

# CuNi 双金属 MOFs 串联催化促进硝酸盐还原合成氨

王萌<sup>1,2</sup>, 曹磊磊<sup>1</sup>, 苟王燕<sup>1</sup>, 程娅伊<sup>1</sup>, 战琪<sup>1</sup>, 原孟磊<sup>2</sup>

(1. 西安航空学院 材料工程学院, 西安 710077; 2. 西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

**摘要:** 电催化硝酸盐还原反应( $\text{NO}_3\text{RR}$ )是一种生产氨和净化废水的绿色技术, 但是其反应过程会与析氢反应竞争, 并且造成亚硝酸盐中间体积累。设计和构筑具有不同催化特性的双活性位点可以提高反应活性, 进而通过串联催化策略( $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ )显著提升氨的生成速率与选择性。本研究以结构明确的金属有机框架(MOFs)为模板, 通过简单的水热法构筑了 CuNi 双金属 MOFs 串联催化体系。研究结果表明, Cu 活性位点可高效催化  $\text{NO}_3$  还原为  $\text{NO}_2$ , Ni 位点展现出优异的活性氢物种 $^*\text{H}$  供应能力及  $\text{NO}_2$  转化效率, 二者形成高效的串联催化机制, 实现了高达 90.1% 的氨合成法拉第效率和  $28.8 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$  的氨产率。经过多次循环测试后, 双金属 MOFs 催化剂的合成氨性能未出现衰减, 表现出优异的循环稳定性。本研究可为高性能串联催化剂的设计与优化提供新的见解。

**关键词:** 合成氨; 硝酸盐还原反应; 双金属; 金属有机框架; 串联催化

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)05-0628-09

## Tandem Catalysis of CuNi Bimetallic MOFs Boosting Nitrate Reduction for Ammonia Production

WANG Meng<sup>1,2</sup>, CAO Leilei<sup>1</sup>, GOU Wangyan<sup>1</sup>, CHENG Yayi<sup>1</sup>, ZHAN Qi<sup>1</sup>, YUAN Menglei<sup>2</sup>

(1. School of Materials Engineering, Xihang University, Xi'an 710077, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Electrocatalytic nitrate reduction reaction ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ), as a green technology for producing ammonia and purifying wastewater, faces challenges in terms of nitrite intermediate accumulation and competitive hydrogen evolution reactions. Tandem catalytic strategy ( $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ ) is expected to significantly improve the rate and selectivity of ammonia production. Therefore, designing and constructing dual active sites with different catalytic properties contributes to improving reaction activity. Herein, a CuNi bimetallic metal organic framework (MOF) tandem catalytic system using well-defined MOFs as templates was constructed through simple hydrothermal synthesis. The research results indicated that Cu active sites could efficiently catalyze the reduction of  $\text{NO}_3$  to  $\text{NO}_2$ , while Ni sites exhibited excellent active hydrogen species  $^*\text{H}$  supply capacity and  $\text{NO}_2$  conversion efficiency, forming an efficient tandem catalytic mechanism with Cu sites, and achieving a Faraday efficiency of up to 90.1% for ammonia

收稿日期: 2025-08-01; 收到修改稿日期: 2025-09-30; 网络出版日期: 2025-10-17

基金项目: 国家自然科学基金(22578364, 52302310); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2025JC-YBQN-150, 2025JC-YBMS-136); 陕西省教育厅专项科研计划项目(24JK0496)

National Natural Science Foundation of China (22578364, 52302310); Shaanxi Province Natural Science Basic Research Program (2025JC-YBQN-150, 2025JC-YBMS-136); Scientific Research Program of Shaanxi Provincial Department of Education (24JK0496)

作者简介: 王萌(1989-), 女, 博士. E-mail: m\_wang@xaau.edu.cn

WANG Meng (1989-), female, PhD. E-mail: m\_wang@xaau.edu.cn

通信作者: 原孟磊, 副教授. E-mail: mlyuan@nwpu.edu.cn

YUAN Menglei, associate professor. E-mail: mlyuan@nwpu.edu.cn

synthesis and an ammonia yield of  $28.8 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ . In addition, the bimetallic MOFs catalyst showed excellent cycling stability without any degradation in ammonia synthesis after multiple cycling tests. This work provides new insights for the design and optimization of high-performance tandem catalysts.

**Key words:** ammonia production; nitrate reduction reaction; bimetallic; metal organic framework; tandem catalysis

氨( $\text{NH}_3$ )作为基础化工原料及新兴能源介质,在农业与轻工领域应用广泛<sup>[1-3]</sup>。相较于化石燃料, $\text{NH}_3$ 在常温常压条件下易液化,燃烧过程零污染,被视为传统能源的理想替代品<sup>[4]</sup>。自然界植物固氮作用产生的氨难以满足人类需求<sup>[5]</sup>。当前工业合成氨主要采用 Haber-Bosch 工艺,通过化石燃料重整制取原料气,在高温高压及催化条件下将  $\text{N}_2$  与  $\text{H}_2$  直接转化<sup>[6]</sup>。该过程能耗高、反应条件苛刻,且伴随大量碳排放<sup>[7-8]</sup>。为落实“双碳”战略目标,我国《“十四五”现代能源体系规划》明确要求加速能源结构低碳转型。因此,发展绿色低碳合成氨技术符合国家战略导向,兼具理论与应用价值。目前,为实现温和条件下  $\text{NH}_3$  的可持续合成,研究者已开发生物固氮<sup>[9-10]</sup>、光催化<sup>[11-12]</sup>及电催化<sup>[13-14]</sup>等多种技术路径。其中,电催化合成氨技术因其显著优势成为近年研究热点。该方法可在温和条件下运行,并直接以水溶液为持续质子源,替代传统 Haber-Bosch 工艺所需的高纯氢原料气,显著降低制氢环节能耗<sup>[15-16]</sup>;同时反应装置灵活可控,可实现氨的高效原位合成与即时利用<sup>[17]</sup>。在电催化合成氨研究中, $\text{NO}_3\text{RR}$  合成氨技术因在实现“绿色氨”生产和废水净化方面的巨大潜力,正日益受到研究者的广泛重视<sup>[18]</sup>。相较于  $\text{N}_2$ ,硝酸根( $\text{NO}_3^-$ )离子在水溶液中的溶解度高达  $880 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,且  $\text{N}=\text{O}$  双键的解离能较低( $204 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。此外,与析氢反应(HER)竞争时, $\text{NO}_3\text{RR}$  的理论热力学电位更正<sup>[19]</sup>。得益于这些特性,电催化  $\text{NO}_3\text{RR}$  成为一种极具前景的合成氨路径,并有望替代传统高能耗 Haber-Bosch 工艺,实现氨的绿色大规模制备<sup>[20-21]</sup>。

然而, $\text{NO}_3\text{RR}$  涉及复杂的多步质子耦合电子转移过程,在还原路径中会生成多种含氮中间产物。其中,吸附态亚硝酸根( $^*\text{NO}_2$ )作为一种关键中间体,易从催化剂表面脱附进入电解液并形成亚硝酸根( $\text{NO}_2^-$ )离子,导致合成氨的选择性降低<sup>[22]</sup>。受微生物脱氮过程的启示,可将  $\text{NO}_3^-$  到  $\text{NH}_3$  的转化分解为串联的两步反应:首先是  $2\text{e}^-$  还原过程( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ ),随后是  $6\text{e}^-$  还原过程( $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$ )<sup>[23-24]</sup>。基于此,研究者提出了空间分离的串联催化机制,即在催化剂上构建两个相邻但功能各异的活性位点,一个位点主导  $2\text{e}^-$  还原,即  $\text{NO}_3^-$  的吸附和活化,而另一个位点则负责后续的  $6\text{e}^-$  还原,即质子化过程<sup>[25-28]</sup>。显然,这两步

串联反应对活性位点的催化特性提出了截然不同的要求。因此,深入理解不同活性相在催化过程中的行为特征对串联催化剂的高效筛选与构筑至关重要。

过渡金属 Cu 因其高度填充的 d 轨道能级与硝酸盐  $\pi^*$  反键轨道相近,能够有效促进  $\text{NO}_3^-$  到  $\text{NO}_2^-$  的快速转化,这一步骤常被视为  $\text{NO}_3\text{RR}$  的速率决定步骤<sup>[29]</sup>。鉴于 Cu 位点既能高效催化  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ ,又利于  $^*\text{NO}_2$  中间体脱附,Cu 基材料被广泛用作串联催化系统中执行初始  $2\text{e}^-$  步骤的理想活性位点,从而确保后续反应有充足的  $\text{NO}_2^-$  供应<sup>[30-31]</sup>。作为负责进一步  $6\text{e}^-$  还原的第二活性相,铁族金属(Fe、Co、Ni)因其独特的电子结构特性,常与 Cu 元素结合构建双金属催化体系。相较于单金属催化剂,此类双金属催化剂展现出卓越的  $\text{NO}_3\text{RR}$  性能,因而成为当前研究热点<sup>[32-35]</sup>。受此启发,本研究以结构明确的 MOFs 为模板,采用水热法合成了以 1,4-二(1H-吡啶-4-基)苯( $\text{H}_2\text{BDP}$ )为配体的镍基 MOFs 材料(Ni-BDP)。该材料具有稳定的金属-吡啶氮配位键和立方烷型金属簇结构,其在碱性条件下对  $\text{OH}^-$  侵蚀表现出良好的稳定性<sup>[36]</sup>。接着,进一步研究了 Cu 掺杂对 MOFs 材料的微观形貌、晶体结构及电催化  $\text{NO}_3\text{RR}$  合成氨性能的影响。本研究揭示了 Ni 与 Cu 在  $\text{NO}_3^-$  到  $\text{NH}_3$  转化过程中所发挥的串联催化机制,为合成氨催化剂的设计与性能优化提供了新思路。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

实验所用试剂见补充材料 S1。将 300 mg 四水合乙酸镍和 50 mg 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)均匀分散在 8 mL 去离子水中,得到溶液 A。将 200 mg 1,4-二(1H-吡啶-4-基)苯( $\text{H}_2\text{BDP}$ )均匀分散在 40 mL  $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)中,得到溶液 B。将溶液 A 逐滴加入溶液 B,持续搅拌 30 min,转入 100 mL 水热釜,于  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  反应 12 h。待反应釜冷却至室温后,以转速 6000 r/min 离心 5 min 后用 DMF 洗涤 3 次,真空干燥,得到 Ni-BDP。

为了探究 Cu 掺杂以及掺杂量对催化剂结构和合成氨性能的影响,采用与上述相似的合成方法,制备了 CuNi 双金属 MOFs。区别在于将原本使用的 300 mg

四水合乙酸镍替换为由 260 mg 四水合乙酸镍与 40 mg 一水合乙酸铜组成的金属源, 所得材料记为 CuNi-BDP; 另外, 调整前驱体比例为 220 mg 四水合乙酸镍和 80 mg 一水合乙酸铜, 所得材料记为 Cu<sub>2</sub>Ni-BDP。

材料表征见补充材料 S2。

## 1.2 电化学测试

称取 1.0 mg 催化剂, 加入 40  $\mu$ L 去离子水、160  $\mu$ L 乙醇和 5  $\mu$ L Nafion 溶液, 超声 30 min 得到均匀悬浊液。取上述悬浊液 60  $\mu$ L, 滴加在 1 cm $\times$ 1 cm 的导电碳布上作为工作电极, 饱和 Ag/AgCl 作为参比电极, 碳棒作为对电极。利用上海辰华 CHI 760 F 型电化学工作站进行电化学测试, 采用 H 型电解池, 中间用质子交换膜隔开, 其中阳极室电解液为 1 mol/L KOH 溶液, 阴极室电解液为 1 mol/L KOH+0.1 mol/L KNO<sub>3</sub>。本研究中所有电位均转化为可逆氢电极电位(RHE, 式(1)):

$$E(\text{RHE})=E(\text{Ag}/\text{AgCl})+0.059\text{pH}+0.197 \quad (1)$$

设置线性扫描伏安(LSV)曲线的扫描速率为 10 mV/s。在非法拉第区记录不同扫描速率下的循环伏安(CV)曲线, 得到催化剂的双电层电容( $C_{dl}$ )。电化学阻抗谱(EIS)测试电位为-0.40 V(vs. RHE), 频率范围为 0.1~1000 Hz。恒电位电解测试电位为-0.7~-0.3V, 电解时间为 1 h。

## 1.3 产物检测

取恒电位电解后阴极室溶液 2 mL, 采用靛酚蓝法对主要产物 NH<sub>3</sub> 进行定量分析, 采用重氮化反应检测副产物 NO<sub>2</sub>。NH<sub>3</sub> 的产率( $r$ )和法拉第效率(FE)由式(2)和式(3)计算:

$$r = \frac{c \cdot V}{t \cdot m_{\text{cat}}} \quad (2)$$

$$\text{FE} = \frac{8F \cdot c \cdot V}{17Q} \quad (3)$$

其中,  $c$  为根据标准曲线得到的电解液中 NH<sub>3</sub> 的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $V$  为阴极室电解液体积, mL;  $t$  为电解时间, h;  $m_{\text{cat}}$  为负载的催化剂质量, mg;  $F$  为法拉第常数;  $Q$  为电解过程中的电量, C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌与结构分析

为了研究 Cu 元素掺杂对 Ni-BDP 形貌的影响, 对合成的单金属 MOFs 和双金属 MOFs 进行了扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征。如图 1(a)所示, Ni-BDP 具有较为规则的多面体形貌且尺寸均匀。少量 Cu 掺杂得到的双金属 CuNi-BDP 形貌并未发生明显改变(图 1(b))。进一步提高 Cu 的掺杂量后, 得到的 Cu<sub>2</sub>Ni-BDP 形貌发生改变, 尺寸明显增大, 同时在材料表面出现不规则片状结构(图 1(c))。这可能是因为 Cu 和 Ni 竞争配位, 过多的 Cu 掺杂会使金属节点簇中的双金属配位不均匀。

为进一步揭示材料的微观结构特征, 采用 TEM 和能谱仪(EDS)对其形貌、晶体结构及元素组成进行了系统表征。CuNi-BDP 呈多面体片状颗粒形貌, 尺寸主要分布于 30~50 nm(图 2(a))。这种独特的结构特征有助于增大催化剂的比表面积并暴露更多的活性位点。图 2(b)的 EDS 面扫分析清晰呈现了 C、N、Ni、Cu 四种元素的分布情况。其中, C 和 N 信号强度高且分布模式相似, 占据主体位置, 证实了 MOFs 中存在有机配体。Ni 作为主要金属源, 含量较高且在整个区域内呈现均匀分布状态。相比之下, Cu 元素的信号强度较弱, 空间分布相对稀疏。上述结果证实了 C、N、Ni、Cu 四种元素的存在, 特别是检出 Cu 元素说明其已成功掺入 Ni-BDP 骨架。

X 射线衍射(XRD)图谱(图 3)显示, 掺杂 Cu 元素后的 CuNi-BDP 和 Cu<sub>2</sub>Ni-BDP 样品, 其衍射峰位置与 Ni-BDP 几乎相同, 表明三者保持高度一致的晶体结构特征<sup>[36]</sup>, 证实构筑了 MOFs 骨架。值得注意的是, 随着 Cu 含量的增加, 衍射峰强度略有提高, 可能是由于 Cu<sup>2+</sup>部分取代 Ni<sup>2+</sup>后, 引发了金属位点间的相互作用。此外, 在衍射角  $2\theta=7.8^\circ$  附近观察到一个新的特征峰, 该峰可归属于未参与配位的 Cu 物种, 这一结果也和 SEM 形貌特征相吻合。

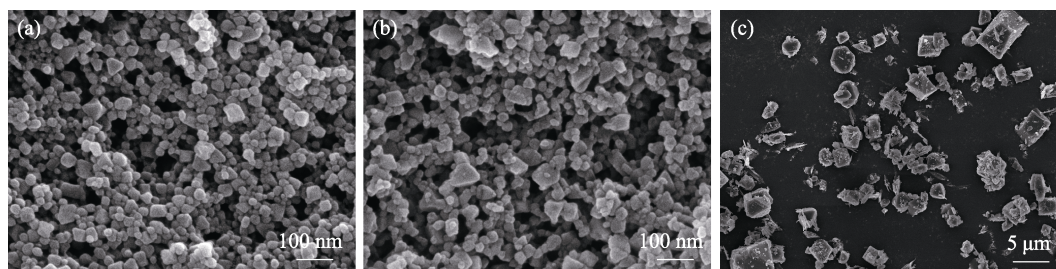


图 1 合成催化剂的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the prepared catalysts  
(a) Ni-BDP; (b) CuNi-BDP; (c) Cu<sub>2</sub>Ni-BDP

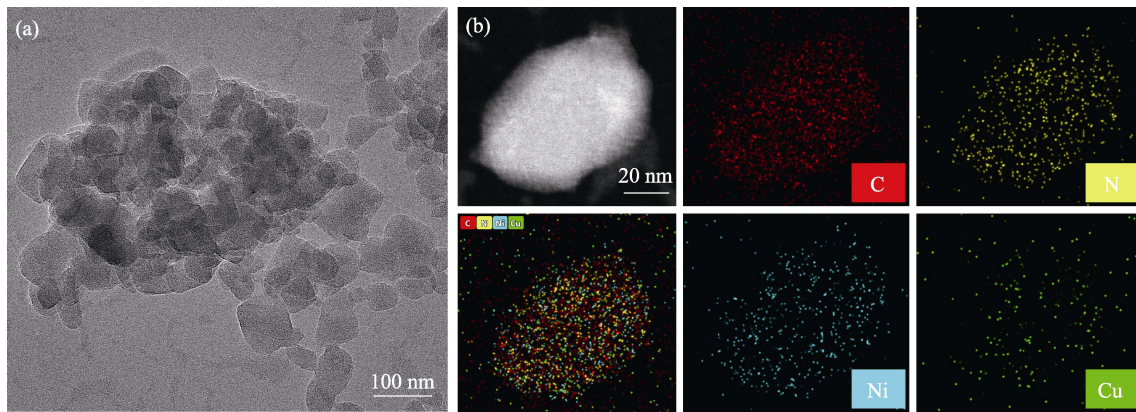


图 2 CuNi-BDP 的(a) TEM 照片和(b)元素分布图  
Fig. 2 (a) TEM image and (b) elemental mappings of CuNi-BDP

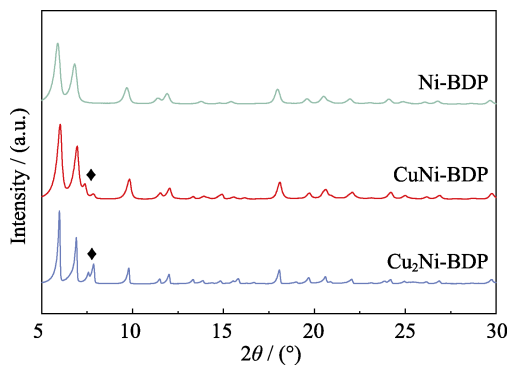


图 3 合成催化剂的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of the prepared catalysts

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析催化剂的化学组成及元素化学态, 结果如图 4 所示。对比 Ni-BDP 和 CuNi-BDP 的 XPS 全谱图(图4(a, b))可见, CuNi-BDP 在结合能 930~960 eV 区间出现了归属于 Cu2p 的特征信号峰, 证实 Cu 元素已成功掺入 Ni-BDP。由于 Cu 的相对浓度较低, 其 Cu2p 峰强度明显弱于其他元素的特征峰。图 4(c)展示了高分辨 Ni2p 谱图。对于 Ni-BDP, 其主峰位于结合能 856.2 eV ( $\text{Ni}^{2+}2p_{3/2}$ )和 873.8 eV ( $\text{Ni}^{2+}2p_{1/2}$ ), 表明 Ni 元素主要以+2 价态存在。此外, 在 861.8 和 879.8 eV 处观察到对应的卫星峰<sup>[37]</sup>。CuNi-BDP 的 Ni2p 主峰

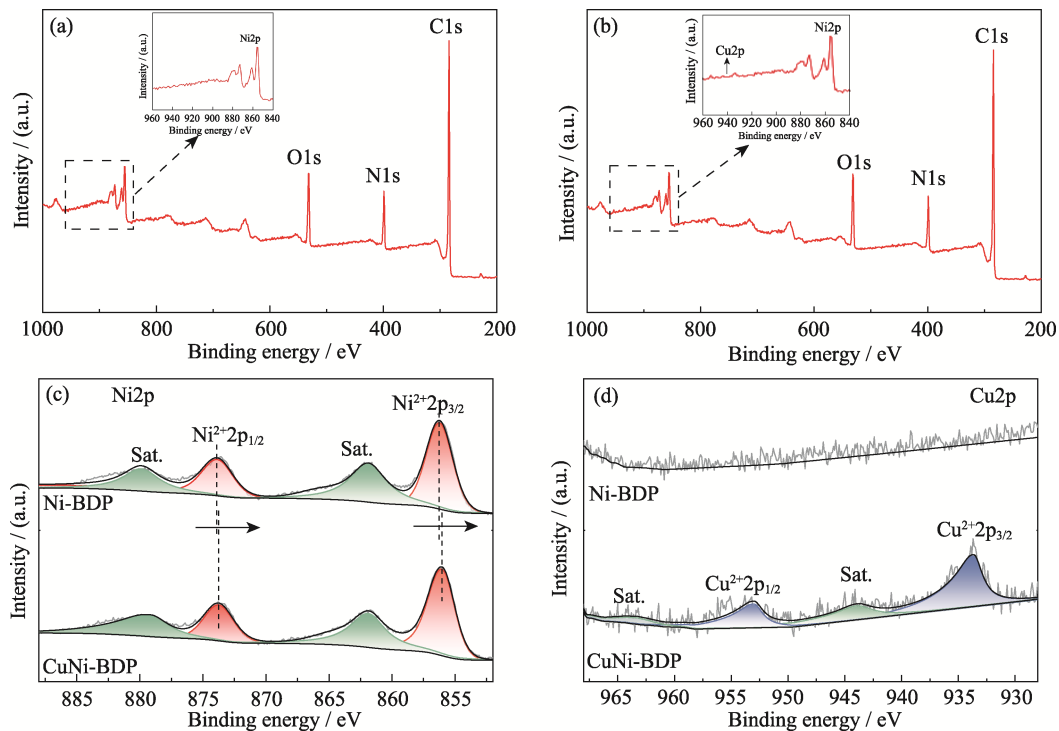


图 4 合成催化剂的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of the prepared catalysts

(a, b) Total surveys of (a) Ni-BDP and (b) CuNi-BDP; (c, d) High resolution XPS spectra of (c) Ni2p and (d) Cu2p for Ni-BDP and CuNi-BDP

则位于 856.0 eV ( $\text{Ni}^{2+}2p_{3/2}$ )和 873.6 eV ( $\text{Ni}^{2+}2p_{1/2}$ ), 其卫星峰分别出现在 861.8 和 879.1 eV。相较于 Ni-BDP, CuNi-BDP 的 Ni2p 峰发生了微小的负向偏移, 表明 Cu 与 Ni 原子间存在电子相互作用。鉴于 Ni 的电负性高于 Cu, 电子倾向于从 Cu 转移到 Ni, 导致 Ni 原子周围的电子云密度增大, 电子结合能相应降低, 因此 Ni2p 峰向低结合能方向移动。XPS 表征结果表明电子转移导致了界面处电子重新排布, 这种电子结构的调制被广泛认为可以优化反应中间体的吸附能<sup>[13, 20, 27]</sup>。图 4(d)为 CuNi-BDP 的高分辨 Cu2p 谱图。主峰位于 933.6 eV ( $\text{Cu}^{2+}2p_{3/2}$ )和 953.0 eV ( $\text{Cu}^{2+}2p_{1/2}$ ), 表明 Cu 元素处于+2 价态, 相应的卫星峰位于 944.3 和 963.6 eV<sup>[38]</sup>。表 S1 中的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)结果进一步表明, CuNi-BDP 中 Ni/Cu 原子比为 8.56。

图 5 为所合成 MOFs 催化剂的傅里叶变换红外(FT-IR)光谱。从图中可以看出, Ni-BDP 与 CuNi-BDP 具有相似的红外特征吸收峰, 在 650~900  $\text{cm}^{-1}$  范围内出现的吸收峰归属于苯环 C-H 的面外弯曲振动, 而在 1400~1600  $\text{cm}^{-1}$  范围内出现的吸收峰则归因于 C=N 和 C=C 的伸缩振动。与配体  $\text{H}_2\text{BDP}$  的 FT-IR 光谱<sup>[39]</sup>相比, MOFs 中相应的环振动峰位移至 1386  $\text{cm}^{-1}$ , 表明配体中的 N 原子已与金属团簇成功配位。以上结果证实成功合成了 MOFs, 且 Cu 掺杂未改变其主体结构。

## 2.2 电化学性能分析

催化剂的电化学  $\text{NO}_3\text{RR}$  测试在标准三电极体系的 H 型电解池内完成, 首先采用 LSV 法研究不同 MOFs 的  $\text{NO}_3^-$  还原活性。当电解液中加入  $\text{NO}_3^-$  后, Ni-BDP 的 LSV 曲线几乎和未加  $\text{NO}_3^-$  的曲线重合, 说明 Ni-BDP 对  $\text{NO}_3^-$  的催化活性较弱(图 S1(a))。随着扫描电位向负方向移动, CuNi-BDP 的响应电流显著增强, 在  $\text{NO}_3^-$  电解液中测得的电流密度明显高于不含  $\text{NO}_3^-$  的空白电解液, 表明 Cu 掺杂后得到的

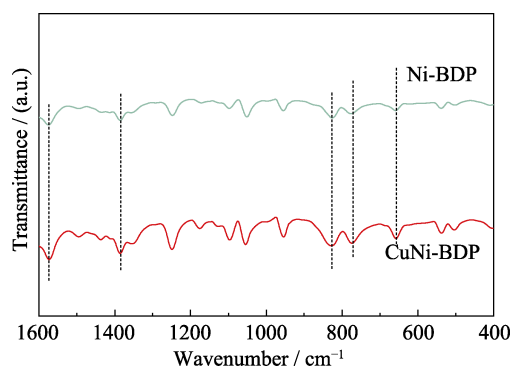


图 5 合成催化剂的 FT-IR 光谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of the prepared catalysts

双金属 MOFs 催化剂能够有效促进  $\text{NO}_3^-$  离子的活化和  $\text{NO}_3\text{RR}$  的进行(图 S2(a))。随着 Cu 掺杂量的增加,  $\text{Cu}_2\text{Ni-BDP}$  在空白电解液和  $\text{NO}_3^-$  电解液中得到的 LSV 曲线电流密度差值进一步增大, 证明该催化剂对  $\text{NO}_3^-$  的活化能力进一步增强(图 S3(a))。上述结果表明在双金属 MOFs 体系中, Cu 元素主要承担吸附并活化  $\text{NO}_3^-$  离子的作用。图 6(a)为不同催化剂在 1 mol/L KOH+0.1 mol/L  $\text{KNO}_3$  电解液中的 LSV 曲线。Ni-BDP 具有相对较负的起始还原电位, 表明其对  $\text{NO}_3^-$  离子的本征催化活性较低。相比之下, CuNi-BDP 在同等电位下表现出最优异的性能, 具有最高的电流响应和最正的起始电位, 证实了其具有最强的  $\text{NO}_3^-$  还原催化活性。然而, 当 Cu 掺杂量进一步提高时, 得到的  $\text{Cu}_2\text{Ni-BDP}$  电流密度与起始电位均低于 CuNi-BDP。综合上述结果, 适量的 Cu 掺杂能够显著增强催化剂对  $\text{NO}_3^-$  的活化作用。这主要归因于 Cu 元素优异的  $\text{NO}_3^-$  吸附能力及其高度填充的 d 轨道电子结构, 二者协同促进了界面电子传输效率, 并加速了  $\text{NO}_3^-$  向  $\text{NO}_2^-$  转化的关键动力学过程。

为了定量分析催化剂合成氨的产率和法拉第效率, 在不同电位下进行了恒电位电解测试, 结果如图 S1(b)、图 S2(b)和图 S3(b)所示。取恒电位电解后阴极室溶液 2 mL, 采用靛酚蓝法对主要产物  $\text{NH}_3$  进行定量分析, 对应的吸光度标准曲线见图 S4。采用 Watt-Chrisp 法对副产物  $\text{NO}_2^-$  进行定量分析, 对应的吸光度标准曲线见图 S5。从图 6(b)不同 MOFs 催化剂在相应电位下的  $\text{NH}_3$  产率图可以看出, Ni-BDP 的氨生成速率相对有限, 这与其 LSV 测试结果一致, 表明 Ni 活性位点对  $\text{NO}_3^-$  离子的活化能力不足, 从而限制了氨合成效率。对于 CuNi-BDP 来说, 少量的 Cu 掺杂大幅度提升了  $\text{NH}_3$  产率, 且产率随着电位的增加而提高, 在 -0.7 V (vs. RHE) 达到最大值  $28.8 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ , 和单一金属 Ni-BDP 相比提升了近 3 倍。表 S2 对比了不同双金属催化剂的  $\text{NO}_3\text{RR}$  性能, 其中 CuNi-BDP 催化剂的合成氨产率具有明显优势。当 Cu 掺杂量进一步增加时,  $\text{Cu}_2\text{Ni-BDP}$  在 -0.7 V 达到最大产率  $17.6 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ 。值得关注的是, 在 -0.6 V (vs. RHE) 电位下, Ni-BDP 催化剂的合成氨 FE 达到 74.1%(图 6(c)), 这一结果表明 Ni 活性位点能够有效提供足量的活性氢物种( $^*\text{H}$ ), 从而显著提升  $\text{NO}_3\text{RR}$  的选择性。CuNi-BDP 催化剂则表现出最优异的氨产率及最高的 FE, 在 -0.5 V (vs. RHE) 电位下 FE 达到 90.1%。这表明 Cu 掺杂不仅显著增强了整体反应活性, 促进了  $\text{NO}_3^-$  的吸附和活化, 同时 Ni 位点持续生成的  $^*\text{H}$  保障了中间产物  $\text{NO}_2^-$  的

充分质子化。因此, 在双金属 MOFs 中, 相邻的 Cu 和 Ni 活性位点起到了串联催化的作用,  $\text{NO}_3^-$  首先在 Cu 位点上吸附、活化, 生成关键中间体 $^*\text{NO}_2$ , 随后 $^*\text{NO}_2$  迁移到 Ni 位点表面进一步质子化, 生成最终产物  $\text{NH}_3$ 。然而, 当 Cu 掺杂量继续增加时,  $\text{Cu}_2\text{Ni-BDP}$  的氨产率和 FE 均出现下降。这可能是过量的 Cu 位点导致  $\text{NO}_3^-$  的持续活化与中间体 $^*\text{NO}_2$  的过快积累, 而 Ni 位点产生的活性 $^*\text{H}$  供给相对滞后, 无法与  $\text{NO}_3^-$  活化速率有效匹配, 最终造成氨生成选择性降低。

电极材料的电催化性能受其表面形貌的影响。除采用 SEM 表征形貌外, 亦可借助电化学测试手段量化催化剂的电化学活性比表面积(ECSA)。图 S6(a~c)分别展示了 Ni-BDP、CuNi-BDP 及  $\text{Cu}_2\text{Ni-BDP}$  在不同扫描速率下的 CV 曲线。随着扫描速率的提高, 电极表面的反应动力学加快, 单位时间内参与电化学过程的物质质量增多, 最终引起电流密度上升。从图中可明显观察到, CuNi-BDP 在整个扫描速率范围内均表现出最高的电流密度。图 6(d)为通过 CV 曲线计算得到的  $C_{dl}$ , 其大小可直接反映材料的 ECSA。 $C_{dl}$  越大, 表明材料暴露的有效活性位点数量越多, 越有利于促进电催化合成氨反应。测试结果显示, CuNi-BDP 的  $C_{dl}$  为  $7.15 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 显著高于 Ni-BDP ( $5.17 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 和  $\text{Cu}_2\text{Ni-BDP}$  ( $5.91 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 表明 CuNi-BDP 拥有最大的 ECSA。这种特性使其能够提供更丰富的活性位点, 有效增大反应物与催化剂的接触界面, 促进界面电荷转移过程, 从而显著提升其电催化性能。图 6(e)展示了在  $1 \text{ mol/L KOH}+0.1 \text{ mol/L KNO}_3$  电解液中测得的 EIS。在典型的 Nyquist 图中, 高频区域的直径对应于电极/溶液界面的电荷转移电阻( $R_{ct}$ ), 直径越大, 表明电荷转移过程中的阻力越强。CuNi-BDP 呈现出最小的高频区直径, 证实其具有最低的  $R_{ct}$  和最快的电荷迁移速率。这一特性使其在电化学反应动力学上更具优势, 能够显著加速界面反应进程。

催化剂的稳定性是其实际应用潜力的核心评价指标。基于上述实验结果, CuNi-BDP 催化剂展现出优异的电催化  $\text{NO}_3\text{RR}$  性能。为评估其长期运行适应性及应对不同工况的能力, 对该催化剂进行了稳定性测试。图 6(f)显示了在恒定电位  $-0.5 \text{ V (vs. RHE)}$  下, CuNi-BDP 经历 10 次连续的循环测试及其对应的氨产物定量分析结果。10 次循环的氨生成速率和 FE 波动较小, 说明 CuNi-BDP 在电催化合成氨过程中具备良好的循环稳定性, 可满足实际应用中反复

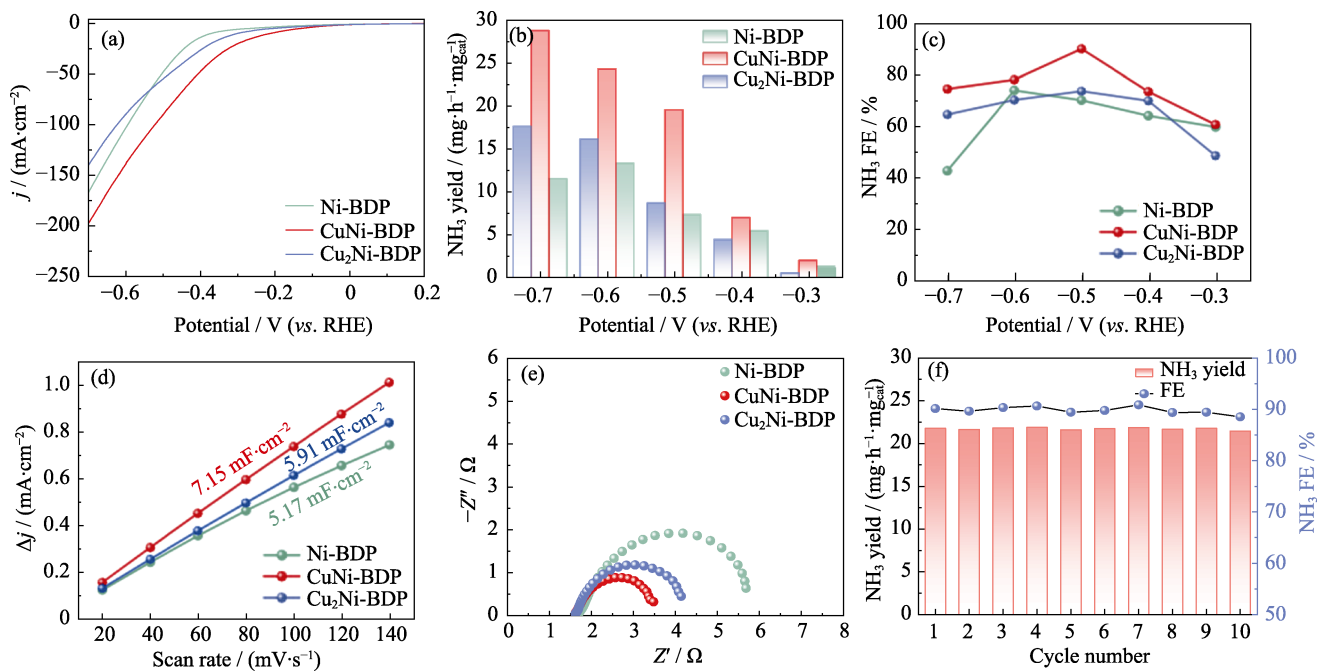
使用的需求。

采用 SEM、XRD 和 XPS 对催化剂经过  $\text{NO}_3\text{RR}$  循环测试后的形貌和结构进行表征, 结果见图 S7。CuNi-BDP 在反应后仍保留了属于 MOFs 晶体的多面体形貌和 XRD 特征峰, 同时活性金属价态也未发生明显变化, 表明这种金属-吡啶酸盐配位和立方金属簇结合构筑的 MOFs 结构具有较高的电化学稳定性。

为深入评估催化剂的选择性, 对 CuNi-BDP 在电催化  $\text{NO}_3\text{RR}$  合成氨过程中产生的  $\text{NO}_2^-$  副产物进行定量检测。如图 7 所示, 当施加电位为  $-0.7$  和  $-0.6 \text{ V (vs. RHE)}$  时,  $\text{NO}_2^-$  的生成量维持在较低水平, 表明反应体系以形成  $\text{NH}_3$  为主导路径。这不仅有利于  $\text{NO}_3^-$  向  $\text{NH}_3$  的高效转化, 还有效抑制了  $\text{NO}_2^-$  中间体的积累。然而, 当施加电位正移时,  $\text{NO}_2^-$  的产率上升, 同时氨的生成受到限制。此时在电极表面能够明显观察到有气泡产生, 说明在此电位下 $^*\text{H}$  更有利于结合生成  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$  与  $\text{NH}_3$  的生成呈现明显的竞争关系。随着阴极电位负移, 反应更倾向于生成氨, 仅有极少部分电量消耗用于生成  $\text{NO}_2^-$ 。值得注意的是, 在  $-0.3 \text{ V (vs. RHE)}$  电位下,  $\text{NO}_2^-$  的 FE 达到最大值, 而此时  $\text{NH}_3$  的 FE 则处于最低点。综合  $\text{NO}_2^-$  的检测结果, 为优化电催化硝酸盐合成氨的性能, 选择较高的负电位是提升目标产物氨选择性与产率的有效策略。

## 2.3 反应机理

基于电化学合成氨性能表征结果, 可推导出 CuNi-BDP 催化剂的电催化  $\text{NO}_3\text{RR}$  路径, 如图 8 所示, 其反应机理涉及以下关键步骤。电解液中的  $\text{NO}_3^-$  离子首先在催化剂界面的 Cu 活性位点富集并被还原为 $^*\text{NO}_2$ 。与此同时, 水分子解离过程主要发生于 Ni 位点, 持续提供活性 $^*\text{H}$ 。随后,  $^*\text{NO}_2$  中间体迁移至 Ni 位点并经历连续的加氢质子化过程, 最终转化为目标产物  $\text{NH}_3$ 。在单一 Ni 基催化剂 Ni-BDP 中, Ni 位点对  $\text{NO}_3^-$  的吸附与活化能力有限, 导致还原反应动力学缓慢, 制约了氨的生成效率。引入 Cu 位点后, 显著增加了活性位点数量, 增强了催化剂对  $\text{NO}_3^-$  的捕获能力。而 Ni 位点则持续供给充足的 $^*\text{H}$ , 协同驱动还原反应进程并有效抑制 HER。因此, 在双金属 MOFs 中, 相邻的 Cu 和 Ni 活性位点起到了串联催化的作用, 这种 Cu 与 Ni 之间的双金属协同效应, 不仅优化了  $\text{NO}_3^-$  的吸附和活化, 同时有效抑制了竞争性副反应, 从而显著提升了电催化合成氨的反应速率与法拉第效率。

图 6 电催化  $\text{NO}_3\text{RR}$  性能测试Fig. 6 Electrochemical activity for  $\text{NO}_3\text{RR}$ 

(a) LSV curves of Ni-BDP, CuNi-BDP and  $\text{Cu}_2\text{Ni}$ -BDP in 1 mol/L KOH+0.1 mol/L  $\text{KNO}_3$ ; (b)  $\text{NH}_3$  yield rates and (c) FE at various potential for Ni-BDP, CuNi-BDP and  $\text{Cu}_2\text{Ni}$ -BDP; (d) Double-layer capacitance and (e) Nyquist plots of Ni-BDP, CuNi-BDP and  $\text{Cu}_2\text{Ni}$ -BDP; (f) Cycling tests of CuNi-BDP at  $-0.5$  V (vs. RHE). Colorful figures are available on website

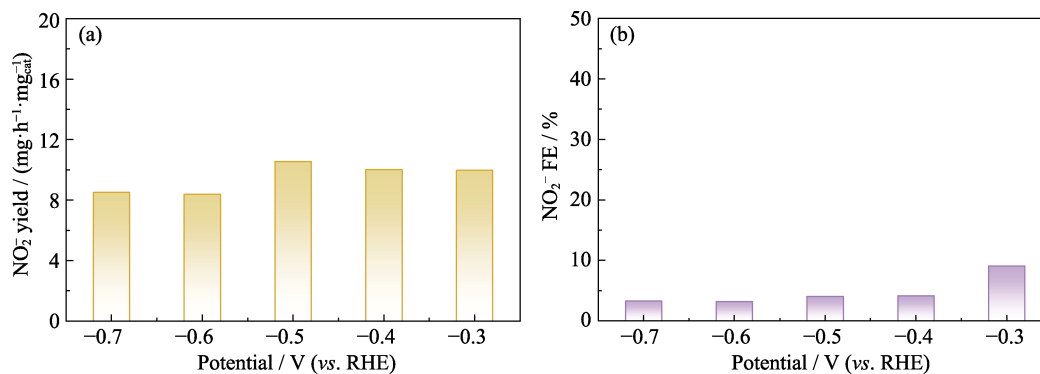
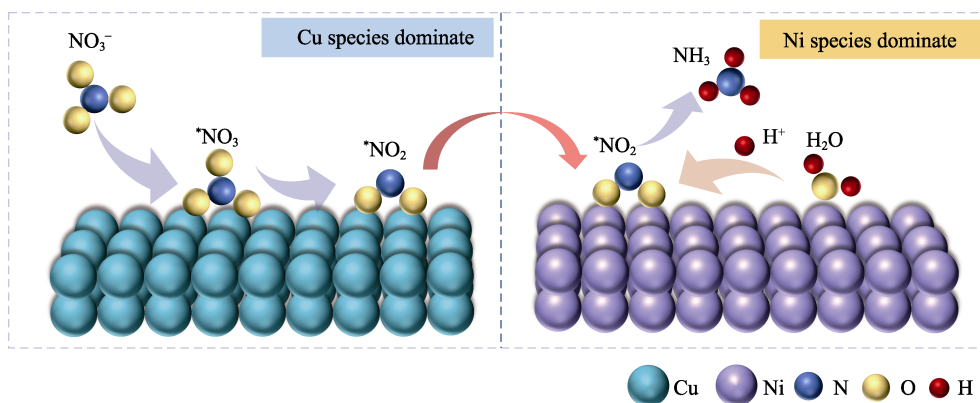
图 7 CuNi-BDP 副产物  $\text{NO}_2^-$  的(a)产率和(b) FEFig. 7 (a) Yield rates and (b) FE of  $\text{NO}_2^-$  byproduct for CuNi-BDP

图 8 反应机理图

Fig. 8 Schematic diagram of reaction mechanism

### 3 结论

本研究创新性地以低成本过渡金属为活性中心, 利用 MOFs 作为前驱体模板, 成功构筑了双金属 CuNi-BDP 催化剂。结构表征证实, 适量 Cu 掺杂的 CuNi-BDP 在维持 MOFs 固有多面体形貌及骨架结构完整性的前提下, 实现了 Cu 与 Ni 原子间的电子耦合, 诱导了电荷结构的重新分布。电化学测试结果表明, Cu 位点由于其独特的电子结构, 能够高效催化  $\text{NO}_3^-$  向  $\text{NO}_2^-$  的转化。Ni 位点对  $\text{NO}_3^-$  的活化能力有限, 却能够持续稳定地供给活性  $^*H$ , 具有优异的  $\text{NO}_2^-$  质子化能力。Cu 与 Ni 活性位点之间形成了高效的串联催化协同效应, 通过优化反应路径促进了质子转移过程, 从而显著提升了电催化合成氨性能。适量 Cu 掺杂的 CuNi-BDP 表现出最优的  $\text{NO}_3^-$ RR 性能, 其合成氨 FE 高达 90.1%, 氨生成速率达到  $28.8 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ , 并且具有优异的循环稳定性。该研究为开发高效、经济的电化学硝酸盐废水处理技术及绿色合成氨工艺提供了新思路与材料基础, 后续可利用理论计算和更先进的原位光谱技术加速材料研发和优化  $\text{NO}_3^-$ RR 路径。

### 补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250321> 查看。

### 参考文献:

- [1] THEERTHAGIRI J, PARK J, DAS H T, *et al.* Electrocatalytic conversion of nitrate waste into ammonia: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, **20(5)**: 2929.
- [2] SHI Y H, ZHAO Z F, YANG D, *et al.* Engineering photocatalytic ammonia synthesis. *Chemical Society Reviews*, 2023, **52(20)**: 6938.
- [3] XU H, MA Y Y, CHEN J, *et al.* Electrocatalytic reduction of nitrate—a step towards a sustainable nitrogen cycle. *Chemical Society Reviews*, 2022, **51(7)**: 2710.
- [4] 曾悦, 王月, 张学瑞, 等. 可再生能源合成绿氨研究进展及氨-氨储运经济性分析. *化工进展*, 2024, **43(1)**: 376.
- [5] YE D P, TSANG S C E. Prospects and challenges of green ammonia synthesis. *Nature Synthesis*, 2023, **2**: 612.
- [6] MELONI E, IERVOLINO G, RUOCCO C, *et al.* Electrified hydrogen production from methane for PEM fuel cells feeding: a review. *Energies*, 2022, **15(10)**: 3588.
- [7] KATSOUNAROS I. On the assessment of electrocatalysts for nitrate reduction. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2021, **28**: 100721.
- [8] MEHTA P, BARBOUN P, HERRERA F A, *et al.* Overcoming ammonia synthesis scaling relations with plasma-enabled catalysis. *Nature Catalysis*, 2018, **1**: 269.
- [9] SHANG Y M, SHI H W, LIU M Z, *et al.* Using synthetic biology to express nitrogenase biosynthesis pathway in rice and to overcome barriers of nitrogenase instability in plant cytosol. *Trends in Biotechnology*, 2025, **43(4)**: 946.
- [10] CURATTI L, RUBIO L M. Challenges to develop nitrogen-fixing cereals by direct *nif*-gene transfer. *Plant Science*, 2014, **225**: 130.
- [11] GUAN Y Q, WEN H, CUI K X, *et al.* Light-driven ammonia synthesis under mild conditions using lithium hydride. *Nature Chemistry*, 2024, **16(3)**: 373.
- [12] HAN Q, WU C B, JIAO H M, *et al.* Rational design of high-concentration  $\text{Ti}^{3+}$  in porous carbon-doped  $\text{TiO}_2$  nanosheets for efficient photocatalytic ammonia synthesis. *Advanced Materials*, 2021, **33(9)**: 2008180.
- [13] LIAO W R, LIU K, WANG J, *et al.* Boosting nitrogen activation via Ag nanoneedle arrays for efficient ammonia synthesis. *ACS Nano*, 2023, **17(1)**: 411.
- [14] SUN Y T, LU G G, WANG Z Q, *et al.* Size effect of surface defects dictates reactivity for nitrogen electrofixation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64(19)**: e202425112.
- [15] SHI L, YIN Y, WU H, *et al.* Controllable synthesis of a hollow  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  electrocatalyst for enhanced nitrogen reduction toward ammonia synthesis. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, **41**: 358.
- [16] MUKHERJEE M, DUTTA S, GHOSH M, *et al.* Performance of the nitrogen reduction reaction on metal bound  $\text{g-C}_6\text{N}_6$ : a combined approach of machine learning and DFT. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, **24(28)**: 17050.
- [17] 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. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **430**: 132682.
- [18] HATZELL M C. The colors of ammonia. *ACS Energy Letters*, 2024, **9(6)**: 2920.
- [19] HAO D, CHEN Z G, FIGIELA M, *et al.* Emerging alternative for artificial ammonia synthesis through catalytic nitrate reduction. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **77**: 163.
- [20] LIAO W R, WANG J, NI G H, *et al.* Sustainable conversion of alkaline nitrate to ammonia at activities greater than  $2 \text{ A cm}^{-2}$ . *Nature Communications*, 2024, **15**: 1264.
- [21] CHEN W D, YANG X Y, CHEN Z D, *et al.* Emerging applications, developments, prospects, and challenges of electrochemical nitrate-to-ammonia conversion. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33(29)**: 2300512.
- [22] MENG X F, TAN X Y, MA Y, *et al.* Recent progress in cobalt-based electrocatalysts for efficient electrochemical nitrate reduction reaction. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35(14)**: 2418492.
- [23] FORD C L, PARK Y J, MATSON E M, *et al.* A bioinspired iron catalyst for nitrate and perchlorate reduction. *Science*, 2016, **354(6313)**: 741.
- [24] MILTON D R D, MINTEER P S D. Enzymatic bioelectrosynthetic ammonia production: recent electrochemistry of nitrogenase, nitrate reductase, and nitrite reductase. *ChemPlusChem*, 2017, **82(4)**: 513.
- [25] ZHANG K E, SUN P T, HUANG Y L, *et al.* Electrochemical nitrate reduction to ammonia on CuCo nanowires at practical level. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34(44)**: 2405179.
- [26] LI P P, LI R, LIU Y T, *et al.* Pulsed nitrate-to-ammonia electroreduction facilitated by tandem catalysis of nitrite intermediates. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145(11)**: 6471.
- [27] ZHAO T, WANG K, ZHANG S Y, *et al.* Tuned targeted catalytic engineering enables high-selective electrochemical low-concentration

- nitrate-to-ammonia. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, **361**: 124693.
- [28] YAN Q Y, ZHAO R D, YU L H, *et al.* Enhancing compatibility of two-step tandem catalytic nitrate reduction to ammonia over P-Cu/Co(OH)<sub>2</sub>. *Advanced Materials*, 2024, **36(45)**: 2408680.
- [29] YAN Q Y, ZHAO R D, CHEN H, *et al.* Revealing the tandem behavior of iron-group/copper binary catalysts in the electroreduction of nitrate to ammonia. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35(33)**: 2425084.
- [30] ZHANG J, HE D W, QUAST D T, *et al.* Single-entity electrochemistry unveils dynamic transformation during tandem catalysis of Cu<sub>2</sub>O and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for converting NO<sub>3</sub><sup>-</sup> to NH<sub>3</sub>. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62(8)**: e202214830.
- [31] WANG Y H, XU A N, WANG Z Y, *et al.* Enhanced nitrate-to-ammonia activity on copper-nickel alloys via tuning of intermediate adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142(12)**: 5702.
- [32] YIN S Y, GUAN Z X, ZHU Y C, *et al.* Highly efficient electrocatalytic nitrate reduction to ammonia: group VIII-based catalysts. *ACS Nano*, 2024, **18(41)**: 27833.
- [33] ZHANG X X, LIU X K, HUANG Z F, *et al.* Tandem nitrate electroreduction to ammonia with industrial-level current density on hierarchical Cu nanowires shelled with NiCo-layered double hydroxide. *ACS Catalysis*, 2023, **13(22)**: 14670.
- [34] WAN J Y, ZHANG H, YANG J, *et al.* Synergy between Fe and Mo single atom catalysts for ammonia electrosynthesis. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, **347**: 123816.
- [35] ZHU H B, TANG Y F, WANG J J, *et al.* Accelerating electrosynthesis of ammonia from nitrates using coupled NiO/Cu nanocomposites. *Chemical Communications*, 2024, **60(16)**: 2184.
- [36] HUANG L, LIU Z A, GAO G, *et al.* Enhanced CO<sub>2</sub> electroreduction selectivity toward ethylene on pyrazolate-stabilized asymmetric Ni-Cu hybrid sites. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145(48)**: 26444.
- [37] JING X X, CHEN B Q, ZHAI J X, *et al.* Ni-Co-B-RE (Sm, Dy, Tb) composite electrodes: preparation by chemical deposition method and electrocatalytic hydrogen evolution performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(5)**: 467.
- [38] ZHANG Y, LI Y C, GAO N N, *et al.* Altering the CO<sub>2</sub> electroreduction pathways towards C<sub>1</sub> or C<sub>2+</sub> products via engineering the strength of interfacial Cu–O bond. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63(36)**: e202404676.
- [39] HUANG N Y, CHU B X, CHEN D, *et al.* Rational design of a quasi-metal–organic framework by ligand engineering for efficient biomass upgrading. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147(10)**: 8832.

补充材料:

# CuNi 双金属 MOFs 串联催化促进硝酸盐还原合成氨

王 萌<sup>1,2</sup>, 曹磊磊<sup>1</sup>, 苟王燕<sup>1</sup>, 程娅伊<sup>1</sup>, 战 琪<sup>1</sup>, 原孟磊<sup>2</sup>

(1. 西安航空学院 材料工程学院, 西安 710077; 2. 西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

## S1 实验试剂

四水合乙酸镍( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, Macklin), 一水合乙酸铜( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, Macklin), 聚乙烯吡咯烷酮(K-30, Macklin), 1,4-二(1H-吡唑-4-基)苯(分析纯, Macklin), 硝酸钾( $\text{KNO}_3$ , 分析纯, Aladdin), 氢氧化钾(KOH, 分析纯, Macklin), 亚硝酸钾( $\text{KNO}_2$ , 分析纯, Macklin), 水杨酸(分析纯, Macklin), 柠檬酸(分析纯, Macklin), 氢氧化钠(NaOH, 分析纯, Macklin), 次氯酸钠( $\text{NaClO}$ , 活性氯质量分数 6%~14%, Macklin), 硝普钠(分析纯, Aladdin), 氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 分析纯, Macklin), 对氨

基苯磺酰胺(分析纯, Aladdin), *N*-(1-萘)乙二胺二盐酸盐(分析纯, Macklin)。上述试剂使用前均未做任何处理。

## S2 材料表征

使用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Sigma 360)和透射电子显微镜(TEM, Talos F200X)表征催化剂的形貌、尺寸和元素分布。使用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab SE)分析催化剂的物相结构, 入射光源  $\text{Cu K}\alpha(\lambda=1.54056 \text{ \AA})$ , 扫描范围  $2\theta=5^\circ\sim 90^\circ$ , 扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ 。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)分析催化剂的元素化学

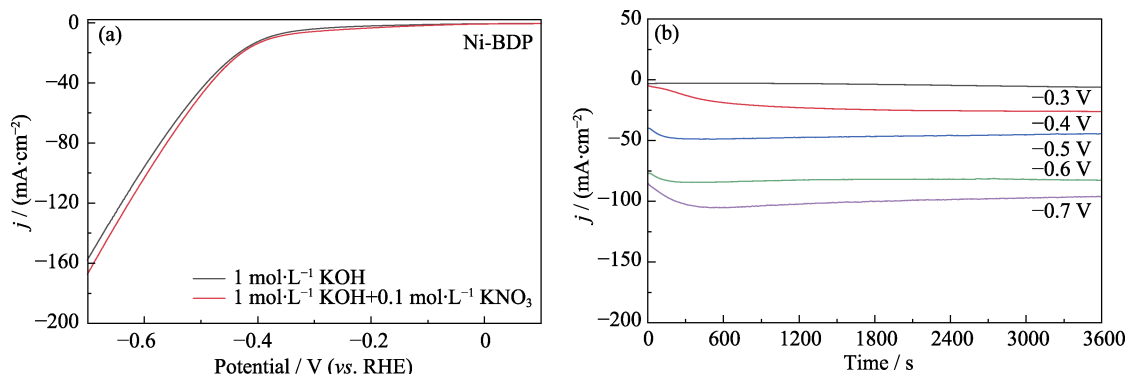


图 S1 Ni-BDP 在(a)不同电解液中的 LSV 曲线和(b)不同电位下的计时电流(CA)曲线

Fig. S1 (a) LSV curves in different electrolytes and (b) chronoamperometric (CA) curves at various potential of Ni-BDP

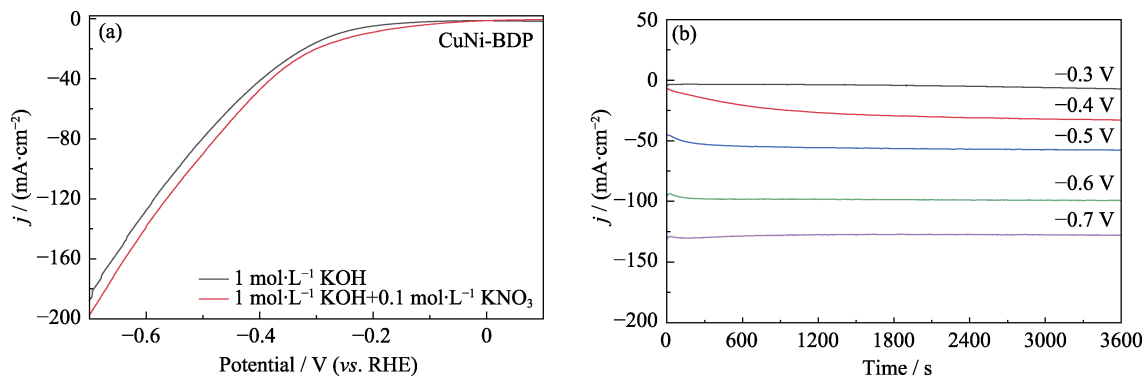


图 S2 CuNi-BDP 在(a)不同电解液中的 LSV 曲线和(b)不同电位下的 CA 曲线

Fig. S2 (a) LSV curves in different electrolytes and (b) CA curves at various potential of CuNi-BDP

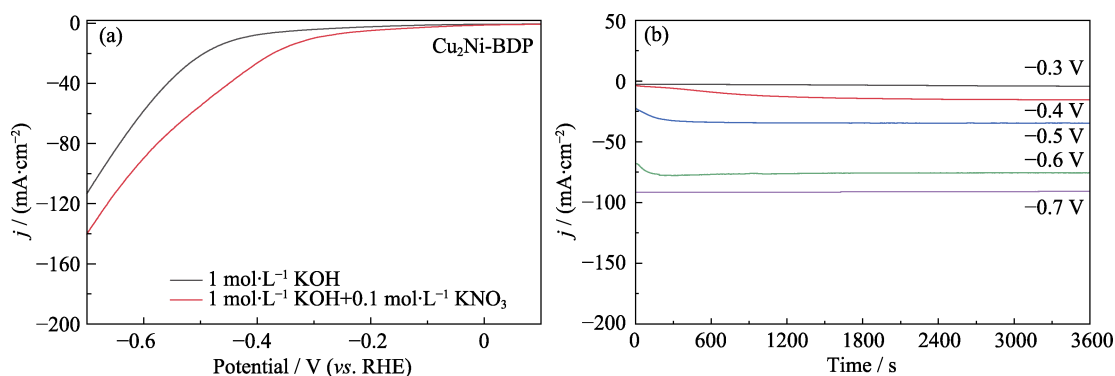
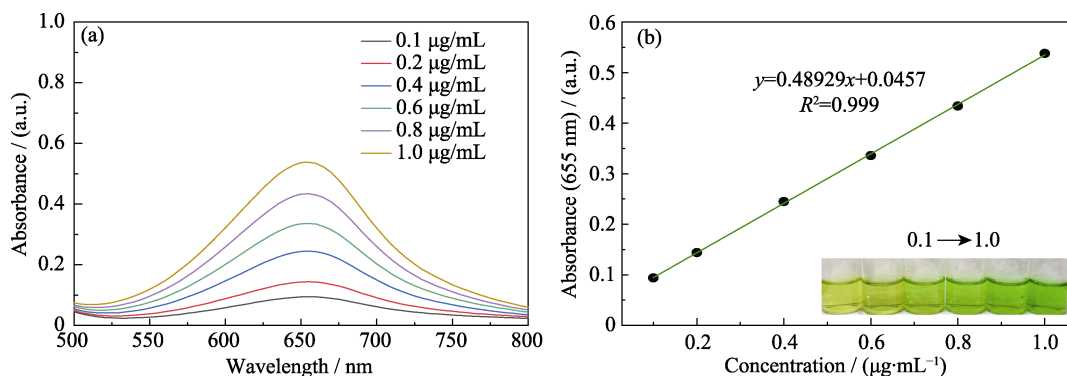
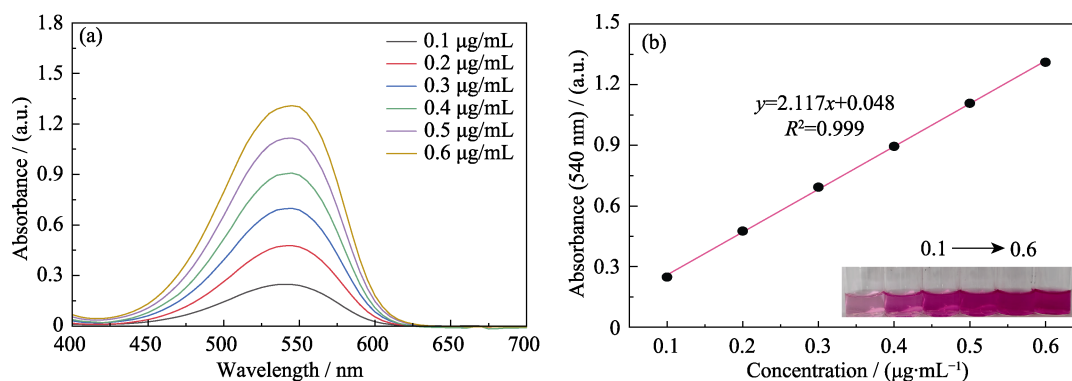
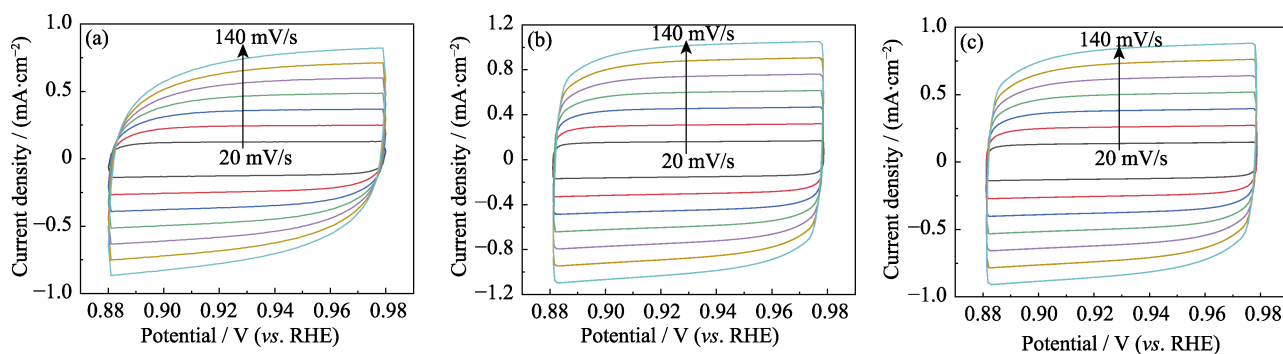
图 S3  $\text{Cu}_2\text{Ni-BDP}$  在(a)不同电解液中的 LSV 曲线和(b)不同电位下的 CA 曲线Fig. S3 (a) LSV curves in different electrolytes and (b) CA curves at various potential of  $\text{Cu}_2\text{Ni-BDP}$ 图 S4 (a)不同浓度  $\text{NH}_3$  的 UV-Vis 光谱和(b)对应的标准曲线Fig. S4 (a) UV-Vis spectra of  $\text{NH}_3$  with different concentrations and (b) corresponding calibration curve图 S5 (a)不同浓度  $\text{NO}_2$  的 UV-Vis 光谱和(b)对应的标准曲线Fig. S5 (a) UV-Vis spectra of  $\text{NO}_2$  with different concentrations and (b) corresponding calibration curve

图 S6 催化剂在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig. S6 CV curves at different scan rates for catalysts

(a) Ni-BDP; (b) CuNi-BDP; (c)  $\text{Cu}_2\text{Ni-BDP}$

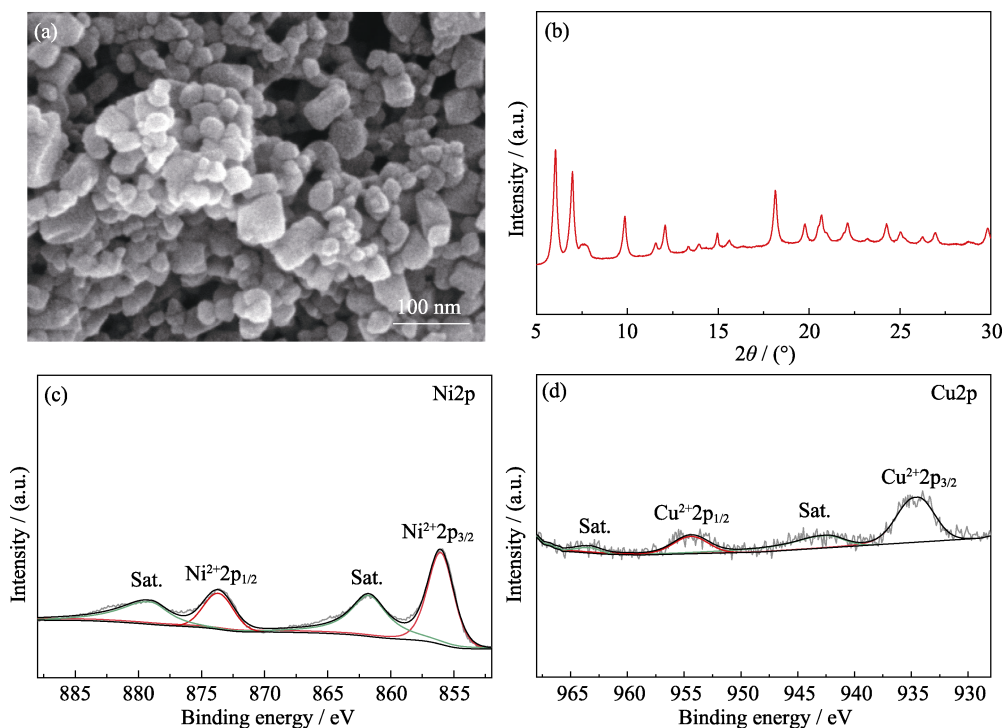


图 S7 CuNi-BDP 催化剂在  $\text{NO}_3\text{RR}$  循环测试后的 (a) SEM 照片、(b) XRD 图谱和 (c, d) XPS 谱图  
Fig. S7 (a) SEM image, (b) XRD pattern and (c, d) XPS spectra of CuNi-BDP after  $\text{NO}_3\text{RR}$  cycle test

表 S1 CuNi-BDP 和  $\text{Cu}_2\text{Ni}$ -BDP 的 ICP-MS 数据

Table S1 ICP-MS data of CuNi-BDP and  $\text{Cu}_2\text{Ni}$ -BDP

| Catalyst                    | Element | Metal content/% (in mass) | Ni/Cu atomic ratio |
|-----------------------------|---------|---------------------------|--------------------|
| CuNi-BDP                    | Ni      | 15.66                     | 8.56               |
|                             | Cu      | 1.98                      |                    |
| $\text{Cu}_2\text{Ni}$ -BDP | Ni      | 13.45                     | 3.99               |
|                             | Cu      | 3.65                      |                    |

表 S2 不同双金属催化剂的  $\text{NO}_3\text{RR}$  性能对比

Table S2 Comparison of  $\text{NO}_3\text{RR}$  performance for different bimetallic catalysts

| Catalyst                                       | $\text{NO}_3^-$ concentration | $\text{NH}_3$ FE | $\text{NH}_3$ yield rate  | Ref.      |
|--|-------------------------------|------------------|---|-----------|
| CuNi-BDP                                       | 0.1 mol/L                     | 90.1% (-0.5 V)   | $28.8 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ (-0.7 V)  | This work |
| Fe/Cu-HNG                                      | 0.1 mol/L                     | 92.5% (-0.3 V)   | $18.4 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ (-0.5 V)  | [S1]      |
| $\text{Cu}_7\text{Ni}_3/\text{OMC}$            | 500 mg/L                      | 78.9% (-0.4 V)   | $0.237 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ (-0.8 V) | [S2]      |
| $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$         | 0.1 mol/L                     | 94.9% (-1.0 V)   | $20 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-1.0 V)                 | [S3]      |
| Fe- $\text{V}_2\text{O}_5$                     | 0.1 mol/L                     | 97.1% (-0.7 V)   | $12.5 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-0.7 V)               | [S4]      |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{TP}$ | 0.1 mol/L                     | 88.4% (-0.7 V)   | $12.4 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-1.1 V)               | [S5]      |
| $\text{Ru}_1\text{Cu}_{10}/\text{rGO}$         | 100 mg/L                      | 98% (-0.05 V)    | $6.46 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-0.6 V)               | [S6]      |
| $\text{Cu}_{49}\text{Fe}_1$                    | 200 mg/L                      | 94.5% (-0.74 V)  | $3.91 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-0.74 V)              | [S7]      |
| Au/Cu SAAs                                     | 100 mg/L                      | 98.3% (-0.8 V)   | $3.28 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-0.8 V)               | [S8]      |
| $\text{Ru}/\text{WO}_{3-x}$                    | 0.1 mol/L                     | 95.1% (0 V)      | $12.38 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-0.6 V)              | [S9]      |
| $\text{Ni}_3\text{Co}_6\text{S}_8$             | 50 mg/L                       | 85.3% (-0.4 V)   | $2.338 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-0.4 V)              | [S10]     |
| $\text{Pt-Fe}_3\text{O}_4$                     | 0.1 mol/L                     | 80.7% (-0.8 V)   | $5.42 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ (-0.8 V)               | [S11]     |
| $\text{Cu}_3\text{P-Ni}_2\text{P}/\text{CP}$   | 200 mg/L                      | 95.25% (-0.6 V)  | $3.21 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-0.6 V)               | [S12]     |
| $\text{Cu-Co}_3\text{O}_4$                     | 5 mmol/L                      | 93.77% (-1.0 V)  | $3.23 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-1.0 V)               | [S13]     |
| $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O-NC}$            | 0.1 mol/L                     | 97.9% (-0.79 V)  | $7.65 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-0.79 V)              | [S14]     |
| $\text{Pd-CoO}_x$                              | 0.1 mol/L                     | 98.7% (-0.4 V)   | $30.3 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-0.4 V)               | [S15]     |

价态。采用紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis, TU-1810)进行光谱测试和产物定量分析。使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, PerkinElmer NexION 300X)测试样品的金属含量。

### 参考文献:

- [S1] ZHANG S, WU J H, ZHENG M T, *et al.* Fe/Cu diatomic catalysts for electrochemical nitrate reduction to ammonia. *Nature Communications*, 2023, **14**: 3634.
- [S2] ZHAO J, LIU L J, YANG Y, *et al.* Insights into electrocatalytic nitrate reduction to ammonia via Cu-based bimetallic catalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, **11(6)**: 2468.
- [S3] QIAO L L, LIU D, ZHU A Q, *et al.* Nickel-facilitated *in situ* surface reconstruction on spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for enhanced electrochemical nitrate reduction to ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, **340**: 123219.
- [S4] ZHANG N N, ZHANG G K, SHEN P, *et al.* Lewis acid Fe-V pairs promote nitrate electroreduction to ammonia. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33(13)**: 2211537.
- [S5] HE X, LI J, LI R Z, *et al.* Ambient ammonia synthesis via nitrate electroreduction in neutral media on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles-decorated TiO<sub>2</sub> nanoribbon array. *Inorganic Chemistry*, 2023, **62(1)**: 25.
- [S6] GAO W S, XIE K F, 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.
- [S7] WANG C H, LIU Z Y, HU T, *et al.* Metasequoia-like nanocrystal of iron-doped copper for efficient electrocatalytic nitrate reduction into ammonia in neutral media. *ChemSusChem*, 2021, **14(8)**: 1825.
- [S8] YIN H B, PENG Y, LI J H. Electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia via a Au/Cu single atom alloy catalyst. *Environmental Science & Technology*, 2023, **57(8)**: 3134.
- [S9] FU H C, LU S, XIN Y, *et al.* *In situ* bulk hydrogen intercalation in a mirror-symmetric Ru/WO<sub>3-x</sub> nanoarray boosts neutral electrocatalytic nitrate reduction to ammonia. *Energy & Environmental Science*, 2025, **18(2)**: 818.
- [S10] TAO W X, WANG P F, LI H, *et al.* Engineering sulfur vacancies optimization in Ni<sub>3</sub>Co<sub>6</sub>S<sub>8</sub> nanospheres toward extraordinarily efficient nitrate electroreduction to ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **324**: 122193.
- [S11] MAHMOOD S, ALDUHAISH O, AMMAR M, *et al.* Pt-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported on Ni foam nanocomposite for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia. *Electrocatalysis*, 2024, **15(1)**: 159.
- [S12] JIN M, LIU J F, ZHANG X, *et al.* Heterostructure Cu<sub>3</sub>P–Ni<sub>2</sub>P/CP catalyst assembled membrane electrode for high-efficiency electrocatalytic nitrate to ammonia. *Nano Research*, 2024, **17(6)**: 4872.
- [S13] YU J C, XI Z C, SU J H, *et al.* A Cu–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tandem catalyst for efficient electrocatalytic nitrate reduction at low concentration. *ACS Materials Letters*, 2024, **6(7)**: 2591.
- [S14] LI Y, HE Y H, PU Y J, *et al.* Electron-deficient CoO induced charge redistribution on CuCoO-NC nanohybrid for electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia. *Fuel*, 2025, **380**: 133159.
- [S15] WANG Y, ZENG Y J, XIE J W, *et al.* Electrochemically co-deposited Pd-CoO<sub>x</sub> coating for efficient synergistic electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia. *Green Chemistry*, 2025, **27(6)**: 1763.