

金属氧化物电催化硝酸盐还原合成氨研究进展

杨 鑫^{1,2,3}, 韩春秋^{2,4}, 曹玥晗², 贺 桢², 周 莹^{1,2}

(1. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程全国重点实验室, 成都 610500; 2. 西南石油大学 新能源与材料学院, 成都 610500; 3. 天府永兴实验室, 成都 610213; 4. 三峡大学 材料与化工学院, 宜昌 443002)

摘 要: 氨不仅是合成化肥的主要原料之一, 而且是一种高能量密度的新型燃料。近年来, 电催化硝酸盐还原合成氨作为一种绿色可持续的合成途径, 具有能源利用率高、碳排放量低等特点, 因此受到了广泛关注, 有望替代高能耗和高碳排放的 Haber-Bosch 法来高效合成氨。然而, 目前该技术的反应效率、产物选择性以及催化材料稳定性都难以满足应用需求, 迫切需要寻找高效的催化材料, 从而促进电催化硝酸盐还原合成氨技术的进一步发展。近年来, 金属氧化物催化材料在电催化硝酸盐还原合成氨领域展现出良好的催化性能。基于此, 本文综述了金属氧化物电催化硝酸盐还原合成氨的研究进展, 重点概述了电催化硝酸盐还原合成氨的反应机理, 系统介绍了用于电催化硝酸盐还原合成氨的 Cu 基、Fe 基和 Ti 基等典型催化材料, 以及通过形貌调控、表面重构、氧空位构造、元素掺杂和金属助催化材料负载等策略提高催化反应效率、产物选择性及催化材料稳定性的最新研究进展。最后, 展望了电催化硝酸盐还原合成氨领域面临的挑战及未来的研究方向。

关 键 词: 电催化; 硝酸盐还原合成氨; 金属氧化物; 调控策略; 综述

中图分类号: TQ113; TQ13 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)09-0979-13

Recent Advances in Electrocatalytic Nitrate Reduction to Ammonia Using Metal Oxides

YANG Xin^{1,2,3}, HAN Chunqiu^{2,4}, CAO Yuehan², HE Zhen², ZHOU Ying^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 3. Tianfu Yongxing Laboratory, Chengdu 610213, China; 4. College of Materials and Chemical Engineering, Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: Ammonia serves not only as a primary raw material in synthetic fertilizers, but also as a novel high-energy-density fuel. In recent years, electrocatalytic nitrate reduction for ammonia synthesis has gained extensive attention as a green and sustainable approach due to its potential as an eco-friendly and sustainable way that could replace the energy-intensive and high-carbon-emission Haber-Bosch process. Nevertheless, the efficient electrocatalytic ammonia synthesis is still hampered by low reaction efficiency and product selectivity as well as

收稿日期: 2024-03-05; 收到修改稿日期: 2024-04-07; 网络出版日期: 2024-04-19

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFA0710000); 天府永兴实验室科技攻关任务重大项目(2023KJGG15); 成都市国际科技合作项目(2021-GH02-00052-HZ)

National Key R&D Program of China (2020YFA0710000); Key Grant Technologies Project of Tianfu Yongxing Laboratory (2023KJGG15); International Science and Technology Cooperation Project of Chengdu (2021-GH02-00052-HZ)

作者简介: 杨 鑫(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: yangxin9633@outlook.com

YANG Xin (1999-), male, Master candidate. E-mail: yangxin9633@outlook.com

通信作者: 曹玥晗, 副研究员. E-mail: yhc419@163.com; 周 莹, 教授. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

CAO Yuehan, associate professor. E-mail: yhc419@163.com; ZHOU Ying, professor. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

catalyst stability. Hence, there is a pressing need to develop efficient catalysts to advance electrocatalytic nitrate reduction for ammonia synthesis. Recently, metal oxide catalysts have been at the center of attention for their superior performance in electrocatalytic nitrate reduction for ammonia synthesis. This review consolidates the developments of metal oxide electrocatalysts converting nitrate to ammonia, focusing on elucidating the reaction mechanism and introducing typical metal-based (Cu, Fe, Ti, *etc.*) catalysts. Additionally, it discusses the latest research progress in enhancing catalytic reaction efficiency, product selectivity, and material stability through strategies like morphology control, surface reconstruction, oxygen vacancy engineering, element doping, metal-assisted catalyst loading, *etc.* Finally, the paper outlines the challenges and future research directions in the realm of electrocatalytic nitrate reduction for ammonia synthesis.

Key words: electrocatalysis; nitrate reduction to ammonia; metal oxide; modulation strategy; review

氨(NH₃)不仅是全球产量最大的四大基础化学品之一,而且是一种新型清洁能源^[1-3]。随着化石能源逐渐耗竭和环境污染问题日益加剧,全球范围内迫切需要寻求环境友好的可再生能源替代方案。2020年,MacFarlane等^[4]提出了“氨经济”的概念,强调NH₃可作为未来能源体系的核心,支撑全球能源结构的转型。这主要归功于其清洁和高效的特性^[5-7]。作为一种氢能载体,NH₃能量密度(22.50 MJ·kg⁻¹)高,在所有储氢载体中最易于储存和运输,具有极大的发展潜力。此外,相较于传统化石燃料,NH₃的燃烧产物只有N₂和H₂O,因此更加清洁环保^[8-10]。

工业上主要采用 Haber-Bosch 法合成 NH₃^[11],但 N₂ 中 N≡N 键的解离能(941.00 kJ·mol⁻¹)高^[12],反应需要在高温(400.00~500.00 °C)和高压(20.00~50.00 MPa)的条件下进行,是一个高能耗和高碳排放的过程^[13-14]。因此,需要寻求更加绿色且可持续的方法合成 NH₃。近年来,硝酸盐还原合成 NH₃ 受到了广泛关注,硝酸根(NO₃⁻)中 N=O 键的解离能仅有 204.00 kJ·mol⁻¹,利用 NO₃⁻还原为 NH₃可大幅提升合成 NH₃的效率^[15]。此外,NO₃⁻可来源于含氮物质分解的最终产物或环境中过量的硝酸盐污染物^[16],利用硝酸盐还原合成 NH₃还可以消除环境污染,促进自然界的氮循环^[17]。在硝酸盐还原合成 NH₃的研究中,绿色、可持续的电催化硝酸盐合成 NH₃是一种有潜力的替代 Haber-Bosch 法合成 NH₃的方案^[18]。

近年来,电催化硝酸盐还原合成 NH₃的发展取得了显著进展。研究者们致力于开发新型电催化材料,以提高硝酸盐还原合成 NH₃的选择性和效率。Wu等^[19]报道单原子 Fe 催化材料在电催化硝酸盐还原合成 NH₃反应中展现出优异的性能,最大氨法拉第效率约为 75.00%,产率高达约 1.18 mmol·h⁻¹·mg⁻¹。Zheng等^[20]采用自激活的 Ni 电极有效提高了电催化硝酸盐还原合成 NH₃的选择性。虽然电催化硝酸

盐还原合成 NH₃的效率与选择性高,但是电催化材料仍然存在稳定性差的问题,其活性在 100.00 h 内普遍会降低 50.00%^[21]。因此,开发稳定的电催化硝酸盐还原合成 NH₃催化材料迫在眉睫。

金属氧化物具有可调节的电导性、较高的化学稳定性和热稳定性,其表面还具有丰富的吸附、激活 NO₃⁻的活性位点^[22]。通过简单的方法调整金属氧化物的结构可优化其传输电子和质子的路径,进而提升电催化活性和稳定性^[23]。因此,金属氧化物在电催化硝酸盐还原合成 NH₃中具有巨大的应用潜力。本文综述了金属氧化物电催化硝酸盐还原合成 NH₃的研究进展,重点介绍了金属氧化物在电催化硝酸盐还原合成 NH₃中的构效关系,以及金属氧化物的优化策略(形貌调控、表面重构、氧空位构造、元素掺杂和金属负载),为设计高效率、高选择性和高稳定性的电催化材料提供重要参考。

1 电催化硝酸盐还原合成氨反应机理

电催化硝酸盐还原(Electrocatalytic nitrate reduction reaction, eNitRR)合成氨是多电子、多质子耦合的过程(图 1)。阴极部分,电催化硝酸盐还原反应主要涉及 NO₃⁻的还原过程,目标是将硝酸盐转化为 NH₃^[8]。而阳极部分,反应主要为水(H₂O)的氧化过程,主要为了平衡阴极消耗的电子与质子^[24-25]。

在酸性电解液中,质子来源于 H⁺,反应如下:

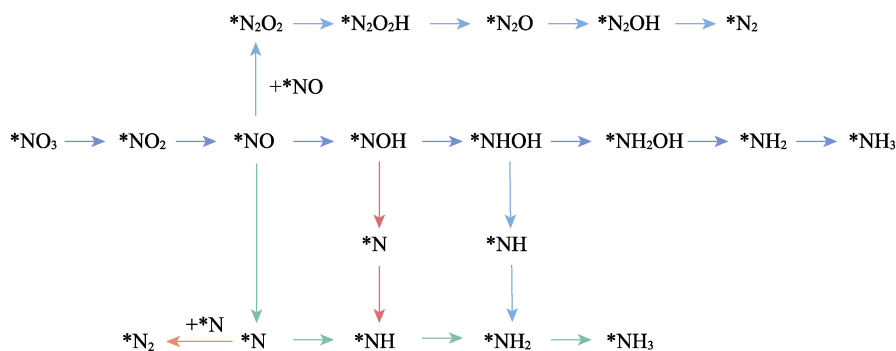
阴极: NO₃⁻+9H⁺+8e⁻→NH₃+3H₂O (*E*⁰=0.88 V)

阳极: 2H₂O→O₂+4H⁺+4e⁻

在中性和碱性电解液中,质子来源于 H₂O,反应如下:

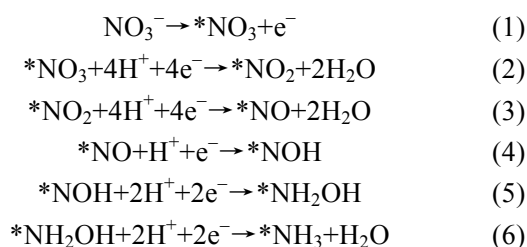
阴极: NO₃⁻+6H₂O+8e⁻→NH₃+9OH⁻ (*E*⁰=0.69 V)

阳极: 4OH⁻→O₂+2H₂O+4e⁻

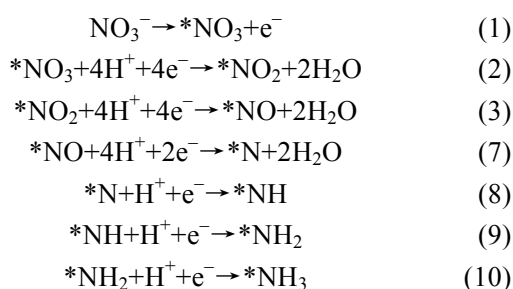
图1 电催化硝酸盐还原制 N_2/NH_3 主要过程Fig. 1 Main process of electrocatalytic production for N_2/NH_3

在阴极, NO_3^- 得到电子发生脱氧加氢反应逐步生成 NH_3 , 这一过程 N 的价态从 +5 变化到 -3, 涉及不同的反应路径和多种反应中间体^[26]。反应路径主要分为两种: 1) 脱氧反应的同时伴随着加氢反应; 2) 脱氧反应结束后再进行加氢反应。 NO_3^- 脱氧反应主要生成 NO_2^- 和 NO^- , 加氢反应主要生成 NH_3 。这表明在电催化 NO_3^- 还原合成 NH_3 过程中, 还可能会生成 NO_2 、 NO 、 NOH 、 NH_2OH 和 NH_2 ^[27-28]。

路径 1:

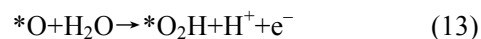
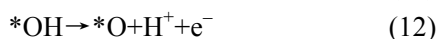
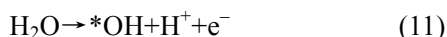


路径 2:



上述反应过程涉及复杂的电子转移和表面反应动力学, 需确保在多种可能的还原途径中优先生成 NH_3 , 而非 N_2 、 H_2 以及其他副产物。这要求催化材料在具有高效电子传递能力的同时具备精准的结构调控能力, 并且拥有对反应中间体的有效活化和转化能力, 从而精确控制反应路径^[29]。

H_2O 在阳极上被氧化为氧气(O_2), 同时产生质子和电子^[30-31]。这是一个多电子和多质子转移的过程, 通常分为以下四个主要步骤(反应式(11~14)):



阳极水氧化产生的 H^+ 降低了电解液的 pH。而阴极的硝酸盐还原反应受到 H^+ 浓度的影响, 丰富的 H^+ 能够促进 $NO_3^- \rightarrow NH_3$ 的反应, 同时电极表面的电荷性质会影响 NO_3^- 在电极表面的吸附强度和吸附态^[32]。pH 下降可能会腐蚀电极材料或发生析氧反应的副反应, 直接影响电极的稳定性和寿命, 从而间接影响 eNitRR 的活性与选择性。阳极催化材料的挑战主要在于实现高效稳定的水氧化反应的同时加强其与阴极反应之间的协同效应^[33]。从催化反应动力学角度出发, 重点研究如何在低过电势下有效控制 H_2O 的吸附和活化, 以及 O_2 生成过程的中间体转化, 从而减少整体能量损耗。同时加快反应动力学, 促进阳极与阴极反应产物之间的快速传递和交换, 以实现整个体系的协调运行。

综上所述, 高效的电子传输, NO_3^- 和 H_2O 的吸附和活化, 以及中间体转化是影响电催化硝酸盐还原合成 NH_3 效率和选择性的关键因素。

2 金属氧化物电催化硝酸盐还原合成氨

在电催化硝酸盐还原合成 NH_3 的研究中, 通常使用极谱法来探索电催化 NO_3^- 还原的过程^[34-35]。研究发现, d 轨道电子能够促进 NO_3^- 最低占据分子轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)的电荷注入, 对硝酸盐还原反应活性的调控具有重要作用。此外, 许多研究表明, d 轨道电子能够通过调节电催化材料表面的电子状态, 进而调控电催化硝酸盐还原合成 NH_3 的活性与选择性^[36-38]。

金属氧化物通常具有离子键或部分共价键, 能够促进电荷在催化材料表面的有效转移, 进而提高电化学反应的速率。这些键结构能够耐受高温下的热振动而不易破裂, 同时提供较高的化学反应能垒,

使金属氧化物具有较好的热稳定性和化学稳定性。从简单的二元氧化物到复杂的多元体系,再到具有纳米尺寸、层状结构或无定形状态的多种形态,金属氧化物在结构上表现出多样性。在电子结构上,金属氧化物中金属离子的 d 轨道可以与氧原子的 p 轨道相互作用,形成各种电子状态和能级,将 NO_3^- 有效地催化还原为 NH_3 [39]。

如表 1 所示,金属氧化物在电催化硝酸盐还原 NH_3 中展现出优异的性能和较高的法拉第效率,并且部分金属氧化物表现出较高的稳定性 [40-57]。常用的金属氧化物催化材料包括 Cu 基、Fe 基、Ti 基等主要金属氧化物和 Mn 基、Co 基、Ni 基、Ru 基等其他金属氧化物。为了提升金属氧化物电催化硝酸盐还原合成 NH_3 的性能,调控策略主要包括电子结构调控、表面活性位点优化、形貌和结构设计等(图 2)。

2.1 Cu 基氧化物催化材料

Cu 基氧化物主要包括单斜晶系结构的氧化铜(CuO)和立方晶系结构的氧化亚铜(Cu_2O)等。在 CuO 中,价带主要由 Cu 的 3d 轨道和 O 的 2p 轨道混合构成,导带主要由 Cu 的 4s 轨道构成。在 Cu_2O 中,Cu 主要以 +1 价态存在,在氧化过程中, Cu^+ 从 $3d^{10}$ 状态失去一个电子,形成 Cu^{2+} ,而这个电子则转移到氧原子上,导致价带主要由 O 的 2p 轨道构成。

Cu 基氧化物通常以纳米颗粒、纳米线、纳米棒和纳米片等形态存在,形态的变化会导致能带结构和 d 轨道电子分布发生变化,从而增强其与反应物的相互作用 [58]。

在电催化硝酸盐还原合成 NH_3 过程中,Cu 基氧化物表面能发生重构,这种重构有助于电荷在电极和催化材料之间的高效传输,进而加快反应速率并提高催化效率 [59]; 同时,也能调控硝酸盐还原的最终产物 [60]。Cu 基氧化物还可能促使 NO_2^- 的生成,降

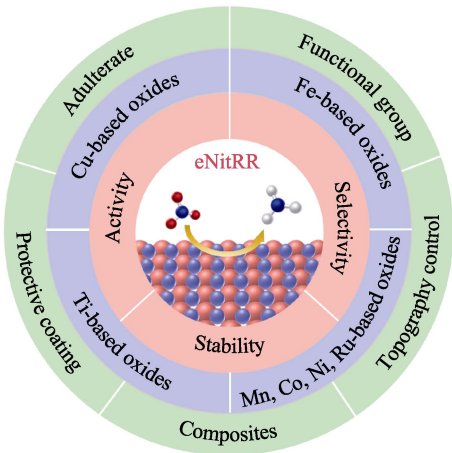


图 2 金属氧化物选择性调控电催化硝酸盐还原合成 NH_3
Fig. 2 Metal oxides for selective regulation of eNitRR

表 1 用于 eNitRR 研究的金属氧化物的性能
Table 1 Properties of metal oxides used in the study of eNitRR

Catalyst	NH_3 yield rate	Faraday efficiency, FE/%	Stability/h	Ref.
TiO_{2-x}	$45.00 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$	85.00	16.00	[40]
Ru/TiO_2	$35.35 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	>90.00	4.50	[41]
Pd/TiO_2	$66.00 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	92.00	12.00	[42]
PdCu/TiO_{2-x}	$322.70 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	80.10	48.00	[43]
$\text{Co-TiO}_2/\text{TP}$	$1127.00 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	98.20	24.00	[44]
Fe_2TiO_5	$0.73 \text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$	87.60	6.00	[45]
ZnCr_2O_4	$1197.65 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$	90.20	15.00	[46]
Fe_2O_3	$328.17 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	69.80	5.00	[47]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SS}$	$596.76 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	91.50	4.00	[48]
$\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$	$10.56 \text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$	100.0	—	[49]
NiO_4	$1.83 \text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$	94.70	72.00	[32]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$	$6.93 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$	—	3.00	[50]
$\text{Cu/Cu}_2\text{O}$	$219.80 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	93.90	12.00	[51]
Cu_2O	$0.14 \text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	99.80	20.00	[52]
$\text{PdCu/Cu}_2\text{O}$	$190.00 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	94.30	12.00	[28]
CoO NC/graphene	$25.63 \text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$	>98.00	6.00	[53]
$\text{Cu/Co}_3\text{O}_4$	$1.11 \text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	100.70	60.00	[54]
$\text{S/Co}_3\text{O}_4$	$174.20 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$	89.90	7.00	[55]
Cu/MnO_x	$1.72 \text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$	86.20	6.00	[56]
$\text{CuO@MnO}_2/\text{CF}$	$0.24 \text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	94.90	10.00	[57]

低催化性能^[61-62]。

Wang 等^[63]报道了 Cu/Cu₂O 纳米线阵列 (Cu/Cu₂O NWAs)在最佳电位(-0.85 V (vs. RHE))下,硝酸盐转化率、氨产率、法拉第效率和选择性分别为 97.00%、244.90 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、95.80% 和 81.20%(图 3(a))。同时利用 N 同位素标记实验证实产生的氨来源于 NO₃⁻(图 3(b))。通过原位拉曼光谱发现 CuO 还原过程中被部分转化为 Cu₂O(图 3(c))。由原位质谱测试捕获到的中间产物推导出 eNitRR 反应路径(图 3(d))。理论计算表明, Cu/Cu₂O 界面的电子转移有利于形成*NOH 反应中间体,抑制竞争性产氢(图 3(e))。Xiao 等^[52]报道了具有二维片状结构的立方 Cu₂O 催化材料,利用超低电位的 HCHO 氧化反应协同 NO₃⁻还原反应,在-1.00 V(vs. RHE)超低电压下实现了 0.14 $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的氨产率,

99.77%的法拉第效率和 100.00%的硝酸盐转化率。前述两种形貌的 Cu₂O 对催化活性与选择性的取向呈现出明显的差异, Cu/Cu₂O 纳米线阵列倾向于更快速地还原 NO₃⁻产氨,而二维片状结构的立方 Cu₂O 因其特定的暴露晶面提高了氨的选择性。

Zhou 等^[51]报道了一种采用电化学预还原方法合成的 Cu/Cu₂O 模型催化材料,系统研究了 Cu 基催化材料在不同电位下 eNitRR 过程中的结构演变。在-0.90 V(vs. RHE)电压下,氧化物衍生 CuO(OD-Cu)立方体的合成氨的法拉第效率为 93.90% (图 4(a)),氨产率为 219.80 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 4(b))。电位诱导的 Cu₂O 立方体电化学重构图表明:在高还原电位下, OD-Cu 界面优先生成氨;在低还原电位下, Cu/Cu₂O 界面有利于 NO₂⁻的生成(图 4(c))。理论计算发现, OD-Cu 立方体中氨的高选择性归因

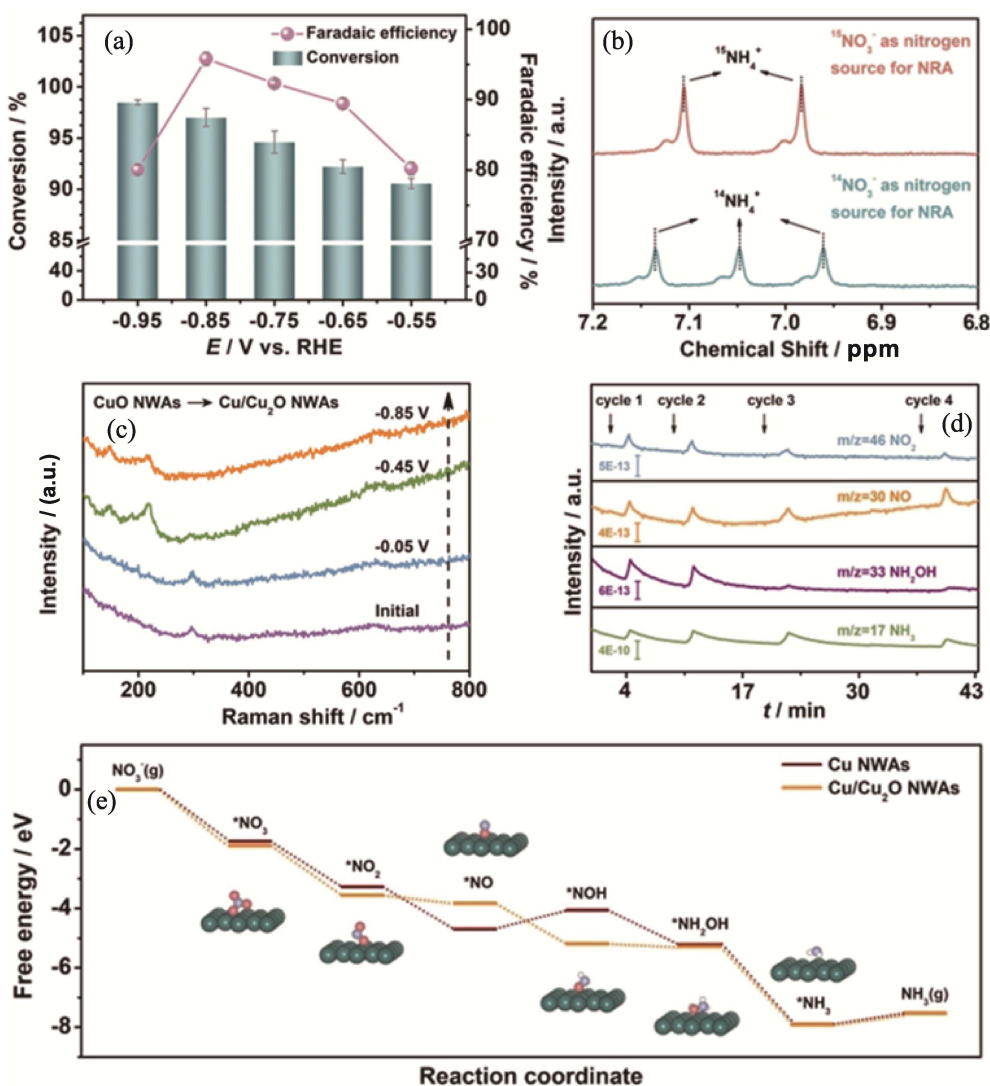
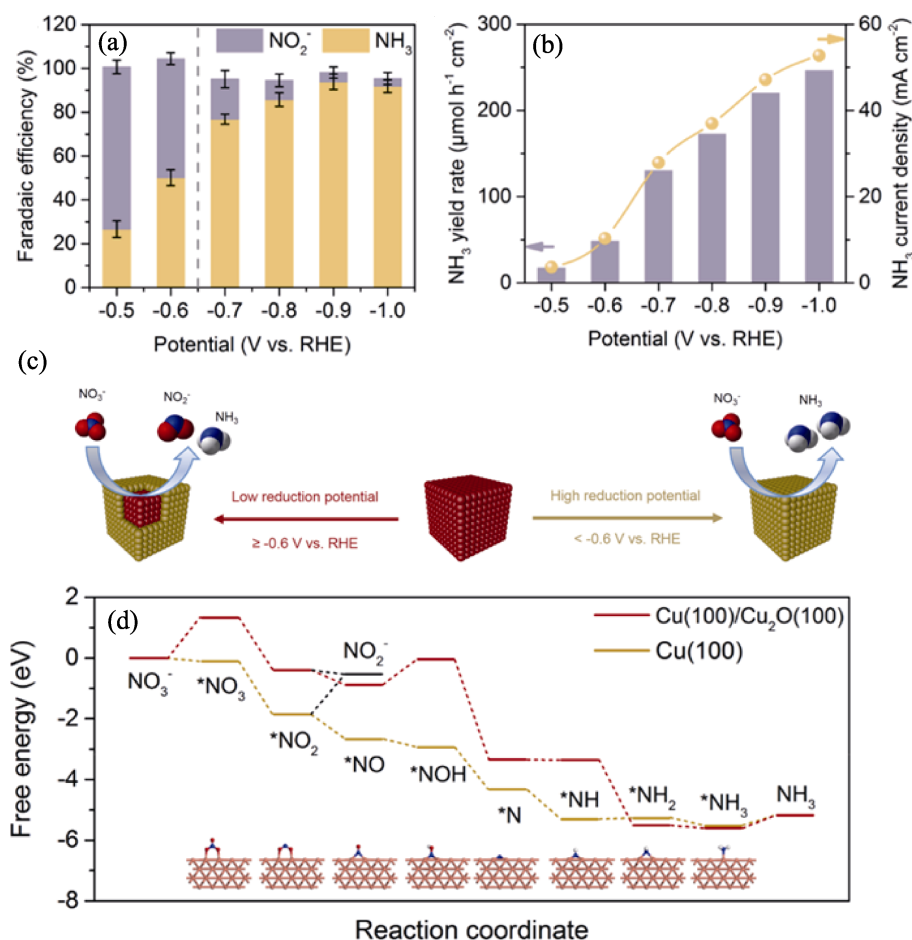


图3 Cu/Cu₂O NWAs 的催化性能^[63]

Fig. 3 Catalytic performance of Cu/Cu₂O NWAs^[63]

(a) Nitrate conversion efficiency and FE at different voltages; (b) Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of nitrogen sources; (c) Raman spectra; (d) *In-situ* mass spectrometry spectra; (e) Free energy image

图 4 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 的催化性能表征^[51]Fig. 4 Characterization of catalytic performance of $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ^[51]

(a) FE of NH_3 and NO_2^- at different potentials; (b) Corresponding NH_3 generation rates and bias current densities at different potentials; (c) Potential-induced electrocatalytic reconstruction of Cu_2O cube; (d) Free energy diagram

于其对 NO_3^- 的增强吸附和电位测定步骤($^*\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3$)中较低的反应势垒。重构 CuO 有利于高选择性生成 NH_3 , 而 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 界面有利于生成 NO_2^- (图 4(d))。

综上所述, 在电还原过程中, Cu 基金属氧化物表面可能发生重构, 高价态的 Cu^{2+} 会在电压的影响下转换为更加稳定的 Cu^+ , 这有助于形成更具活性的结构, 进一步提高催化活性。在材料设计之初对高价态的 Cu^{2+} 进行预还原, 使其具有更多的活性位点。或者通过形貌调控、材料复合等策略调节 Cu 的 d 轨道电子分布, 增强 Cu 与反应物之间的吸附作用, 促进其对 NO_3^- 的有效吸附和活化, 以及中间体的生成, 防止 Cu 在反应中被进一步还原, 使其保持长期高效的稳定性。同时利用合适的阳极氧化反应与 eNitRR 协同催化, 在降低能耗的同时提升催化性能, 提高能源的利用率。

2.2 Fe 基氧化物催化材料

Fe 基氧化物主要包括立方晶系的黄铁矿(FeO)、磁铁矿(Fe_3O_4), 以及具有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (密排六方) 和

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (立方晶系) 两种晶型的赤铁矿(Fe_2O_3)。在氧化物中, Fe 通常以 +2 和 +3 价态存在。 Fe^{2+} 的 $3d$ 轨道有 6 个电子, 可表现为高自旋状态或低自旋状态。而 Fe^{3+} 的 $3d$ 轨道有 5 个电子, 形成半满的 d 轨道配置, 所有电子均未配对, 这种电子排布赋予 Fe^{3+} 比 Fe^{2+} 更强的磁性, 有助于注入带负电的离子 LUMO 电荷。

在电催化硝酸盐还原过程中, Fe 在 +2 和 +3 价态之间的转换可以增强材料在电催化中的电子传输能力。然而, 长期运行可能会使 Fe 基氧化物发生表面重构, 引起结构的变化或破坏, 降低催化活性。研究发现, Fe 基氧化物催化材料可以通过形貌调控和金属元素(如 Cu 、 Co 等)掺杂来优化电子结构, 提高电催化性能, 并增强催化材料的稳定性。

Li 等^[47]报道了一种在碳布上原位生长 Fe_2O_3 纳米棒阵列的方法, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ NRs/CC}$ 在 $-0.90 \text{ V (vs. RHE)}$ 下表现出 $328.17 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的氨产率, 并且氨产率在 5.00 h 内没有明显衰减。材料在工况电位下会

发生 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的转化, NO_3^- 夺取 Fe^{2+} 附近的电子, 在生成含氮物种的同时促使 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的转化, 实现 Fe 价态的循环。Zhang 等^[64]提出了一种金属有机框架(MOF)衍生的钴掺杂 $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$ 催化材料, 钴掺杂调控了 Fe 的 d 波段中心, 使其氨选择性达到 $(99.00 \pm 0.10)\%$, 极大地提高了硝酸盐去除效率, 且稳定性超过 32.00 h。 Fe_2O_3 纳米棒阵列在相同电压下的产氨活性优于 $\text{Co-Fe@Fe}_2\text{O}_3$, 但 $\text{Co-Fe@Fe}_2\text{O}_3$ 的长时间氨选择性接近 100%, 明显优于 Fe_2O_3 纳米棒阵列。

Fan 等^[48]报道了一种在不锈钢上经退火处理原位生长的 Fe_3O_4 颗粒, 在电化学测试中发现, 随着电压升高和 NH_3 部分电流密度提升, 副产物 NO_2^- 和 H_2 部分电流密度并没有明显增加(图 5(a)), 表现出高效的电化学催化 NO_3^- 还原制氨性能: 法拉第效率为 91.50%, 氨产率为 $596.76 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$

(图 5(b))。此外, 它在 12.00 h 运行时间内可以保持稳定的法拉第效率, 展现出强大的耐用性和电化学稳定性(图 5(c))。理论计算表明, Fe_3O_4 颗粒的高催化性能来源于有利的热力学反应途径和决速步骤所需的低能量(图 5(d))。

Wang 等^[49]采用 Cu 元素对 Fe_3O_4 进行掺杂, 提高了电催化硝酸盐还原 NH_3 的活性(法拉第效率接近 100%, 氨产率为 $10.56 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ (图 6(a))。其中, $\text{Cu-Fe}_3\text{O}_4$ -5 的氨产率比原始 Fe_3O_4 增加了约 50.00%(图 6(b))。理论计算发现, Cu 掺杂的 Fe_3O_4 表面更容易吸附和激活 NO_3^- , 以便进一步还原。同时掺杂 Cu 增强了中间体 $^*\text{NO}$ 、 $^*\text{NHO}$ 和 $^*\text{NHOH}$ 的吸附, 从而显著降低了反应的能垒(图 6(c))。

综上所述, Fe 基金属氧化物在 eNitRR 中主要通过高活性的 Fe^{2+} 向 NO_3^- 电子转移而进行还原反应, 但 Fe^{2+} 不稳定, 利用电催化过程中 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的

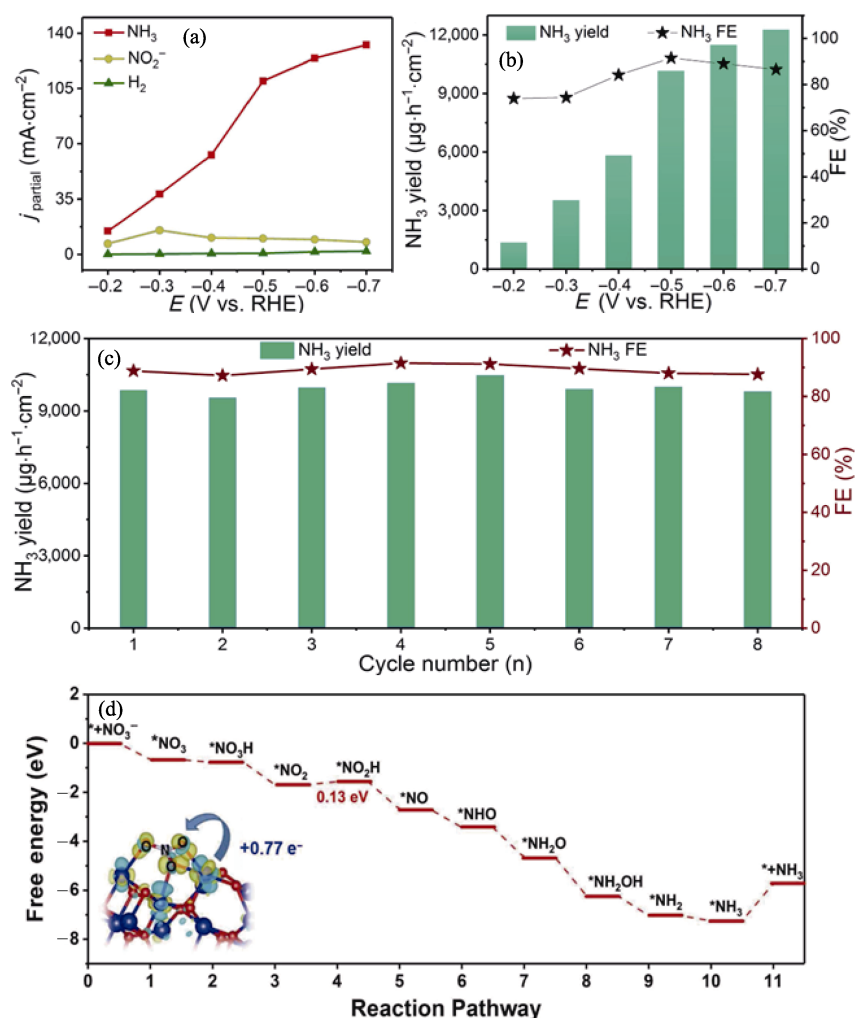


图5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SS}$ 的催化性能表征^[48]

Fig. 5 Characterization of catalytic performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SS}$ ^[48]
 (a) Current density of different product fractions; (b) Ammonia-producing activity of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SS}$;
 (c) Cyclic test of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SS}$ at -0.50 V; (d) Free energy diagram

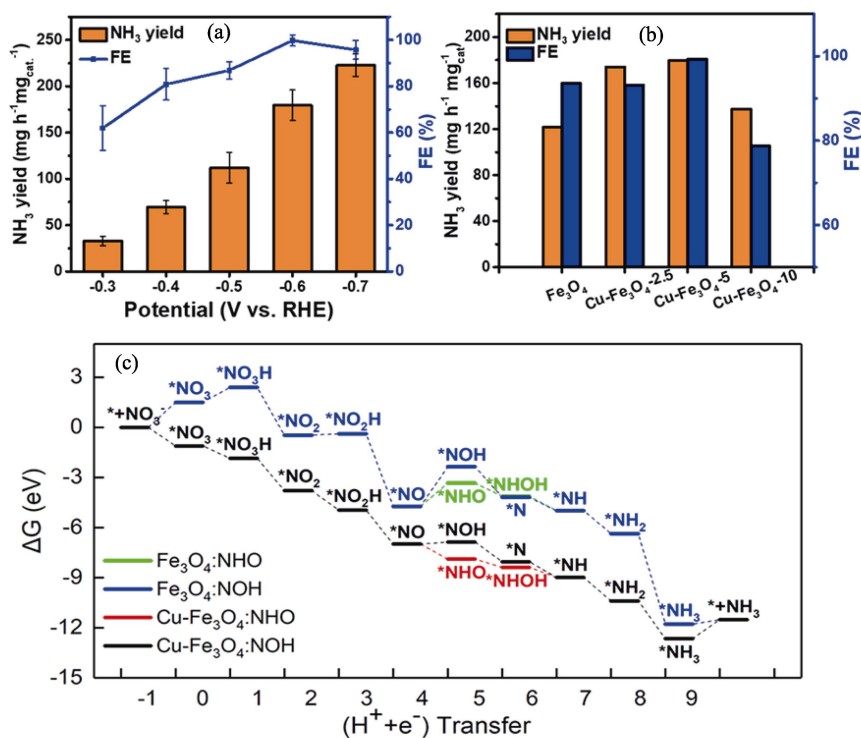
图 6 $\text{Cu-Fe}_3\text{O}_4$ 的催化性能表征^[49]

Fig. 6 Characterization of catalytic performance of $\text{Cu-Fe}_3\text{O}_4$ ^[49]
 (a) NH_3 yield and FE of $\text{Cu-Fe}_3\text{O}_4$; (b) Comparison of ammonia yields of different catalytic materials; (c) Free energy diagram

持续转换能够维持其活性位点的数量, 通过价态循环增强材料在电催化中的电子传输能力, 促进中间体的形成与转化。Fe 基氧化物在长期运行中产生的表面重构会降低材料的稳定性, 引起催化活性及选择性的下降。通过调控 Fe 基氧化物的形貌, 利用金属元素掺杂等策略, 可以进一步优化 Fe 基氧化物的表面结构, 提升活性及稳定性的同时保持氨的高选择性。

2.3 Ti 基氧化物催化材料

Ti 基氧化物中 TiO_2 应用最为广泛, 包括四方晶系结构的金红石、锐钛矿和正交晶系结构的板钛矿。 TiO_2 的价带和导带主要分别由氧原子的 2p 轨道和钛原子的 3d 轨道构成。Ti 的价电子都参与了与 O 的键合, 3d 轨道上没有电子, 因此 TiO_2 具有较宽的能带隙, 带隙大小一般在 3.00~3.20 eV 之间。 TiO_2 中钛原子的中空 3d 轨道提供了一条方便的电子传输通道, 可以作为电子接受体和传输介质, 在电极和反应物之间实现有效的电子传递^[65-66]。

在电催化硝酸盐还原中, TiO_2 具有良好的化学稳定性和耐腐蚀性, 能够在反应中保持结构和催化特性。 TiO_2 的电子结构和表面性质使其表面活性位点数量比其他金属氧化物更少, 较大的带隙使其导电性较差, 因此 TiO_2 面临电催化效率和活性相对较

低等问题。研究发现, 通过在 TiO_2 上构造氧空位或负载金属助催化材料(Pd、Cu 和 Pt 等)来调控晶格氧, 增大电子密度, 增加活性位点数量, 可以提高其催化活性^[67-68]。

Jia 等^[40]报道了一种富氧空位 TiO_2 , 在最佳电势下, 法拉第效率和选择性分别达到 85.00% 和 87.10%(图 7(a))。此外, 经过 8 次循环试验, TiO_{2-x} 被证明是优秀的催化材料(图 7(b))。差分电化学质谱说明 NO 是硝酸盐还原反应的中间产物之一(图 7(c))。对富氧空位 TiO_2 与原材料进行理论计算, 结果表明硝酸盐中的氧原子会填补 TiO_{2-x} 的氧空位, 从而削弱 N-O 键, 而更多的氧空位可以通过调节中间体与催化材料之间的相互作用来提高氨的选择性(图 7(d, e))。

Wu 等^[43]将 PdCu 纳米颗粒(PdCu NPs)加载到有缺陷的 TiO_2 上, 来调节选择性 NH_3 合成的局域电子密度。引入的 PdCu NPs 显著提高了 NH_3 的产率 (112.00~322.70 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和选择性 (34.60%~80.10%), 并且在 48.00 h 内保持高电流密度(图 8(a, b))。通过密度泛函理论(DFT)计算发现, 引入 PdCu NPs 促进了电子从催化材料到 *NO_3 的转移, 并且注入额外电子到 Ti-O 键轨道(图 8(c, d))。同时引入 PdCu NPs 增加了 Ti3d 的 d 能带中心(图 8(e))。研究表明, PdCu NPs 向 Ti^{3+} 的电子转移, 增强了

Ti-O 键,促进了 NO_3^- 吸附(图 8(f))。这种局域电子密度的控制方法为使用电化学过程生产氨的金属缺陷载体催化材料提供了合理的设计策略。

Fan 等^[69]通过在 TiO_2 纳米带阵列上锚定 Co 纳米粒子,构建了具有 Schottky 接触的异质结构,从而在中性溶液中获得高达 96.70% 的法拉第效率和 $800.00 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的氨产率,并展现出卓越的稳定性。Zhao 等^[70]制备的 CoS_2 纳米粒子装饰的 TiO_2 纳米带阵列表现出优异的电催化性能,在 -0.70 V (vs. RHE) 电压下实现了高达 $538.21 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的氨产率和 92.80% 的法拉第效率。He 等^[71]通过构建 Fe_3O_4 纳米粒子装饰的 TiO_2 纳米带阵列结构,实现了 $729.00 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的氨产率和 88.40% 的法拉第效率。

综上所述, Ti 基氧化物具有良好的化学稳定性和耐腐蚀性,能够在反应中保持结构与催化特性。常见的 Ti 基氧化物如 TiO_2 的中空 3d 轨道虽然能够提供电子传输通道,但半导体的固有性质使其导电

性能不佳。通过构造氧空位或负载金属助催化材料来调节晶格氧的电子密度,可以改善电子从催化材料到反应中间体的转移路径,增加活性位点数量,显著提升 eNitRR 的催化活性。提升选择性的有效方法包括构建特定的纳米阵列异质结构,改变电催化材料的组成和结构,促进 NO_3^- 的吸附和加速反应决速步骤,从而确保 NO_3^- 到 NH_3 的选择性转化。

2.4 其他金属基氧化物催化材料

除上述氧化物外, MnO_2 、 Co_3O_4 、 NiO 和 RuO_2 等在电催化硝酸盐还原合成氨中也显示出优异的性能。 MnO_2 存在不同的晶体结构使其具有多样的电子结构和 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 等多种氧化态,可以有效促进氮氧化物的还原反应^[72]。同时其表面易于调控,通过优化其表面结构可以提高催化效率^[73]。Xu 等^[57]设计并构建了支撑在泡沫铜基板的分层 $\text{CuO}@\text{MnO}_2$ 核-壳纳米阵列,具有分层核-壳结构的 $\text{CuO}@\text{MnO}_2/\text{CF}$ 复合材料具有更快的电子迁移和离子扩散速率,丰富的活性位点,高比表面积和内置电场

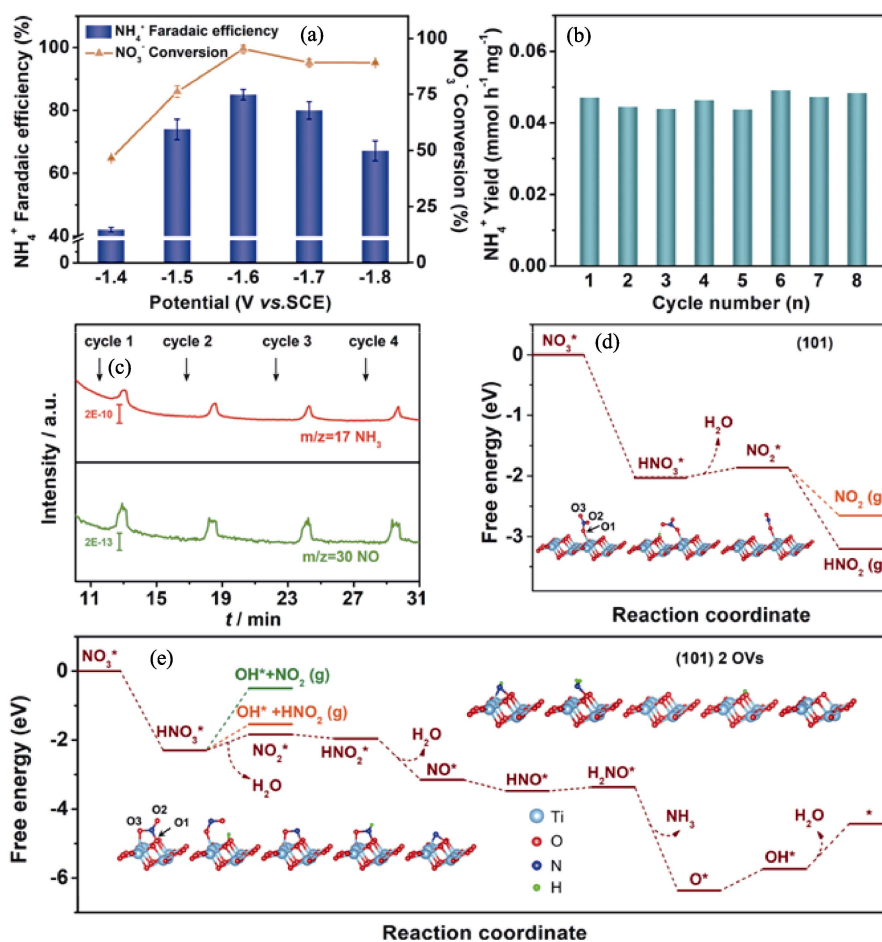


图7 TiO_{2-x} 的催化性能表征^[40]

Fig. 7 Characterization of catalytic performance of TiO_{2-x} ^[40]

(a) NO_3^- conversion rates and NH_3 FE of TiO_{2-x} ; (b) TiO_{2-x} ammonia production cycle test;
 (c) Differential electrocatalytic mass spectra; (d, e) Free energy diagrams of (d) TiO_2 and (e) TiO_{2-x}

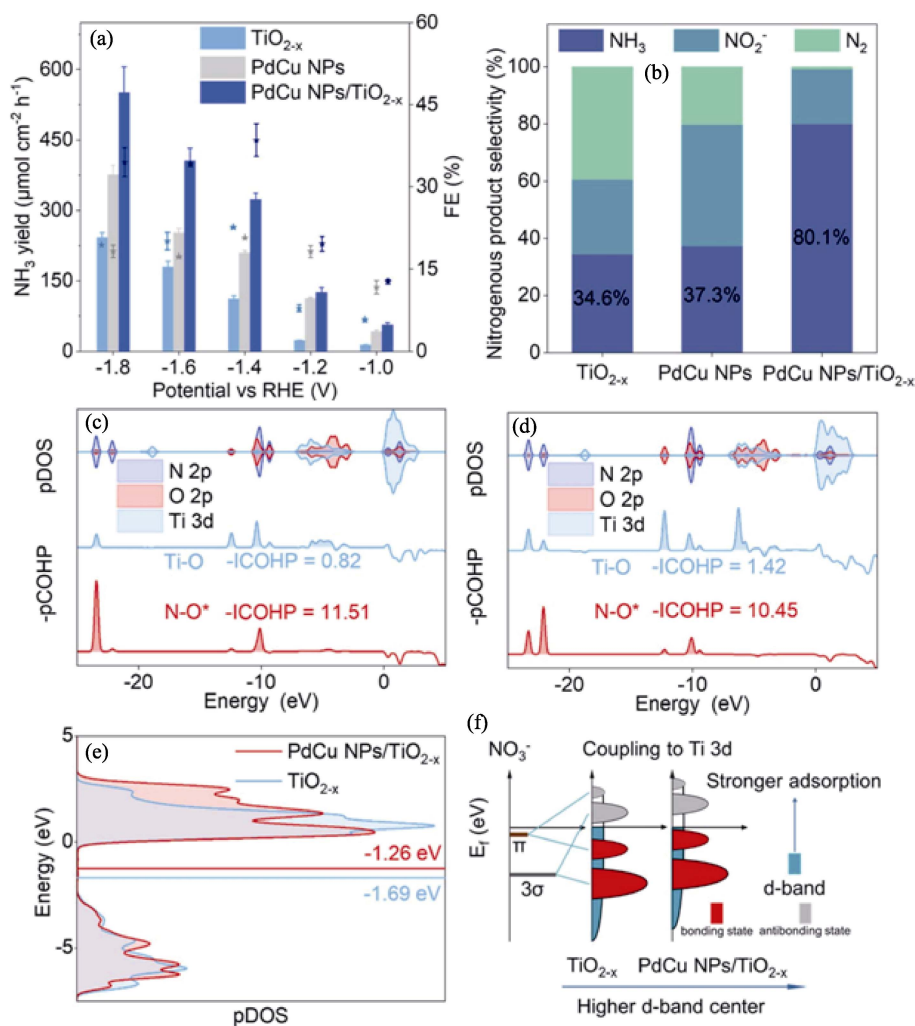


图 8 PdCu NPs/TiO_{2-x} 的催化性能表征^[43]

Fig. 8 Characterization of catalytic performance of PdCu NPs/TiO_{2-x}^[43]

(a) Ammonia production activity and FE of different materials; (b) Product selectivity of different materials;

(c, d) Partial crystal orbital layouts of (c) TiO_{2-x} and (d) PdCu NPs/TiO_{2-x}; (e) Density of states diagram;

(f) Schematic diagram of catalytic kinetics of the d band center

效应等优势。构建的 CuO@MnO₂/CF 在最佳条件下表现出 99.38% 的硝酸盐转化率、96.67% 的氨选择性和 94.92% 的氨法拉第效率。

Co₃O₄ 具有高比表面积和多孔结构, 可以提高反应物接触效率并增加活性位点^[74]。它含有 Co²⁺ 和 Co³⁺ 两种氧化态^[75], 电子在 Co²⁺ 和 Co³⁺ 之间转移能够产生新的活性位点, 促进氮氧化物吸附和活化。此外, Co₃O₄ 在电化学反应中展现出良好的稳定性和耐腐蚀性, 有利于延长材料的使用寿命^[76]。Lu 等^[77] 构建了卵黄壳 Co₃O₄ 球体, 并通过 H₂ 还原获得了富氧 Co₃O₄ 和 CoO 的复合氧化物, 其卵黄壳结构增加了活性位点, Co²⁺ 增强了固有活性, 这些结构降低了反应的过电位。在 -0.05 V (vs. RHE) 电压下, NH₃ 的最大产率达到 426.47 μmol·h⁻¹·mg⁻¹, 法拉第效率接近 100%。通过拉曼光谱图和密度泛函理论计算发现, 高比例 Co²⁺/Co³⁺ 使 Co 基复合氧化物具有优

异的活性和选择性。

NiO 中 Ni²⁺ 和 O²⁻ 之间的强相互作用可以有效促进氮的活化和还原, 对于合成氨这一高能量阈值反应尤为重要^[78]。其次, NiO 中 Ni²⁺ 部分未填满的 d 轨道有利于电子转移, 使得 NiO 在长期电催化过程中可以保持较高的催化活性和稳定性^[79-80]。Zhu 等^[81] 报道了一种由 Cu 和 NiO 组成, 通过共电沉积制备的 NiCu 双金属纳米复合材料, 该材料在 -0.30 V (vs. RHE) 低电位下获得 400.00 mA·cm⁻² 的电流密度和 97.00% 的法拉第效率, 最大氨产率达到 26.47 mmol·h⁻¹·cm⁻²。这种高活性来源于 NiO 和 Cu 之间的协同作用, 该协同作用避免了 NO₂⁻ 的富集, 可以实现硝酸盐还原合成氨的级联过程, 同时抑制电催化硝酸盐还原合成氨不同路径的副产物和电催化析氢反应 (HER) 中 H₂ 的生成。

RuO₂ 具有良好的电导率, 能够有效传递电子,

促进反应中电子的转移,并且能够在较低电位下促进硝酸还原反应,从而提高反应速率和效率。同时RuO₂的合成方法多样且可控,可以通过调控合成条件和方法来调节催化剂的形貌、结构和性能,从而满足不同反应条件下eNitRR的需求。Wang等^[82]报道了一种结晶度可调控的碳负载RuO₂纳米片,其中非晶态的RuO₂催化剂在低电位(−0.35 V(vs. RHE))下表现出高达97.46%的法拉第效率及高达96.42%的选择性,远优于晶态RuO₂催化剂。这种具有丰富氧空位的无序结构可以有效调节RuO₂的d带中心和氢亲合力,从而降低电位决定步骤的能量。

综上所述,稳定的金属氧化物材料在电催化硝酸盐还原合成NH₃中具有巨大的应用前景,可以通过形貌调控、表面重构、氧空位构造、元素掺杂和金属负载等策略调控金属氧化物,从而实现高效率与高选择性的电催化硝酸盐还原合成NH₃。

3 总结与展望

近年来,金属氧化物电催化硝酸盐还原合成NH₃取得了一定的进展,但仍然存在许多问题亟待解决。例如,由于金属氧化物固有的半导体性质使其界面电荷转移受阻,电荷迁移速率仍较低;在长时间的电催化反应过程中,金属氧化物由于化学腐蚀仍存在稳定性差的问题;电催化硝酸盐还原合成NH₃反应路径复杂,反应中间体多,反应机理尚不明晰。

1)针对金属氧化物表面电荷转移速率低的问题,需要寻求更有效的金属氧化物优化策略。例如通过改变形貌、表面重构、元素掺杂和金属助催化材料负载等来减小界面电阻,提高电荷的迁移速率。

2)针对电催化反应中金属氧化物长期稳定性差的问题,需要采取一些措施。例如构造核壳结构或通过表面保护技术对金属氧化物进行保护,从而延长金属氧化物催化材料的使用寿命。

3)针对电催化硝酸盐还原合成NH₃反应中间体多,反应路径复杂等问题,需要发展更多、更先进的原位表征技术。例如利用高分辨率原位漫反射红外光谱等捕获反应中间体,记录反应过程;通过理论计算模拟反应路径,计算不同中间体的能量、电子结构和振动频率,验证实验观察到的中间体是否符合理论预测,从而全面监测和理解电催化反应过程。

4)针对电催化硝酸盐还原合成NH₃反应效率低和选择性差的问题,还可以通过优化反应器与反应系统来提高。例如,优化电极材料和反应器的结构,

提高反应传输效率;通过精确控制温压、筛选电解质和调节溶液的pH,研究催化材料在不同介质下的反应行为,提升能源效率。

5)针对高效率、高选择性与高稳定性的电催化材料的设计发展机器学习。通过机器学习分析大量的实验数据,找出影响反应效率的关键因素,快速筛选和设计新型催化材料。利用机器学习评估不同生产策略的环境影响,推动催化反应向更可持续的生产方式转变。

参考文献:

- [1] FU X, ZHANG J, KANG Y. Recent advances and challenges of electrochemical ammonia synthesis. *Chem Catalysis*, 2022, **2**(10): 2590.
- [2] QING G, GHAZFAR R, JACKOWSKI S T, *et al.* Recent advances and challenges of electrocatalytic N₂ reduction to ammonia. *Chemical Reviews*, 2020, **120**(12): 5437.
- [3] BRUCH Q J, CONNOR G P, MCMILLION N D, *et al.* Considering electrocatalytic ammonia synthesis via bimetallic dinitrogen cleavage. *ACS Catalysis*, 2020, **10**(19): 10826.
- [4] MACFARLANE D R, CHEREPANOV P V, CHOI J, *et al.* A roadmap to the ammonia economy. *Joule*, 2020, **4**(6): 1186.
- [5] JIANG L, FU X. An ammonia-hydrogen energy roadmap for carbon neutrality: opportunity and challenges in China. *Engineering*, 2021, **7**(12): 1688.
- [6] ZHENG J, JIANG L, LYU Y, *et al.* Green synthesis of nitrogen-to-ammonia fixation: past, present, and future. *Energy & Environmental Materials*, 2022, **5**(2): 452.
- [7] OUYANG L, LIANG J, LUO Y, *et al.* Recent advances in electrocatalytic ammonia synthesis. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, **50**: 6.
- [8] CHEN W, XU Y, LIU J, *et al.* Recent developments in Ti-based nanocatalysts for electrochemical nitrate-to-ammonia conversion. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, **10**(17): 4901.
- [9] CHEN W, YANG X, CHEN Z, *et al.* Emerging applications, developments, prospects, and challenges of electrochemical nitrate-to-ammonia conversion. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(29): 2300512.
- [10] FU X, PEDERSEN J B, ZHOU Y, *et al.* Continuous-flow electrosynthesis of ammonia by nitrogen reduction and hydrogen oxidation. *Science*, 2023, **379**(6633): 707.
- [11] SONG W, YUE L, FAN X, *et al.* Recent progress and strategies on the design of catalysts for electrochemical ammonia synthesis from nitrate reduction. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, **10**(12): 3489.
- [12] GUO H, YANG P, YANG Y, *et al.* Vacancy-mediated control of local electronic structure for high-efficiency electrocatalytic conversion of N₂ to NH₃. *Small*, 2023, **20**(17): 2309007.
- [13] REICHLER S, FELDERHOFF M, SCHÜTH F. Mechanocatalytic room-temperature synthesis of ammonia from its elements down to atmospheric pressure. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(50): 26385.
- [14] ZOU X, XIE J, WANG C, *et al.* Electrochemical nitrate reduction to produce ammonia integrated into wastewater treatment: investigations and challenges. *Chinese Chemical Letters*, 2023, **34**(6): 107908.
- [15] CHEN G F, YUAN Y, JIANG H, *et al.* Electrochemical reduction of nitrate to ammonia via direct eight-electron transfer using a copper-molecular solid catalyst. *Nature Energy*, 2020, **5**(8): 605.
- [16] HE J Z, HU H W, ZHANG L M. Current insights into the

- autotrophic thaumarchaeal ammonia oxidation in acidic soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 2012, **55**: 146.
- [17] XU H, MA Y, CHEN J, *et al.* Electrocatalytic reduction of nitrate a step towards a sustainable nitrogen cycle. *Chemical Society Reviews*, 2022, **51**(7): 2710.
- [18] GAO W, XIE K, XIE J, *et al.* Alloying of Cu with Ru enabling the relay catalysis for reduction of nitrate to ammonia. *Advanced Materials*, 2023, **35**(19): 2202952.
- [19] WU Z Y, KARAMAD M, YONG X, *et al.* Electrochemical ammonia synthesis via nitrate reduction on Fe single atom catalyst. *Nature Communications*, 2021, **12**: 2870.
- [20] ZHENG W, ZHU L, YAN Z, *et al.* Self-activated Ni cathode for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia: from fundamentals to scale-up for treatment of industrial wastewater. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(19): 13231.
- [21] ZHANG X, WANG Y, LIU C, *et al.* Recent advances in non-noble metal electrocatalysts for nitrate reduction. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **403**: 126269.
- [22] DU H, LUO H, JIANG M, *et al.* A review of activating lattice oxygen of metal oxides for catalytic reactions: reaction mechanisms, modulation strategies of activity and their practical applications. *Applied Catalysis A: General*, 2023, **664**: 119348.
- [23] LING T, ZHANG T, GE B, *et al.* Well-dispersed nickel- and zinc-tailored electronic structure of a transition metal oxide for highly active alkaline hydrogen evolution reaction. *Advanced Materials*, 2019, **31**(16): 1807771.
- [24] XU Y, YANG H, CHANG X, *et al.* Introduction to electrocatalytic kinetics. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2023, **39**(4): 2210025.
- [25] TANG M, TONG Q, LI Y, *et al.* Effective and selective electrocatalytic nitrate reduction to ammonia on urchin-like and defect-enriched titanium oxide microparticles. *Chinese Chemical Letters*, 2023, **34**(12): 108410.
- [26] HAN S, LI H, LI T, *et al.* Ultralow overpotential nitrate reduction to ammonia via a three-step relay mechanism. *Nature Catalysis*, 2023, **6**(5): 402.
- [27] LIAO P, KANG J, XIANG R, *et al.* Electrocatalytic systems for NO_x valorization in organonitrogen synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(3): e202311752.
- [28] YIN H, CHEN Z, XIONG S, *et al.* Alloying effect-induced electron polarization drives nitrate electroreduction to ammonia. *Chem Catalysis*, 2021, **1**(5): 1088.
- [29] DU X, HUANG J, ZHANG J, *et al.* Modulating electronic structures of inorganic nanomaterials for efficient electrocatalytic water splitting. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(14): 4484.
- [30] ZHANG Z, FENG C, WANG D, *et al.* Selectively anchoring single atoms on specific sites of supports for improved oxygen evolution. *Nature Communications*, 2022, **13**: 2473.
- [31] FENG C, ZHANG Z, WANG D, *et al.* Tuning the electronic and steric interaction at the atomic interface for enhanced oxygen evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144**(21): 9271.
- [32] ZHANG Y, ZHENG H, ZHOU K, *et al.* Conjugated coordination polymer as a new platform for efficient and selective electroreduction of nitrate into ammonia. *Advanced Materials*, 2023, **35**(10): 2209855.
- [33] REN J T, CHEN L, WANG H Y, *et al.* Water electrolysis for hydrogen production: from hybrid systems to self-powered/catalyzed devices. *Energy & Environmental Science*, 2024, **17**(1): 49.
- [34] OGAWA N, IKEDA S. On the electrochemical reduction of nitrate ion in the presence of various metal ions. *Analytical Sciences*, 1991, **7**: 1681.
- [35] BOESE S W, ARCHER V S. Electrochemical reduction of nitrate in the presence of ytterbium(III). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1982, **138**(2): 273.
- [36] YU J, YONG X, CAO A, *et al.* Bi-layer single atom catalysts boosted nitrate-to-ammonia electroreduction with high activity and selectivity. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, **40**(6): 2307015.
- [37] JING Q, MEI Z, SHENG X, *et al.* 3d orbital electron engineering in oxygen electrocatalyst for zinc-air batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **462**: 142321.
- [38] CHEN H, WU Q, WANG Y, *et al.* d-sp orbital hybridization: a strategy for activity improvement of transition metal catalysts. *Chemical Communications*, 2022, **58**(56): 7730.
- [39] MOLTVED K A, KEPP K P. The chemical bond between transition metals and oxygen: electronegativity, d-orbital effects, and oxophilicity as descriptors of metal-oxygen interactions. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**(30): 18432.
- [40] JIA R, WANG Y, WANG C, *et al.* Boosting selective nitrate electroreduction to ammonium by constructing oxygen vacancies in TiO₂. *ACS Catalysis*, 2020, **10**(6): 3533.
- [41] QIU W, XIE M, WANG P, *et al.* Size-defined Ru nanoclusters supported by TiO₂ nanotubes enable low-concentration nitrate electroreduction to ammonia with suppressed hydrogen evolution. *Small*, 2023, **19**(30): 2300437.
- [42] GUO Y, ZHANG R, ZHANG S, *et al.* Pd doping-weakened intermediate adsorption to promote electrocatalytic nitrate reduction on TiO₂ nanoarrays for ammonia production and energy supply with zinc-nitrate batteries. *Energy & Environmental Science*, 2021, **14**(7): 3938.
- [43] WU H, GUO H, ZHANG F, *et al.* Enhanced localized electron density from PdCu nanoparticle loading on a defective TiO₂ support for selective nitrate electroreduction to ammonia. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11**(41): 22466.
- [44] ZHAO D, MA C, LI J, *et al.* Direct eight-electron NO₃⁻ to NH₃ conversion: using a Co-doped TiO₂ nanoribbon array as a high-efficiency electrocatalyst. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, **9**(24): 6412.
- [45] DU H, GUO H, WANG K, *et al.* Durable electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia over defective pseudobrookite Fe₂TiO₅ nanofibers with abundant oxygen vacancies. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62**(5): e202215782.
- [46] DONG S, NIU A, WANG K, *et al.* Modulation of oxygen vacancy and zero-valent zinc in ZnCr₂O₄ nanofibers by enriching zinc for efficient nitrate reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **333**: 122772.
- [47] LI T, TANG C, GUO H, *et al.* In situ growth of Fe₂O₃ nanorod arrays on carbon cloth with rapid charge transfer for efficient nitrate electroreduction to ammonia. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(44): 49765.
- [48] FAN X, XIE L, LIANG J, *et al.* In situ grown Fe₃O₄ particle on stainless steel: a highly efficient electrocatalyst for nitrate reduction to ammonia. *Nano Research*, 2022, **15**(4): 3050.
- [49] WANG J, WANG Y, CAI C, *et al.* Cu-doped iron oxide for the efficient electrocatalytic nitrate reduction reaction. *Nano Letters*, 2023, **23**(5): 1897.
- [50] WANG Y, LIU C, ZHANG B, *et al.* Self-template synthesis of hierarchically structured Co₃O₄@NiO bifunctional electrodes for selective nitrate reduction and tetrahydroisoquinolines semidehydrogenation. *Science China Materials*, 2020, **63**(12): 2530.
- [51] ZHOU N, WANG Z, ZHANG N, *et al.* Potential-induced synthesis and structural identification of oxide-derived Cu electrocatalysts for selective nitrate reduction to ammonia. *ACS Catalysis*, 2023, **13**(11): 7529.
- [52] XIAO L, DAI W, MOU S, *et al.* Coupling electrocatalytic cathodic nitrate reduction with anodic formaldehyde oxidation at ultra-low potential over Cu₂O. *Energy & Environmental Science*, 2023, **16**(6): 2696.

- [53] KANI N C, NGUYEN N H L, MARKEL K, *et al.* Electrochemical reduction of nitrates on CoO nanoclusters-functionalized graphene with highest mass activity and nearly 100% selectivity to ammonia. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(17): 2204236.
- [54] CHEN W, CHEN Z, HUANG Z, *et al.* Modulating the valence electronic structure of Co_3O_4 to improve catalytic activity of electrochemical nitrate-to-ammonia conversion. *Science China Materials*, 2023, **66**(10): 3901.
- [55] NIU Z, FAN S, LI X, *et al.* Tailored electronic structure by sulfur filling oxygen vacancies boosts electrocatalytic nitrogen oxyanions reduction to ammonia. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **451**: 138890.
- [56] CUI Y, DONG A, ZHOU Y, *et al.* Interfacially engineered nanoporous Cu/MnO_x hybrids for highly efficient electrochemical ammonia synthesis via nitrate reduction. *Small*, 2023, **19**(17): 2207661.
- [57] XU Y, SHENG Y, WANG M, *et al.* Interface coupling induced built-in electric fields boost electrochemical nitrate reduction to ammonia over CuO@MnO₂ core-shell hierarchical nanoarrays. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(32): 16883.
- [58] CAO Y, GUO R, MA M, *et al.* Effects of electron density variation of active sites in CO₂ activation and photoreduction: a review. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, **40**(1): 2303029.
- [59] ZHANG Z, BIAN L, TIAN H, *et al.* Tailoring the surface and interface structures of copper-based catalysts for electrochemical reduction of CO₂ to ethylene and ethanol. *Small*, 2022, **18**(18): 2107450.
- [60] WANG Y, QIN Y, LI W, *et al.* Controllable NO release for catheter antibacteria from nitrite electroreduction over the Cu-MOF. *Transactions of Tianjin University*, 2023, **29**(4): 275.
- [61] POLO-GARZON F, BAO Z, ZHANG X, *et al.* Surface reconstructions of metal oxides and the consequences on catalytic chemistry. *ACS Catalysis*, 2019, **9**(6): 5692.
- [62] WANG C, LIU Z, LI C, *et al.* Progress on electrocatalytic reduction of nitrate on copper-based catalysts. *Chinese Science Bulletin*, 2021, **66**(34): 4411.
- [63] WANG Y, ZHOU W, JIA R, *et al.* Unveiling the activity origin of a copper-based electrocatalyst for selective nitrate reduction to ammonia. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(13): 5350.
- [64] ZHANG S, LI M, LI J, *et al.* High-ammonia selective metal-organic framework-derived Co-doped Fe/Fe₂O₃ catalysts for electrochemical nitrate reduction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, **119**(6): e2115504119.
- [65] WANG Z, WEN B, HAO Q, *et al.* Localized excitation of Ti³⁺ ions in the photoabsorption and photocatalytic activity of reduced rutile TiO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(28): 9146.
- [66] JIA X, LI J Y, DING S H, *et al.* Synergy effect of Pd nanoparticles and oxygen vacancies for enhancing TiO₂ photocatalytic CO₂ reduction. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(11): 1301.
- [67] WAN J, CHEN W, JIA C, *et al.* Defect effects on TiO₂ nanosheets: stabilizing single atomic site Au and promoting catalytic properties. *Advanced Materials*, 2018, **30**(11): 1705369.
- [68] FENG T, LI F, HU X, *et al.* Selective electroreduction of nitrate to ammonia via NbWO₆ perovskite nanosheets with oxygen vacancy. *Chinese Chemical Letters*, 2023, **34**(5): 107862.
- [69] FAN X, ZHAO D, DENG Z, *et al.* Constructing Co@TiO₂ nanoarray heterostructure with Schottky contact for selective electrocatalytic nitrate reduction to ammonia. *Small*, 2023, **19**(17): 2208036.
- [70] ZHAO X E, LI Z, GAO S, *et al.* CoS₂@TiO₂ nanoarray: a heterostructured electrocatalyst for high-efficiency nitrate reduction to ammonia. *Chemical Communications*, 2022, **58**(93): 12995.
- [71] HE X, LI J, LI R, *et al.* Ambient ammonia synthesis via nitrate electroreduction in neutral media on Fe₃O₄ nanoparticles-decorated TiO₂ nanoribbon array. *Inorganic Chemistry*, 2023, **62**(1): 25.
- [72] ZHAO Q, SONG A, DING S, *et al.* Preintercalation strategy in manganese oxides for electrochemical energy storage: review and prospects. *Advanced Materials*, 2020, **32**(50): 2002450.
- [73] WANG P, JIN Z, CHEN N, *et al.* Theoretical investigation of Mo doped α -MnO₂ electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(5): 541.
- [74] ZHANG X, WU D, LIU X, *et al.* Efficient electrocatalytic chlorine evolution under neutral seawater conditions enabled by highly dispersed Co₃O₄ catalysts on porous carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **330**: 122594.
- [75] WU J, WANG X, ZHENG W, *et al.* Identifying and interpreting geometric configuration-dependent activity of spinel catalysts for water reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144**(41): 19163.
- [76] HU Z, HAO L, QUAN F, *et al.* Recent developments of Co₃O₄-based materials as catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catalysis Science & Technology*, 2022, **12**(2): 436.
- [77] LU D, LIU T, HAN J, *et al.* Yolk-shell composite oxides with binuclear Co(II) sites toward low-overpotential nitrate reduction to ammonia. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **477**: 146896.
- [78] PARASHTKAR A, BOURGEOIS L, TATIPARTI S S V. Grain boundary segregation of nickel vacancies and space charge zone formation in NiO through interactions among Ni²⁺, O²⁻, and Ni³⁺. *Materials Letters*, 2023, **349**: 134743.
- [79] LI B, ZHANG Q, XIAO J, *et al.* Iron-doping enhanced basic nickel carbonate for moisture resistance and catalytic performance of ozone decomposition. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(1): 45.
- [80] ZHANG R, WANG Y, OU B, *et al.* α -Ni(OH)₂ surface hydroxyls synergize Ni³⁺ sites for catalytic formaldehyde oxidation. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(10): 1216.
- [81] ZHU H, TANG Y, WANG J J, *et al.* Accelerating electrosynthesis of ammonia from nitrates using coupled NiO/Cu nanocomposites. *Chemical Communications*, 2024, **60**(16): 2184.
- [82] WANG Y, LI H, ZHOU W, *et al.* Structurally disordered RuO₂ nanosheets with rich oxygen vacancies for enhanced nitrate electroreduction to ammonia. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61**(19): e202202604.