颗粒传递电子，从而使金颗粒的电子密度得到富集，这种电子富集的Au活性位点能够更有效地吸附和解离N_2。核壳结构是另一种纳米粒子组装形式，这种结构设计通过调节催化剂表面原子间距来调控其电子结构，从而提升电催化活性。Wang等[61]在Cu纳米粒子表面包覆了Au，形成了核壳结构[图5(b)]。这种结构中，Au原子能与表面的Cu原子进行电子转移，改变表面原子的电子结构，进而提升了电催化性能并有效抑制HER。Gao等[62]则将不同价态的Mn化合物组装成核壳结构，不同锰氧化物之间的扩展界面促进了快速电荷转移，从而显著增强了N_2的吸附和活化能力。

金属与金属氧化物载体之间的强界面相互作用能够有效调控催化活性位点的电子结构和吸附特性，从而促进氮气分子的活化，并有效抑制竞争性HER。这种协同效应使得金属-金属氧化物复合材料成为在常温常压条件下实现ENR的有前景的候选材料。Hao等[63]通过在金属氧化物载体WO_3上引入Pt单原子，构筑了Pt_{SA}/WO_3电催化剂。带正电的分离Pt位点有助于化学吸附和激活N_2。此外，在WO_3修饰的纳米板上，HER被明显抑制，从而保证了氮还原反应的高效进行。Xie等[64]通过在金属氧化物载体VO_2上引入金属Mo，制备了Mo/VO_2催化剂。该催化剂中金属与载体之间电子相互作用，在界面上形成了缺电子位点，这些位点不仅能有效接受并稳定N_2的孤对电子，促进N≡N的活化与断裂，还能抑制H^+在该处的吸附，从而减少HER的竞争，提高氮还原反应的选择性和效率。表2中总结了部分近年来发表的双多金属协同作用的ENR催化剂的研究进展[20,61-84]。双金属的协同作用显著提高了ENR活性，其FE最高可达75.05%，但其氨产率仍低于工业化水平。因此，在维持高FE的同时提高氨产率仍是未来ENR催化剂设计的主要方向。

2.3　非金属催化剂

2.3.1　*碳基非金属催化剂*　碳基材料凭借其优异的物理和化学特性，已成为构建高性能ENR催化平台的理想载体。为了进一步提高催化剂的性能，通常需要对材料进行结构调控。常见的结构调控策略主要包括两种途径：杂原子掺杂和缺陷工程。杂原子掺杂通过引入异种元素（如B、N、S等）来调节材料的局部电荷分布，增强催化位点的电子亲和性和反应选择性；而缺陷工程则通过引入边缘态、空位或晶格畸变等缺陷结构，调节材料的电子态密度和反应能垒，从而显著提升其电催化性能。

杂原子与邻近碳原子之间的协同电子转移作用，能够有效调节ENR与HER之间的竞争关系，从而提升催化剂的选择性和催化效率。石墨烯因其具有大比表面积、可调分子结构和良好的耐酸碱性等特点，被广泛应用于ENR反应。Yu等[85]构建了二维硼掺杂石墨烯催化剂，B掺杂区域的局部缺电子环境为Lewis

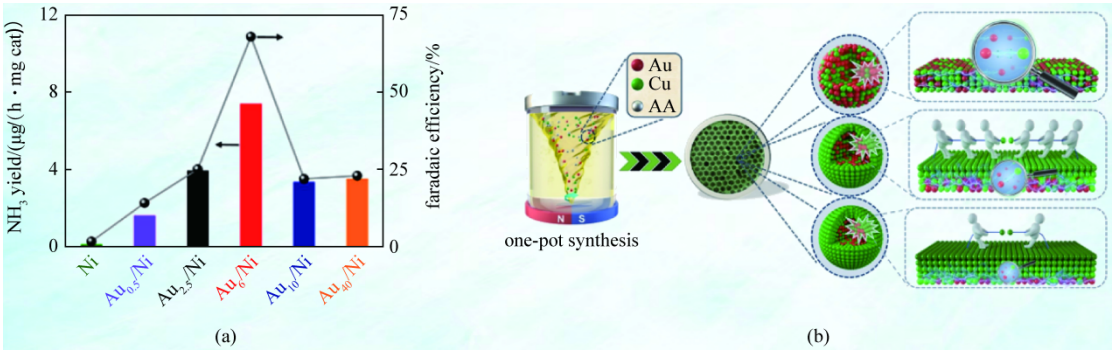


图5　不同Ni/Au比例的催化剂性能(a)[20]；CuAu@Cu核壳结构图(b)[61]

Figure 5　Catalytic performance of catalysts with different Ni/Au ratios(a)[20]; Structural diagram of the CuAu@Cu core-shell structure(b)[61]

表2　部分文献中的ENR双金属催化剂性能汇总
Table 2　Summary of the performance of ENR bimetallic catalysts in some literature

类型	催化剂	阴极电势/V	FE/%	NH_3产率/(μg/(h•mg cat))	文献
金属-金属	FeNi@CNS	−0.2	9.83	16.52 μg/h	[65]
	Fe&Cu-C_3N_4@CNT	−0.8	34.00	9.86	[66]
	$FeCuS_x$	0.1	75.05	27.4	[67]
	CuAu@Cu	−0.2	24.10	33.9 μg/h	[61]
	PdCu/C	−0.1	11.50	35.7	[68]
	PdZn	—	16.90	5.28	[69]
	PdPb	0.05	5.79	25.68	[70]
	Rh_2Sb RNRs/C	−0.45	—	228.85	[71]
	Pt/Au@ZIF	−2.9	>44	>161	[72]
	Au_6/Ni	−0.14	67.80	7.4	[20]
	Mn_2O_3-MnO/Mn_3O_4	−0.3	23.8	22.4	[62]
	Li/Bi共功能化PTA（磷钨酸）	−0.1	85	61	[73]
金属-载体	Fe-MoS_2/CC	−0.1	10.80	12.5 μg/(h•cm^2)	[74]
	Fe-SnO_2	−0.3	20.40	82.7	[75]
	Fe-$W_{18}O_{49}$	−0.15	20.00	24.7	[76]
	Fe-Ni_2P	0.3	7.92	88.51	[77]
	$_{0.50}$Fe-$Bi_2WO_6$①	−0.75	9	289	[78]
	Mo-SnS_2/CC	−0.5	20.80	41.3	[79]
	Mo/VO_2	−0.5	32.40	190.1	[64]
	缺氧TiO_2负载Cu纳米粒子	−0.5	17.90	13.6	[80]
	Au25-Cys-Mo	—	26.50	34.5	[81]
	Au/$Fe_2(MoO_4)_3$	−0.4	18.79	7.61	[82]
	Pt SAs/WO_3	−0.2	31.10	342.4	[63]
	Li插层TiO_2	−0.4	18.20	8.7	[83]
	La掺杂TiO_2纳米棒	−0.70	14.54	23.06	[84]

①Fe原子掺杂比例0.5。

碱型的N_2提供了强结合位点，从而显著增强了N_2的吸附能力。Xia等[86]设计了一种硫掺杂石墨烯（S-G/CP），硫原子的掺杂引起了碳骨架的结构畸变，形成了更多缺陷位点，这些缺陷位点成为有效的ENR活性中心。为了进一步提高接触面积，Liu等[87]合成了一种氮掺杂多孔碳材料（NPC），掺杂后形成的多孔结构有利于提高N_2的吸附容量，稳定关键中间体（如NH_x和N_2H_x），并促进后续反应的进行。

此外，双杂原子共掺杂策略也被证实能够进一步提升碳基催化剂的ENR性能。Zhao等[88]制备的P/N共掺杂碳催化剂在−0.3（*vs*. RHE）V条件下，平均NH_3产率达到28.67 μg/(h•mg cat)，FE为22.1%。结果表明，N空位能够促进氮分子的吸附和活化，并稳定反应中间体；P掺杂则能有效促进水的分解，为氮还原提供氢源。两者的协同作用提高了ENR的活性。

2.3.2　其他无机催化剂　除了碳基材料，非金属硼和磷也被证明是有效的ENR催化剂。与金属催化剂相比，非金属硼具有出色的耐酸耐碱性，在复杂反应环境中表现出较高的应用潜力。Zhang等[89]制备了一种二维硼纳米片（BNS）催化剂。研究表明，在特定条件下，BNS中原本因氢原子失活的B（104）晶面仍能有效参与ENR催化反应，并能同时抑制HER，体现了对反应选择性的调控能力。Qiu等[90]在此基础上引入了碳元素，制得的催化剂在酸性与中性电解质中均显示出良好的ENR活性与稳定性。

Zhang等[91]采用液相剥离法制备了层状黑磷纳米片（FL-BP NSs）。该催化剂在−0.7（*vs*. RHE）V条件下，平均NH_3产率为31.37 μg/(h•mg cat)，在−0.6（*vs*. RHE）V时FE可高达5.07%。研究指出，FL-BP NSs中的磷原子层通过较弱的层间范德华力堆叠，这种弱相互作用有助于其剥离为单层或少层磷烯，最大限度地暴露其内在活性位点。与黑磷相比，红磷因其更高的化学稳定性（更不易氧化）也被应用于ENR中。Liu等[92]设计了一种红磷纳米带催化剂，在−0.5（*vs*. RHE）V条件下，该催化剂的FE为9.4%，NH_3产率为15.4 μg/(h•mg cat)，其优异的ENR活性得益于红磷纳米带独特的各向异性结构。这种结构特征有助于增强电荷转移能力，并暴露更多活性边缘位点，从而提升氮气分子的吸附与活化效率。

3　非水系ENR体系——碱金属介导的电化学氮还原反应

水相中的ENR技术除了面临催化剂活性较低的

问题外，还不可避免地受到竞争性HER的影响，这严重削弱了能量转化的效率。一个有效的解决方案是将ENR体系转移至有机相中，这样可以有效避免水在电极表面的还原反应。此外，有机相中氮气的溶解度远高于水相，这提供了另一个优势。以四氢呋喃（THF）为例，在常压下氮气在THF中的溶解度约为0.86 mol/L，相比之下，在水中的溶解度仅为0.02 mol/L。有机相ENR的最大特点在于引入了碱金属催化剂。一些活泼金属在常温下即可与氮气发生化学反应，利用它们作为电极材料能显著提高氮气的捕获效率。1930年，Fichter等[93]探索了锂介导的电化学氮还原（Li-ENR）方法。他们在通入氮气的铂坩埚中电解氯化锂溶液，并观察到了NH_3的生成。随后，Andersen等[94]在2019年使用高氯酸锂（$LiClO_4$）作为锂源、乙醇（EtOH）作为质子供体，并以THF为溶剂，验证了Li-ENR的可行性。近年来，碱金属介导的ENR体系逐渐成为研究热点，并在反应机制与能效方面不断得到改进。

在Li-ENR过程中，活泼金属电极无法预先制备，只能通过电化学原位生成。一般来说，金属盐作为溶质被使用，并在载体上析出金属锂。目前，广泛认可的Li-ENR反应机制如下：（1）Li^+在电极上析出为锂单质；（2）锂单质与氮气反应生成氮化锂（Li_3N），在这一过程中发生了竞争反应，锂单质将电子传递给H^+，生成H_2和Li^+；（3）Li_3N与H^+反应生成NH_3，并回收Li^+。图6展示了锂在该反应中的反应路线[95]。

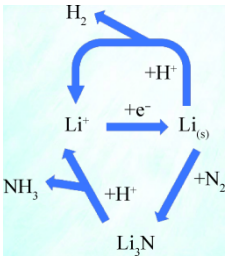


图 6 Li-ENR反应机制[95]
Figure 6 Li-ENR reaction mechanisms[95]

尽管Li-ENR已被证明为一种可靠的电化学合成氨策略，但其性能与美国能源部提出的商业化参考标准相比，仍存在较大差距[96]。为了缩小这一差距，研究人员采取了多种途径以提升Li-ENR体系的反应效率与稳定性。这些方法主要包括优化电极材料、电解液组成，以及引入多种反应调控策略等。

3.1 溶剂

Li-ENR溶剂提供无水的电解环境的同时，还要承担锂盐的分散剂角色，因此，理想的Li-ENR体系溶剂应同时满足以下几个基本要求：（1）对锂盐具有良好的溶解能力；（2）具备足够的离子电导率以支持有效电流传输；（3）具有良好的电化学稳定性，能够耐受金属锂在阴极侧的强还原性以及阳极侧的氧化电位；（4）能够诱导形成有利于Li-ENR的稳定、致密且功能性的SEI层。常用的溶剂包括2-甲基四氢呋喃（2-MeTHF）、四氢吡喃（THP）、二甲氧基乙烷（DME）、二甘醚（DG）和四乙二醇二甲醚（TEGDME）等。其中THF使用最广泛。Cai等[73]系统研究了多种溶剂对Li-ENR性能的影响，实验结果表明，在所有测试溶剂中THF表现出最高的FE和氨产率。这是因为Li^+在THF中有较高的电导率，有利于金属锂在电极表面的快速沉积与反应消耗。另一方面，THF中形成的SEI层更不容易受到乙醇的腐蚀，从而可以在沉积物中捕获更多的氨。

锂单质遇水会分解，理想的反应条件是溶液中完全无水，类似于锂电池的内部环境。但有报道指出微量水和氧的存在对反应的FE以及稳定性有正面影响。Li等[74]在原料气中添加了0.6%~0.8%（mol）的氧气，在常规电解液（$LiClO_4$+THF+EtOH）中，FE可达到78.0%±1.3%。分析表明，氧气能够减缓Li^+通过固体电解质界面（SEI）层的扩散，同时维持表面H^+和N_2之间的最佳比例。Spry等[97]则在反应中加入了微量水，从而提高了FE。他们认为，在痕量H_2O存在下，SEI层中形成的Li_2O降低了SEI中Li^+的扩散率，从动力学角度抑制了过量的锂电镀以及其他电解质降解的副反应。

3.2 电解槽

Li-ENR过程中，Li单质需要在电解过程中原位生成，而适当的导电载体则是不可或缺的。与常规的水相催化电极不同，该电极仅扮演电子导体和临时锂

载体的角色，其要求包括良好的化学稳定性、避免副反应发生以及不生成金属锂的特性。目前的研究主要集中在两种类型的电解槽上：一种为间歇式电解槽[图7(a)]，其结构简单，可以方便快速地验证锂的催化能力，电解过程施加高压以增加溶液中氮气溶解度；另一种为流动式电解槽，Lazouski等[98]采用不锈钢布作为电极，两侧等压通入气体，制作出了持续式电解槽[图7(b)]。氮气以扩散方式与电极接触，显著提升了电极表面氮浓度。同时，阳极通入的H_2在电解后能够补充NH_3形成过程中消耗的H^+，从而延长了电解时间。

就结构而言，持续式电解池结构与氢燃料电极相似，多孔结构有利于电极面积与气体接触面。Li等[99]采用以镍泡沫为基底，在含有乙氧乙酸和$LiClO_4$的THF电解液中合成氨，其氨生成速率达到（46.0±6.8） nmol/(s•cm)，展示出高度可调控的结构-性能关系。

3.3　SEI层

与Li电池类似，Li-ENR中的SEI层对反应的影响至关重要。SEI层是决定Li^+、H^+、N_2相对扩散速率（r_{Li}、r_H、r_{N_2}）的重要因素，这是决定Li-ENR速率和选择性的关键变量。溶液中Li盐和质子源的更换均会导致SEI层发生变化。

3.3.1　Li盐　Li等[100]系统研究了不同锂盐（$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiClO_4$）对Li-ENR性能的影响。在相同实验条件下，$LiBF_4$在高电流密度下表现出最优的反应性能，相比之下，$LiPF_6$和$LiClO_4$电解质在高电流下会发生严重分解，导致反应性能明显下降。进一步的理论建模揭示，含氟锂盐能够在电极表面形成致密且富含LiF的SEI层。这一SEI层具有出色的热稳定性和化学稳定性，能够促进更均匀的锂沉积，并有效抑制电解质的非均匀分解，从而提升Li-ENR的反应稳定性和效率。

此外，Du等[25]采用$LiNTf_2$（双（三氟甲磺酰）亚胺锂）作为电解质，显著提升了ENR性能。在该体系中，FE高达65%±8%，NH_3产率达到（230±20） nmol/(s•cm^2)。研究表明，$LiNTf_2$电解质能够在电极-电解质界面形成致密的离子聚集体结构，同时提供较高的Li^+迁移数。这些特性可有效抑制溶剂和电解质的还原分解，显著促进了氮气分子的活化与还原过程，从而实现了更高效的氨合成。

3.3.2　质子源　目前，Li-ENR的研究中多以乙醇作为质子源。Lazouski等[95]深入探讨了质子载体对这一反应的影响。他们的研究发现，在缺乏乙醇的情况下，阴极表面会积累一层显著的锂。这意味着，在没有乙醇作为辅助的情况下，锂并不参与反应。

质子源在化学反应过程中扮演着至关重要的角色，它负责提供质子，并对SEI层的形成有着显著影响。一个理想的质子源应具备出色的可回收性，确保在反应过程中不被消耗，从而维持Li-ENR反应的高效与持续。Suryanto等[72]研究了三己基（十四烷基）膦三（五氟乙基）三氟磷酸盐（$[P_{6,6,6,14}][eFAP]$）作为质子源的可行性。在含有$LiBF_4$的四氢呋喃溶液中，FE达到了69%±1%，NH_3产率为（53±1） nmol/(s•cm^2)。氮化锂与磷阳离子反应后，会生成氨和一

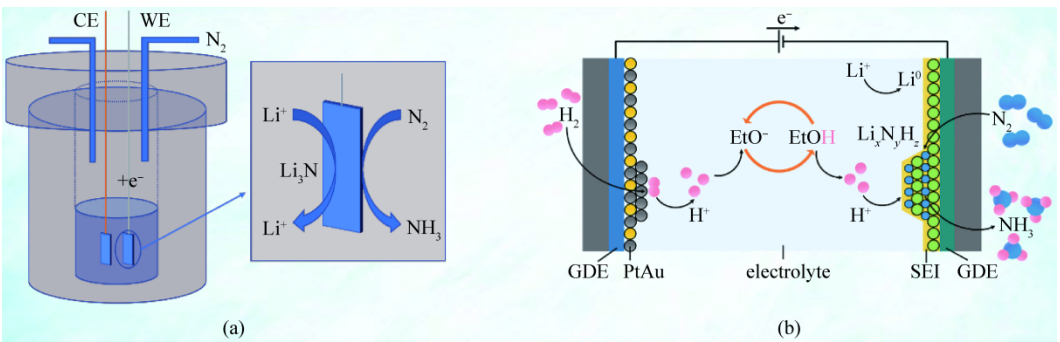


图7　间歇式电解槽结构（a）；持续式电解槽结构(b)[98]

Figure 7　Intermittent electrolyzer structure(a); Flow electrolyzer structure(b)[98]

个酰化物。后者是一种极具碱性的化合物，容易被阳极氧化反应中产生的H^+重新生成，进而使原有的磷阳离子得以再生。

3.4　其他调控策略

Li-ENR是一个涉及多个步骤的过程，同时也为动态调控的介入提供了机会。Andersen等[101]提出了一种电位循环策略（图8）：在−2 mA/cm²的条件下施加1 min的短暂沉积脉冲，用于锂的沉积；然后暂停放电几分钟，在这个窗口期内，氮吸附和氨产生会自动发生。这两个步骤交替循环进行。实验证明，该策略在改善反应稳定性和抑制副反应方面效果显著，最终实现了33.1%±1.0%的FE和5.3%±0.2%的能量效率。

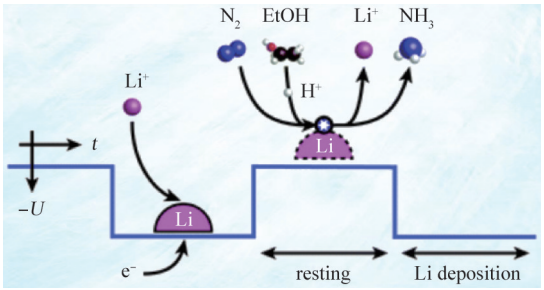


图8　电位循环示意图[101]

Figure 8　Schematic diagram of potential cycling[101]

4　结论与展望

传统Haber-Bosch合成氨工艺能耗高、碳排放大，难以适配全球碳中和战略需求。电化学氮还原合成氨（ENR）依托可再生电力实现常温常压制氨，是极具潜力的绿氨制备新技术，但仍面临诸多亟待解决的科学与工程难题。基于此，本文系统梳理了ENR领域的研究进展，分别从反应机理、水相体系催化剂、非水相锂介导ENR体系多个维度开展综述。

综合现有文献研究结果可以看到，ENR作为替代传统Haber-Bosch工艺的低能耗路径，在温和条件下实现氨合成方面已取得实质性突破。在水相体系中，借由非金属掺杂、单原子催化及多金属协同等策略，过渡金属（Fe、Mo）及贵金属（Ru）基催化剂的电子结构得以精准调控，有效抑制了析氢副反应（HER）的竞争，法拉第效率（FE）峰值可达75.05%；而在非水相锂介导体系（Li-ENR）中，依托有机溶剂的高氮气溶解度及碱金属的原位活化机制，辅以电解液组分优化与固体电解质界面（SEI）工程，实现了高达78%的法拉第效率，充分验证了该路线的动力学可行性。上述进展共同奠定了ENR技术在“绿电-绿氨”能源闭环中的核心科学地位。

然而，审视当前研究现状发现，ENR技术从实验室验证迈向工业化应用仍面临严峻挑战，主要体现为三大瓶颈：其一，水相体系受困于“选择性-产率”的博弈悖论，尽管部分催化剂展现出优异的选择性，但受限于氮分子的高活化能垒及激烈的HER竞争，常温常压下的氨产率普遍处于微克量级，难以满足连续化生产需求，且痕量氨的检测与产物纯化亦构成关键技术壁垒；其二，Li-ENR体系虽规避了水的竞争，但其过电位高企导致整体能量效率（EE）低下，加之对无水无氧环境的严苛依赖、有机溶剂的挥发性及锂金属的不稳定性，显著增加了系统复杂度与运行成本；其三，微观机理认知尚显匮乏，关于活性位点的动态演变、中间体吸附构型（如Mars-van Krevelen机制的普适性）及界面电荷转移过程的深层机制仍未完全厘清，致使催化剂设计多囿于经验性的“试错”模式，缺乏理性指导。

鉴于此，未来ENR领域的研究亟须聚焦于多维度的突破与创新。首先，应深化理性催化剂设计，超越单一性能指标的优化，致力于开发兼具高活性、高选择性与长稳定性的新型材料，重点探究双/多金属协同位点及缺陷工程对N≡N键活化能垒的调控机制。其次，须实施电解系统的全局优化：针对水相体系，开发新型气体扩散电极（GDE）以强化气-液-固三相界面的传质效率，并探索流动池反应器设计以实现连续产氨；针对非水相体系，研发高稳定性、低黏度的新型电解质溶剂及功能性添加剂，构建稳健的SEI层以平衡Li^+、H^+与N_2的传输动力学，并探索固态或混合溶剂体系以降低环境依赖性。此外，必须建立严格的同位素示踪（$^{15}N_2$）检测标准以杜绝假阳性，利用原位光谱技术（如原位红外、拉曼、XAS）实时解析反应中间体，厘清反应路径；同时，开展从材料到器件再到系统的跨尺度集成研究，结合生命周

期评价（LCA）与技术经济分析（TEA），量化ENR技术的真实能耗与成本效益，明确其商业化临界点。

总体而言，电化学氮还原合成氨契合低碳能源发展的时代需求，有望推动合成氨工业由化石能源驱动向可再生能源驱动转型。随着催化材料创新、反应工程优化与机理认知的持续深入，持续攻克氮活化动力学慢、析氢副反应竞争等核心难题，ENR有希望成为衔接可再生能源与化工、氢能产业的关键技术，为构建可持续能源体系提供有力支撑。

参考文献

[1] International Energy Agency. CO_2 Emissions in 2023: A new record high, but is there light at the end of the tunnel[EB/OL]. Paris: IEA, 2024. [2025-10-28]. https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2023/executive-summary.

[2] World Meteorological Organization. WMO confirms 2024 as warmest year on record at about 1.55℃ above pre-industrial level[EB/OL]. Geneva: WMO. (2025-01-10) [2025-10-28]. https://public. wmo. int/en/media/news/wmo-confirms-2024-warmest-year-record-about-155℃-above-pre-industrial-level.

[3] International Energy Agency. Global Hydrogen Review 2024[EB/OL]. Paris: IEA. (2024-10-02) [2025-10-28]. https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024.

[4] Tashie-Lewis B C, Nnabuife S G. Hydrogen production, distribution, storage and power conversion in a hydrogen economy: A technology review[J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2021, 8: 100172.

[5] Preuster P, Papp C, Wasserscheid P. Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): Toward a hydrogen-free hydrogen economy[J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50(1): 74-85.

[6] Smid K. Carbon dioxide capture and storage-eine Fata Morgana (Carbon dioxide capture and storage—a mirage)[J]. GAIA - Ecological Perspectives for Science and Society, 2009, 18(3): 205-207.

[7] Wilhelmsen Ø, Berstad D, Aasen A, et al. Reducing the exergy destruction in the cryogenic heat exchangers of hydrogen liquefaction processes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(10): 5033-5047.

[8] Akhtar M S, Dickson R, Liu J J. Life cycle assessment of inland green hydrogen supply chain networks with current challenges and future prospects[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(50): 17152-17163.

[9] Narayanan T M, He G N, Gençer E, et al. Role of liquid hydrogen carriers in deeply decarbonized energy systems[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(33): 10768-10780.

[10] International Energy Agency. Ammonia technology roadmap: Towards more sustainable nitrogen fertiliser production[EB/OL]. OECD, 2021. [2025-09-27]. https://www.oecd.org/en/publications/ammonia-technology-roadmap_f6daa4a0-en.html. DOI: 10.1787/f6daa4a0-en.

[11] Meca V L, d'Amore-Domenech R, Crucelaegui A, et al. Large-scale maritime transport of hydrogen: Economic comparison of liquid hydrogen and methanol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(13): 4300-4311.

[12] Ren Y W, Li S F, Yu C, et al. NH_3 electrosynthesis from N_2 molecules: Progresses, challenges, and future perspectives[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(10): 6409-6421.

[13] 刘恒源, 王海辉, 徐建鸿. 电催化氮还原合成氨电化学系统研究进展[J]. 化工学报, 2022, 73(1): 32-45.
Liu H Y, Wang H H, Xu J H. Advances in electrochemical systems for ammonia synthesis by electrocatalytic reduction of nitrogen[J]. CIESC Journal, 2022, 73(1): 32-45.

[14] Bratsch S G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1989, 18(1): 1-21.

[15] Hao Y C, Guo Y, Chen L W, et al. Promoting nitrogen electroreduction to ammonia with bismuth nanocrystals and potassium cations in water[J]. Nature Catalysis, 2019, 2(5): 448-456.

[16] Jiang B, Xue H R, Wang P, et al. Noble-metal-metalloid alloy architectures: Mesoporous amorphous iridium-tellurium alloy for electrochemical N_2 reduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(11): 6079-6086.

[17] Liu C W, Li Q Y, Wu C Z, et al. Single-boron catalysts for nitrogen reduction reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(7): 2884-2888.

[18] Liu X, Jiao Y, Zheng Y, et al. Building up a picture of the electrocatalytic nitrogen reduction activity of transition metal single-atom catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(24): 9664-9672.

[19] Sun Y T, Li X H, Wang Z Q, et al. Biomimetic design of a dynamic M-O-V pyramid electron bridge for enhanced nitrogen electroreduction

[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(11): 7752-7762.

[20] Xue Z H, Zhang S N, Lin Y X, et al. Electrochemical reduction of N_2 into NH_3 by donor-acceptor couples of Ni and Au nanoparticles with a 67.8% faradaic efficiency[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(38): 14976-14980.

[21] Wang M F, Liu S S, Qian T, et al. Over 56.55% Faradaic efficiency of ambient ammonia synthesis enabled by positively shifting the reaction potential[J]. Nature Communications, 2019, 10: 341.

[22] Zhang S, Wu J H, Zheng M T, et al. Fe/Cu diatomic catalysts for electrochemical nitrate reduction to ammonia[J]. Nature Communications, 2023, 14: 3634.

[23] Song Y, Johnson D, Peng R, et al. A physical catalyst for the electrolysis of nitrogen to ammonia[J]. Science Advances, 2018, 4(4): e1700336.

[24] Fu X B, Pedersen J B, Zhou Y Y, et al. Continuous-flow electrosynthesis of ammonia by nitrogen reduction and hydrogen oxidation[J]. Science, 2023, 379(6633): 707-712.

[25] Du H L, Chatti M, Hodgetts R Y, et al. Electroreduction of nitrogen with almost 100% current-to-ammonia efficiency[J]. Nature, 2022, 609 (7928): 722-727.

[26] Suryanto B H R, Matuszek K, Choi J, et al. Nitrogen reduction to ammonia at high efficiency and rates based on a phosphonium proton shuttle[J]. Science, 2021, 372(6547): 1187-1191.

[27] Li K, Andersen S Z, Statt M J, et al. Enhancement of lithium-mediated ammonia synthesis by addition of oxygen[J]. Science, 2021, 374 (6575): 1593-1597.

[28] Cai X Y, Li X D, You J B, et al. Lithium-mediated ammonia electrosynthesis with ether-based electrolytes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(47): 25716-25725.

[29] Garrido-Barros P, Derosa J, Chalkley M J, et al. Tandem electrocatalytic N_2 fixation *via* proton-coupled electron transfer[J]. Nature, 2022, 609(7925): 71-76.

[30] Shen H D, Choi C, Masa J, et al. Electrochemical ammonia synthesis: Mechanistic understanding and catalyst design[J]. Chem, 2021, 7(7): 1708-1754.

[31] van der Ham C J M, Koper M T M, Hetterscheid D G H. Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(15): 5183-5191.

[32] 郭朋举, 何小波, 银凤翔. 电催化氮还原合成氨MOF基催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(4): 1797-1810.
Guo P J, He X B, Yin F X. Research progress in MOF-based catalysts for electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(4): 1797-1810.

[33] Cao N, Zheng G F. Aqueous electrocatalytic N_2 reduction under ambient conditions[J]. Nano Research, 2018, 11(6): 2992-3008.

[34] Cui B C, Zhang J H, Liu S Z, et al. Electrochemical synthesis of ammonia directly from N_2 and water over iron-based catalysts supported on activated carbon[J]. Green Chemistry, 2017, 19(1): 298-304.

[35] Wang F Y, Lv X, Zhu X J, et al. Bi nanodendrites for efficient electrocatalytic N_2 fixation to NH_3 under ambient conditions[J]. Chemical Communications, 2020, 56(14): 2107-2110.

[36] Yang X, Kattel S, Nash J, et al. Quantification of active sites and elucidation of the reaction mechanism of the electrochemical nitrogen reduction reaction on vanadium nitride[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(39): 13768-13772.

[37] Abghoui Y, Skúlason E. Electrochemical synthesis of ammonia *via* Mars-van Krevelen mechanism on the (111) facets of group Ⅲ - Ⅶ transition metal mononitrides[J]. Catalysis Today, 2017, 286: 78-84.

[38] Mars P, van Krevelen D W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts[J]. Chemical Engineering Science, 1954, 3: 41-59.

[39] Wang Y, Cui X Q, Zhao J X, et al. Rational design of Fe-N/C hybrid for enhanced nitrogen reduction electrocatalysis under ambient conditions in aqueous solution[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(1): 336-344.

[40] Wang X W, Zhao Y Y, Wang L Q, et al. Regulating the electronic configuration of supported iron nanoparticles for electrochemical catalytic nitrogen fixation[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(21): 2111733.

[41] Li Y, Ji Y X, Zhao Y J, et al. Local spin-state tuning of iron single-atom electrocatalyst by S-coordinated doping for kinetics-boosted ammonia synthesis[J]. Advanced Materials, 2022, 34(28): 2202240.

[42] Hu L, Khaniya A, Wang J, et al. Ambient electrochemical ammonia synthesis with high selectivity on Fe/Fe oxide catalyst[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(10): 9312-9319.

[43] Weare W W, Dai X L, Byrnes M J, et al. Catalytic reduction of dinitrogen to ammonia at a single molybdenum center[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(46): 17099-17106.

[44] Zhang L, Ji X Q, Ren X, et al. Electrochemical ammonia synthesis *via* nitrogen reduction reaction on a MoS_2 catalyst: theoretical and experimental studies[J]. Advanced Materials, 2018, 30(28): e1800191.

[45] Liu Y Y, Han M M, Xiong Q Z, et al. Dramatically enhanced ambient ammonia electrosynthesis performance by *In-operando* created Li-S interactions on MoS_2 electrocatalyst[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(14): 1803935.

[46] Yang X H, Ling F L, Su J F, et al. Insights into the role of cation vacancy for significantly enhanced electrochemical nitrogen reduction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 264: 118477.

[47] Han L L, Liu X J, Chen J P, et al. Atomically dispersed molybdenum catalysts for efficient ambient nitrogen fixation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(8): 2321-2325.

[48] Ma Y Y, Yang T, Zou H Y, et al. Synergizing Mo single atoms and Mo_2C nanoparticles on CNTs synchronizes selectivity and activity of electrocatalytic N_2 reduction to ammonia[J]. Advanced Materials, 2020, 32(33): e2002177.

[49] Shi M M, Bao D, Wulan B R, et al. Au sub-nanoclusters on TiO_2 toward highly efficient and selective electrocatalyst for N_2 conversion to NH_3 at ambient conditions[J]. Advanced Materials, 2017, 29(17): 1606550.

[50] Yang L J, Cheng C Q, Zhang X, et al. Dual-site collaboration boosts electrochemical nitrogen reduction on Ru-S-C single-atom catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(12): 3177-3186.

[51] Tao H C, Choi C, Ding L X, et al. Nitrogen fixation by Ru single-atom electrocatalytic reduction[J]. Chem, 2019, 5(1): 204-214.

[52] Zhang R, Zhang Y, Ren X, et al. High-efficiency electrosynthesis of ammonia with high selectivity under ambient conditions enabled by VN nanosheet array[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(8): 9545-9549.

[53] Johnson D, Hunter B, Christie J, et al. Ti_2N nitride MXene evokes the Mars-van Krevelen mechanism to achieve high selectivity for nitrogen reduction reaction[J]. Scientific Reports, 2022, 12: 657.

[54] Jin H Y, Li L Q, Liu X, et al. Nitrogen vacancies on 2D layered W_2N_3: A stable and efficient active site for nitrogen reduction reaction[J]. Advanced Materials, 2019, 31(32): e1902709.

[55] Fang Y, Xue Y R, Li Y J, et al. Graphdiyne interface engineering: Highly active and selective ammonia synthesis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(31): 13021-13027.

[56] Yang X, Nash J, Anibal J, et al. Mechanistic insights into electrochemical nitrogen reduction reaction on vanadium nitride nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(41): 13387-13391.

[57] Li Y, Li J W, Huang J H, et al. Boosting electroreduction kinetics of nitrogen to ammonia *via* tuning electron distribution of single-atomic iron sites[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(16): 9078-9085.

[58] Geng Z G, Liu Y, Kong X D, et al. Achieving a record-high yield rate of 120.9 μg NH_3 mg cat.$^{-1}$ h^{-1} for N_2 electrochemical reduction over Ru single-atom catalysts[J]. Advanced Materials, 2018: e1803498.

[59] Hong Y, Wang Q, Kan Z W, et al. Recent progress in advanced catalysts for electrochemical nitrogen reduction reaction to ammonia[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, 52: 50-78.

[60] Manjunatha R, Schechter A. Electrochemical synthesis of ammonia using ruthenium-platinum alloy at ambient pressure and low temperature [J]. Electrochemistry Communications, 2018, 90: 96-100.

[61] Wang P, Nong W, Li Y, et al. Strengthening nitrogen affinity on CuAu@Cu core-shell nanoparticles with ultrathin Cu skin *via* strain engineering and ligand effect for boosting nitrogen reduction reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 288: 119999.

[62] Gao Y N, Xia Q N, Hao L D, et al. Design of porous core-shell manganese oxides to boost electrocatalytic dinitrogen reduction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(3): 1316-1322.

[63] Hao R, Sun W M, Liu Q, et al. Efficient electrochemical nitrogen fixation over isolated Pt sites[J]. Small, 2020, 16(22): 2000015.

[64] Xie M S, Dai F F, Guo H X, et al. Improving electrocatalytic nitrogen reduction selectivity and yield by suppressing hydrogen evolution reaction *via* electronic metal-support interaction[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(21): 2203032.

[65] Ilyas T, Raziq F, Ilyas N, et al. FeNi@CNS nanocomposite as an efficient electrochemical catalyst for N_2-to-NH_3 conversion under ambient conditions[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 103: 59-66.

[66] Wang X W, Qiu S Y, Feng J M, et al. Confined Fe-Cu clusters as sub-nanometer reactors for efficiently regulating the electrochemical nitrogen reduction reaction[J]. Advanced Materials, 2020, 32(40): 2004382.

[67] Liu Y, Wang L L, Chen L, et al. Unveiling the protonation kinetics-dependent selectivity in nitrogen electroreduction: Achieving 75.05% selectivity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(50): e202209555.

[68] Tong W, Huang B L, Wang P T, et al. Crystal-phase-engineered PdCu electrocatalyst for enhanced ammonia synthesis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(7): 2649-2653.

[69] Ma M, Han X, Li H Q, et al. Tuning electronic structure of PdZn nanocatalyst *via* acid-etching strategy for highly selective and stable electrolytic nitrogen fixation under ambient conditions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 265: 118568.

[70] Zhao H, Zhang D, Wang Z C, et al. High-performance nitrogen electroreduction at low overpotential by introducing Pb to Pd nanosponges [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 265: 118481.

[71] Zhang N, Li L G, Wang J, et al. Surface-regulated rhodium-antimony nanorods for nitrogen fixation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(21): 8066-8071.

[72] Sim H Y F, Chen J R T, Koh C S L, et al. ZIF-induced d-band modification in a bimetallic nanocatalyst: Achieving over 44 % efficiency in the ambient nitrogen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(39): 16997-17003.

[73] Liao W R, Liu H X, Qi L, et al. Lithium/bismuth co-functionalized phosphotungstic acid catalyst for promoting dinitrogen electroreduction with high Faradaic efficiency[J]. Cell Reports Physical Science, 2021, 2(9): 100557.

[74] Zhao X H, Zhang X, Xue Z M, et al. Fe nanodot-decorated MoS_2 nanosheets on carbon cloth: An efficient and flexible electrode for ambient ammonia synthesis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(48): 27417-27422.

[75] Zhang L L, Cong M Y, Ding X, et al. A Janus Fe-SnO_2 catalyst that enables bifunctional electrochemical nitrogen fixation[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2020, 59(27): 10888-10893.

[76] Tong Y Y, Guo H P, Liu D L, et al. Vacancy engineering of iron-doped $W_{18}O_{49}$ nanoreactors for low-barrier electrochemical nitrogen reduction[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2020, 59(19): 7356-7361.

[77] Guo C Y, Liu X J, Gao L F, et al. Fe-doped Ni_2P nanosheets with porous structure for electroreduction of nitrogen to ammonia under ambient conditions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 263: 118296.

[78] Liu Y Q, Huang L, Fang Y X, et al. Achieving ultrahigh electrocatalytic NH_3 yield rate on Fe-doped Bi_2WO_6 electrocatalyst[J]. Nano Research, 2021, 14(8): 2711-2716.

[79] Chu K, Wang J, Liu Y P, et al. Mo-doped SnS_2 with enriched S-vacancies for highly efficient electrocatalytic N_2 reduction: The critical role of the Mo-Sn-Sn trimer[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(15): 7117-7124.

[80] Utomo W P, Wu H, Ng Y H. Modulating the active sites of oxygen-deficient TiO_2 by copper loading for enhanced electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia[J]. Small, 2022, 18(25): e2200996.

[81] Tan Y, Yan L, Huang C Q, et al. Fabrication of an Au_{25}-Cys-Mo electrocatalyst for efficient nitrogen reduction to ammonia under ambient conditions[J]. Small, 2021, 17(21): e2100372.

[82] Yao J X, Zhou Y T, Yan J M, et al. Regulating $Fe_2(MoO_4)_3$ by Au nanoparticles for efficient N_2 electroreduction under ambient conditions [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(14): 2003701.

[83] Zhao R N, Wang G B, Mao Y Y, et al. Li-intercalation boosted oxygen vacancies enable efficient electrochemical nitrogen reduction on ultrathin TiO_2 nanosheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 133085.

[84] Li L, Chen H J, Li L, et al. La-doped TiO_2 nanorods toward boosted electrocatalytic N_2-to-NH_3 conversion at ambient conditions[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(10): 1755-1762.

[85] Yu X M, Han P, Wei Z X, et al. Boron-doped graphene for electrocatalytic N_2 reduction[J]. Joule, 2018, 2(8): 1610-1622.

[86] Xia L, Yang J J, Wang H B, et al. Sulfur-doped graphene for efficient electrocatalytic N_2-to-NH_3 fixation[J]. Chemical Communications, 2019, 55(23): 3371-3374.

[87] Liu Y M, Su Y, Quan X, et al. Facile ammonia synthesis from electrocatalytic N_2 reduction under ambient conditions on N-doped porous carbon[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(2): 1186-1191.

[88] Zhao Z M, Long Y, Chen Y, et al. Phosphorus doped carbon nitride with rich nitrogen vacancy to enhance the electrocatalytic activity for nitrogen reduction reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132682.

[89] Zhang X X, Wu T W, Wang H B, et al. Boron nanosheet: An elemental two-dimensional (2D) material for ambient electrocatalytic N_2-to-NH_3 fixation in neutral media[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(5): 4609-4615.

[90] Qiu W B, Xie X Y, Qiu J D, et al. High-performance artificial nitrogen fixation at ambient conditions using a metal-free electrocatalyst[J]. Nature Communications, 2018, 9: 3485.

[91] Zhang L L, Ding L X, Chen G F, et al. Ammonia synthesis under ambient conditions: Selective electroreduction of dinitrogen to ammonia on black phosphorus nanosheets[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(9): 2612-2616.

[92] Liu Q, Zhang X, Wang J H, et al. Crystalline red phosphorus nanoribbons: Large-scale synthesis and electrochemical nitrogen fixation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(34): 14383-14387.

[93] Fichter F, Girard P, Erlenmeyer H. Elektrolytische bindung von komprimiertem stickstoff bei gewöhnlicher temperatur[J]. Helvetica

Chimica Acta, 1930, 13(6): 1228-1236.

[94] Andersen S Z, Čolić V, Yang S, et al. A rigorous electrochemical ammonia synthesis protocol with quantitative isotope measurements[J]. Nature, 2019, 570(7762): 504-508.

[95] Lazouski N, Schiffer Z J, Williams K, et al. Understanding continuous lithium-mediated electrochemical nitrogen reduction[J]. Joule, 2019, 3(4): 1127-1139.

[96] Tang C, Qiao S Z. How to explore ambient electrocatalytic nitrogen reduction reliably and insightfully[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(12): 3166-3180.

[97] Spry M, Westhead O, Tort R, et al. Water increases the faradaic selectivity of Li-mediated nitrogen reduction[J]. ACS Energy Letters, 2023, 8(2): 1230-1235.

[98] Lazouski N, Chung M, Williams K, et al. Non-aqueous gas diffusion electrodes for rapid ammonia synthesis from nitrogen and water-splitting-derived hydrogen[J]. Nature Catalysis, 2020, 3(5): 463-469.

[99] Li K, Shapel S G, Hochfilzer D, et al. Increasing current density of Li-mediated ammonia synthesis with high surface area copper electrodes[J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(1): 36-41.

[100] Li S F, Zhou Y Y, Li K, et al. Electrosynthesis of ammonia with high selectivity and high rates *via* engineering of the solid-electrolyte interphase[J]. Joule, 2022, 6(9): 2083-2101.

[101] Andersen S Z, Statt M J, Bukas V J, et al. Increasing stability, efficiency, and fundamental understanding of lithium-mediated electrochemical nitrogen reduction[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(11): 4291-4300.

Catalyst Design and Reaction Engineering Advances in Electrochemical Nitrogen Reduction towards Green Ammonia Synthesis

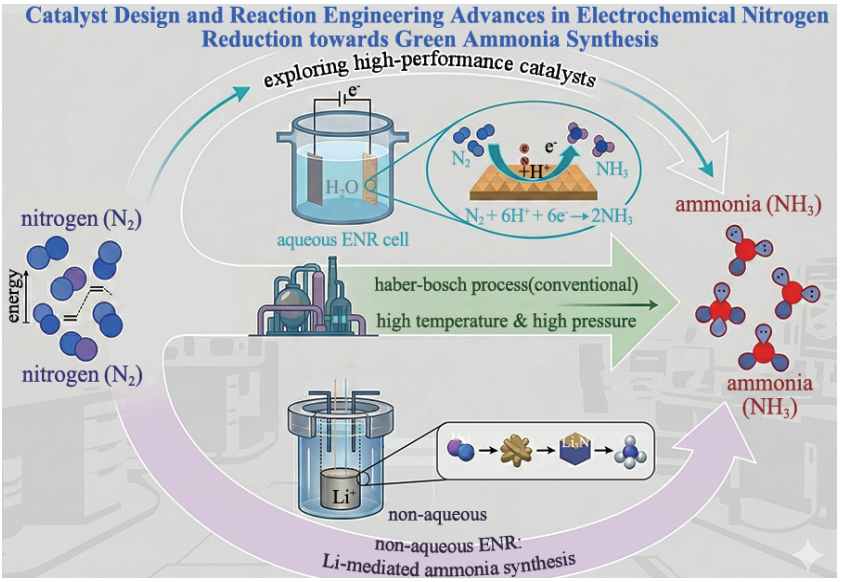
GAO Kangqi, GAO Zihan, WANG Xuefei*

University of Chinese Academy of Sciences, School of Chemical Sciences, Beijing 100049, *China*

Highlights

- Elucidated electrochemical ammonia synthesis mechanisms and key pathways.
- Reviewed catalysts and enhancement strategies for aqueous ammonia synthesis.
- Analyzed Li-mediated ammonia reduction optimization to improve Faradaic yield.

Graphical Abstract



Abstract: Ammonia plays a crucial role in both the national economy and human society, with nearly 50% of global fertilizer

production relying on ammonia-derived products. The traditional Haber-Bosch process remains the dominant industrial route for ammonia synthesis; however, its high energy consumption and carbon emissions are increasingly incompatible with carbon neutrality goals. In contrast, electrochemical ammonia synthesis offers lower energy consumption, more mild reaction conditions, and more strong compatibility with renewable electricity, enabling further reductions in energy demand. Therefore, exploring electrochemical pathways for ammonia synthesis is of great significance for achieving sustainable and low-carbon energy conversion. This paper systematically reviewed the research progress over the past decade in the field of electrocatalysts for aqueous-phase electrochemical ammonia synthesis, with emphasis on reaction mechanisms, catalyst classification, and strategies for improving catalytic performance. In addition, the recent advances in lithium-mediated (Li-mediated) electrochemical ammonia synthesis are summarized, focusing on the key regulation methods developed to improve Faradaic efficiency and ammonia yield.

In aqueous systems, transition-metal and noble-metal catalysts have been extensively investigated. Therein, iron-based compounds have received particular attention due to their high activity and tunable structures. Catalyst performance has been improved through a range of approaches, including non-metal doping, single-atom catalyst design, and multi-metal synergistic effects. The highest reported faradaic efficiency in such systems has reached 75.05%. In non-aqueous systems, Li-mediated electrochemical ammonia synthesis has emerged as a research hotspot. Efforts to enhance efficiency primarily focus on optimizing solvent environments and passivation layer structures, with the highest reported faradaic efficiency reaching 78%.

Electrochemical ammonia synthesis has the potential to significantly reduce energy consumption and carbon emissions, offering a viable alternative to the conventional Haber-Bosch process. Nonetheless, challenges remain—such as low ammonia yield, insufficient reaction selectivity, and limited catalyst stability—which constantly hinder industrial-scale implementation. Future research should focus on elucidating reaction mechanisms, developing high-performance catalysts through precise structural design, and optimizing electrolytic systems holistically to accelerate the practical application of electrochemical ammonia synthesis technologies.

Keywords: renewable power-to-ammonia; electrochemical nitrogen reduction; aqueous electrolytes; non-aqueous systems; faradaic efficiency; reaction kinetics

Received: 30 Oct. 2025; **Accepted:** 19 Nov. 2025; **Published online:** 09 Mar. 2026