

原子级序构催化材料：面向硝酸盐还原与器件集成

丛玉婷, 古 霖, 吴紫阳, 王 辉, 杨建平

(东华大学材料科学与工程学院, 先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620)

摘 要: 电催化硝酸盐还原(NO_3RR)为全球氮污染治理与可再生能源转化提供了重要路径, 并推动“电化学氮循环”成为前沿研究方向。然而, 当前 NO_3RR 体系多以“材料类别”进行分类与讨论, 其反应性能通常源于多位点协同作用, 导致活性或选择性难以归因于明确结构单元, 从而增加了机理解析难度并限制结论的可比性与迁移性。原子级序构将研究重心从宏观与介观尺度转移至原子尺度, 通过精确调控原子种类、位置、配位环境等, 实现活性中心的可识别、有序、可设计, 为 NO_3RR 提供了统一且可计算的语言, 系统建立了结构-机理-性能的关系。本文从原子活性位点尺度、局域键合与配位环境以及原子排列有序度三个维度构建统一分类框架, 总结原子级序构催化剂的理性设计策略及其在器件集成中的应用探索, 为高性能 NO_3RR 催化剂的定向设计和工程应用实践提供理论参考。

关键词: 氮循环; 电催化; 硝酸盐还原; 设计策略; 器件集成

中图分类号: O6-1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)07-2260-12

网络出版时间: 2026-06-02



氮循环是重要的生物地球化学循环之一, 与人类活动密切相关^[1-3]。近年来, 化石燃料燃烧和农业化肥的过量使用导致含氮污染物大量累积, 破坏了氮循环平衡^[4]。这些污染物大多以硝酸盐形式进入水体和土壤, 对生态系统和公众健康构成严重威胁, 使硝酸盐污染成为亟待解决的全球性环境挑战^[5-6]。尽管传统生物脱氮及物化处理技术在实际工程中已有应用, 但仍存在反应条件苛刻、能耗高及存在二次污染风险等局限^[7]。因此, 开发更加高效、绿色且可调控的新型替代技术成为当务之急。

在此背景下, 电催化硝酸盐还原(nitrate reduction reaction, NO_3RR)利用电子和水作为质子供体, 可直接与可再生电力系统耦合, 被愈发视为前景广阔的脱氮技术^[8-9]。从能源视角看, NO_3RR 不仅能实现环境治理, 还可将含氮污染物转化为高附加值产物(如氨), 为可再生能源储存与转化提供新载体^[10-11]。基于这一战略价值, 国际纯粹与应用化学联合会(international union of pure and applied chemistry, IUPAC)将“电化学氮循环”列为 2024 年度化学领域十大新兴技术之一^[12-13]。

尽管近年 NO_3RR 领域的研究快速发展, 报道的催化体系与性能指标日益丰富, 但整体结论仍呈碎片化特征。这主要源于两方面原因: 1) NO_3RR 属于典型的多步质子耦合电子反应, 涉及多种含氮中间体的连续转化, 反应路径高度复杂, 使机理难以被清晰归纳, 也增加了催化剂理性设计的难度^[14-15]; 2) 大量研究仍聚焦于纳米颗粒、多相界面或复合催化体系等材料层级, 其催化性能通常源于多种活性位点或多重效应的协同贡献^[16]。真实的活性结构及其动态演化行为在原子水平上尚未得到有效探测。这种活性中心的模糊性导致结构-性能归因不确定, 限制了不同研究之间的可比性与迁移性。

在此背景下, 将研究视角聚焦至原子层级, 围绕“原子级序构”重新理解 NO_3RR 催化过程。与传统多位点催化材料相比, 这种高度清晰的序构关系使得催化剂能够呈现出结构可识别性与受控排列有序的活性中心, 为系统建立吸附能调控、电子转移行为及反应中间体转化路径之间的构效关系提供有力支撑。基于此, 本文以原子级序构为核心视角, 系

收稿日期: 2026-03-17。 修订日期: 2026-04-07。

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划培育项目(92163121)。

第一作者: 丛玉婷(2000—), 女, 博士研究生。

通信作者: 杨建平(1984—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2026-03-17. Revised date: 2026-04-07.

First author: CONG Yuting (2000—), female, Doctoral candidate.

E-mail: nancong816@163.com

Correspondent author: YANG Jianping (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jianpingyang@dhu.edu.cn

统梳理 NO_3RR 催化材料的结构体系, 从原子活性位点的尺度、原子位点局域键合与配位以及原子排列有序度三个维度构建统一的分类框架, 并总结了原子级序构催化剂的理性设计策略及器件集成应用, 为高性能 NO_3RR 催化材料的原子级定向研究与设计提供理论参考。

1 原子级序构催化材料与性能调控

原子级序构指材料在原子尺度上存在可辨识、可重复、受控排列的结构单元, 这些位点有明确的

配位环境、原子间距和局域电子结构, 能够为催化反应提供可预测和可调的反应位点(图 1)。在这一基于本征结构特性的描述框架下, 不同 NO_3^- 还原反应体系之间可以实现横向对比与纵向研究。

1.1 活性位点尺度调控催化性能

对于多电子、多中间体的 NO_3RR 而言, 活性位点尺度会直接影响中间体吸附方式与反应路径选择, 从而决定最终的反应性能和选择性^[17]。因此, 从有序可控的位点尺度出发建立结构-性能关联, 是实现 NO_3RR 精准调控的重要路径。

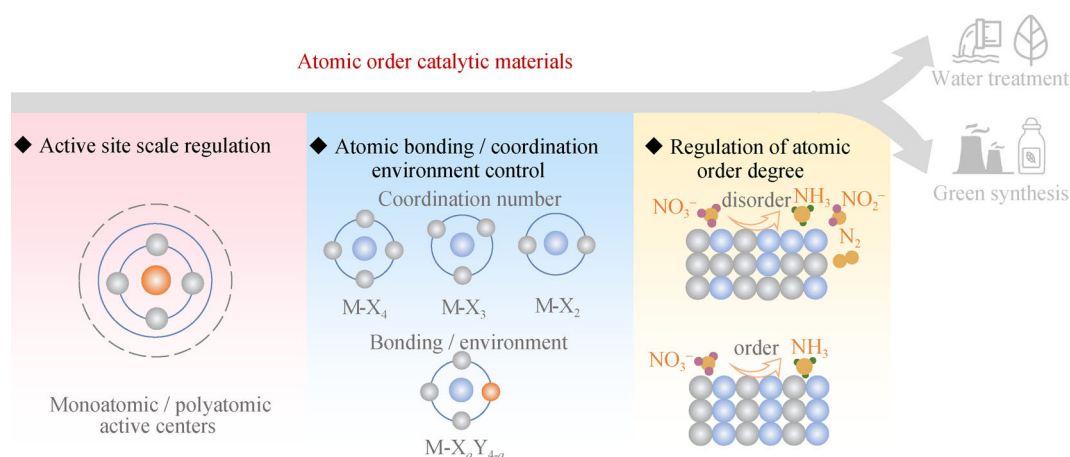


图 1 原子级序构催化材料的分类

Fig. 1 Classification of atomic-level ordered structure catalytic materials

1.1.1 孤立单原子位点 虽然许多碳载体单原子催化剂在空间分布上呈现统计性无序, 但其局域配位环境通常具有明确且统一的序构结构(如 M-N_x)。因此, “孤立单原子位点”被视为原子级序构催化材料中最基础、最具代表性的结构形态, 其特征在于将活性中心高度分散至单个金属原子, 从而实现理论上的 100% 原子利用率。

单原子催化剂(single-atom catalysts, SACs)常被视为 NO_3RR 构效关系的“基准模型”, 为建立清晰的结构-性能关联提供理想平台。近年来, 围绕单原子位点结构与活性调控的研究也逐步走向理性化。Zhu 等^[18]结合理论计算与实验验证, 对 SACs 进行系统设计。基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)系统评估了 7 种 3d 过渡金属单原子催化剂的硝酸盐催化性能, 重点关注硝酸盐吸附能力、极限电位及对析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)的抑制能力。结果表明, 双吡啶锚定的 Cu SACs 催化剂表现最优。进一步的电子结构分析显示, Cu 位点与 $^*\text{NO}_3^-$ 之间的存在显

著的轨道杂化效应, 有效削弱了 N—O 键强度, 从而促进了硝酸盐还原反应。

1.1.2 邻位多原子位点 在原子级序构设计框架下, 相邻金属原子能够在受限空间中被稳定锚定并形成具有明确结构的邻位多原子位点, 催化中心便由孤立原子位点拓展为具有协同效应的多原子活性单元。通过桥式吸附、多中心电子转移或分步活化等机制, 提高对硝酸盐还原反应路径的调控能力^[19]。

作为邻位多原子位点的典型代表, 双原子催化剂能够通过原子间的协同效应, 实现对路径和产物分布的有效调控。Wu 等^[20]采用配体介导及高温热解策略, 通过调控 Sn 负载量可精准控制原子间距, 在炭黑载体上构筑 Sn 双原子位点。相较单原子体系, Sn 双原子体系可显著抑制 NH_3 生成路径, 有效强化 N—N 耦合过程, 从而提高 N_2 的选择性。其机制在于相邻 Sn 位点降低 NO 与活性氢(H^*)重组形成 NOH 的能垒, 并促进 $^*\text{N}$ 扩散与耦合。Zhang 等^[21]在 Cu-M-N-C(M=Fe, Co, Ni, Mn, Zn)体系中提出

双原子位点作为最小协同单元的接力催化机制。在 Cu-Fe-N-C 体系下, Fe 位点降低水分子解离势垒, 为 Cu 位点上吸附的含氮中间体持续提供 H*, 从而实现优异的催化性能。

1.2 原子键合/配位环境调控催化性能

原子级序构材料中, 原子键合与配位环境的调控, 本质上关注的是键合方式及电子耦合状态对催化行为的影响。通过调节键长、配位数与局域对称性, 可重构活性中心的电子结构与界面微环境, 进而调控中间体吸附强度及质子/电子转移过程, 最终影响 NO₃RR 的热力学趋势与动力学路径^[22–23]。

1.2.1 金属–金属键配位结构 金属–金属键的键长、强度及其局域电子结构特征决定活性中心的反应属性与界面调控能力^[24]。单原子合金(single atom alloy, SAA)作为金属–金属键调控的典型体系, 表现出显著的电子局域性, 可作为可辨识的反应中心参与催化, 体现“电子孤立而非空间孤立”的原子级序构特征^[25]。其明确的结构特征为硝酸盐电还原的构效关系解析与机理研究提供了理想模型。

Gao 等^[26]通过构建核壳有序 Cu/CuAu 单原子合金纳米晶, 实现了对金属–金属键合环境与原子层厚度的精确调控。在该体系中, 表面 Cu 位点的 d 带中心上移, 增强了 *NO₃ 吸附, 位于次表面和表面的 Au 原子增强了对 *N 的排斥作用, 削弱了过强结合, 促进中间体质子化, 加速 NH₃ 的生成。将金属–金属键调控拓展至二维金属烯单原子合金, Cong 等^[27]利用界面亲氧性策略与 DFT 高通量筛选, 构建了 Sn₁Pd 单原子合金金属烯气凝胶。原子级 Sn–Pd 键合序构显著增强了 Pd 表面对含氧氮物种的亲氧性, 加速 NO_x 中间体转化并实现 *N 路径精准调控, 提升 N₂ 选择性。

对金属–金属键的键长与配位环境进行精确调控, 是实现单原子合金催化反应热力学与动力学优化的关键策略。Zhu 等^[28]通过热处理诱导晶相转变, 构建了密排六方晶体结构(hcp)、面心立方晶体结构(fcc)及 hcp/fcc 3 种 Ru₁Co 单原子合金。图 2a 所示, 不同的晶相下 Ru–Co 键长存在差异, 其中 hcp 相 Ru–Co 键长最短, 增强了原子间相互作用并伴随表面电势正移。这种结构与电子特征的变化显著强化了 NO₃[–]吸附、降低关键步骤(*NO→*NHO)的能垒, 从而提升反应活性(图 2b)。这一结果验证了金属–金属键构型在调控反应活性与选择性中的关键作用。

1.2.2 金属–非金属键配位结构 S、Se、P、N

等非金属原子参与成键, 不仅改变金属中心的配位环境与键合方式, 还构筑金属–非金属的协同活性单元^[29]。在这种原子级序构下, 电子结构特征、局域配位环境以及界面效应得到有效调控, 从而实现对活性和选择性的积极影响。

Yu 等^[30]通过构建 Ag–N/O 键合序构调控 Ag 位点的局域配位环境, 显著增强底物 NO₃[–]的吸附能力, 并加速 *NOH/*NH 等关键中间体的转化, 使反应优先沿低能垒路径 *NO→*NHO→*NHOH→NH₃ 进行, 实现法拉第效率大幅提高, 超过 90%。研究表明, 金属–非金属键的引入常伴随配位不饱和与局域对称性破缺, 诱导金属轨道分裂与电子云各向异性分布^[31]。Guo 等^[32]构建了不对称 Cu–N₃O₁ 单原子结构, 其中 Cu–O 配位诱导缺电子 Cu 中心强化了 NO₃[–]吸附, 富电子含氧官能团促进 H*供给, 实现了电子结构与质子输运的协同优化, 性能显著优于传统对称的 Cu–N₄ 构型(图 2c 和图 2d)。此外, 第二配位层及更远程的化学环境亦可通过电子离域与场效应调节金属中心电子结构, 影响吸附行为与反应动力学。Huang 等^[33]发现在 Cu–N–C 单原子体系中, 掺杂于第一配位层和第二配位层的 B 原子分别诱导 Cu–N 键拉伸与压缩, 实现 Cu 价态与 d 带中心的双向调控, 使电子结构逼近吸附“火山曲线”最优区间, 同时降低了 NO₃RR 与水解离的能垒, 最终实现了 98.2% 的产氨法拉第效率和 4.6 mmol·h^{–1}·cm^{–2} 的氨产率。

1.3 原子有序度调控催化性能

合金体系中原子排列有序度决定了电子结构均一性及中间体吸附能分布宽度, 同时是调控催化反应路径、选择性与稳定性的关键参数^[34]。相比无序固溶体, 原子排列精确可调的金属间化合物在保持多组分协同效应的同时, 实现活性中心几何构型与电子结构的精准定义, 为 NO₃RR 提供可编程化的理想模型。

1.3.1 二元金属有序度调控 在原子高度有序的金属间化合物中, 每一晶体学位点由单一元素占据, 赋予活性中心高度确定的几何构型^[34]。Lan 等^[35]通过电化学诱导相转变, 制备了纳米多孔 CuZn 有序金属间化合物。其中, Cu 与 Zn 在晶格中规则排列, 形成孤立的异金属对位点。这种有序的原子构型一方面调控了 *NO₂ 的氢化能垒, 另一方面协同促进了水分子解离与 H*供给, 从而同步提升了 NH₃ 的生成动力学与选择性, 彰显了原子排列序构在催化剂设计中的关键作用。Wu 等^[36]的最新研究进一步揭

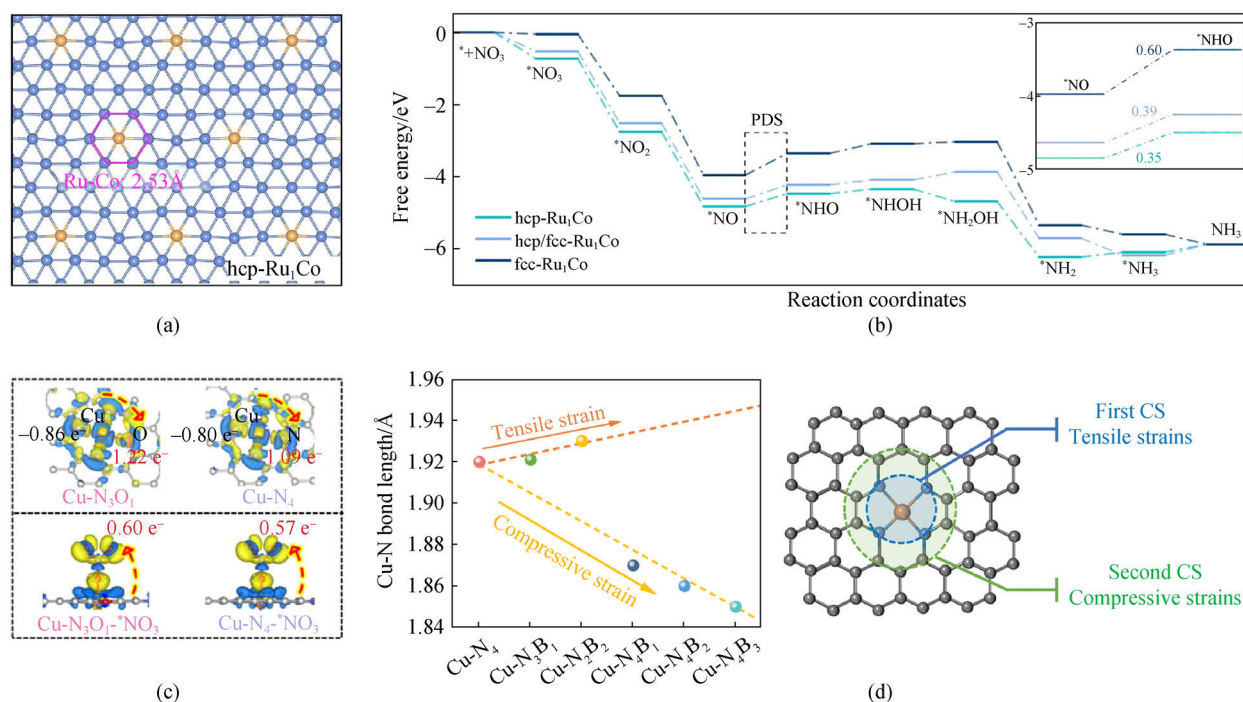


图 2 (a)优化的 hcp-Ru₁Co 结构模型^[28]; (b)NO₃RR 在 hcp-Ru₁Co, hcp/fcc-Ru₁Co 和 fcc-Ru₁Co 上的自由能^[28]; (c)Cu-N₃O₁、Cu-N₄、Cu-N₃O₁-*NO₃ 和 Cu-N₄-*NO₃ 模型的电子密度差^[32]; (d)Cu-N-C 与 B 的第 1 次和第 2 次 CS 修饰引起的 Cu—N 键长变化^[32]

Fig. 2 (a) Optimized structure models of hcp-Ru₁Co^[28]; (b) Free energy diagrams of NO₃RR over hcp-Ru₁Co, hcp/fcc-Ru₁Co, and fcc-Ru₁Co^[28]; (c) Electron density difference of Cu-N₃O₁, Cu-N₄, Cu-N₃O₁-*NO₃, and Cu-N₄-*NO₃ models^[32]; (d) Change of the Cu-N bond length induced by the first and second CS modification of Cu-N-C with B^[32]

示了原子排列方式对反应产物的决定性影响。他们通过构建有序异质(o-CuPd)与相分离同质(Cu-Cu/Pd-Pd)两种表面模型,首次阐明了表面原子基元对*NO/*N 中间体吸附强度的调控机制,并系统解耦了 N-N 偶联(N₂ 路径)与 N-H 偶联(NH₃ 路径)的竞争关系。具体而言,有序 CuPd 表面以 Cu-Pd 异质基元为主,对*NO/*N 呈现适中吸附,优先发生 N-N 偶联生成 N₂;而相分离 CuPd 表面则以 Cu-Cu 与 Pd-Pd 同质基元为主。Cu 区对*NO/*N 吸附较弱,驱动 N-H 偶联生成 NH₃,Pd 区则因吸附过强而抑制 N₂ 脱附。这一发现为通过原子尺度序构设计精准调控催化路径提供了有力证明。

1.3.2 多元金属有序度调控 二元金属间化合物虽可提供结构确定性的活性位点模型,但其组分自由度受限,难以满足复杂多步反应的需求。因此,将“原子排列有序性”拓展至多组分体系,构建兼具高熵成分空间与晶格占位确定性的有序高熵金属间化合物,成为原子序构调控的重要前沿方向^[37]。

Zhu 等^[38]构建的 Pt 基高熵金属间化合物(high entropy intermetallic, HEI)通过将多种金属元素锁定于确定晶体学位点,形成高有序度下的多金属协同

活性中心网络。Pt-X 桥接位点优化氮氧中间体吸附,Pt 位点促进 H* 生成,二者构建了串联还原路径,使该材料在酸性与碱性条件下均实现>97%的 NH₃ 法拉第效率,并展现出优异的稳定性。Ma 等^[39]利用 HEI 原子占位可控性,构筑了 FeCoNiGeSb-HEI,使 Fe/Co/Ni 与 Ge/Sb 分别占据不同晶体学位点,形成具有明确分工的多金属反应中心。其中 Co 位点主导降低了限速步骤能垒,Ge/Sb 有效抑制 HER,充分体现了原子排列有序度在 NO₃RR 中实现位点功能解耦与协同调控的优势。

2 原子级序构驱动的材料理性设计范式

原子级序构催化的核心在于明确的结构单元与可定义的活性位点,从而能够建立可靠的结构-性能对应关系,为第一性原理计算与机器学习的深度融合提供理想模型体系^[40-42]。借助电子结构、局部配位环境等高维特征,机器学习可从复杂变量中识别影响电催化性能的关键因素,实现对催化剂构型与反应行为的解析与高通量预测,降低实验筛选成本并提升设计效率^[43](图 3)。

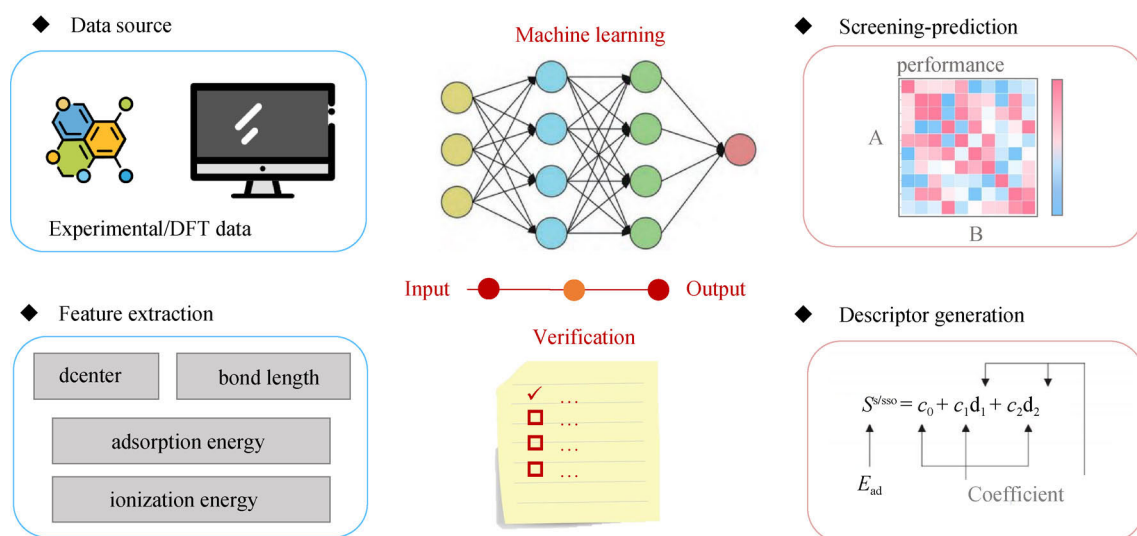


图3 原子级序构材料的机器学习框架

Fig. 3 Machine learning framework for atomic-scale ordered materials

2.1 材料筛选及性能预测

基于明确原子位点构型的第一性原理计算,在候选材料筛选中展现出较强的预测能力^[44]。Niu等^[45]以氯化碳负载过渡金属单原子体系为模型,系统解析 NO_3^- 向 NH_3 转化的反应路径,揭示金属-载体电荷转移对 NO_3^- 吸附与反应选择性的调控作用,并通过投影态密度与晶体轨道哈密顿布居分析,从电子结构层面建立了活性位点构型与催化性能之间的内在关联,为单原子位点的定向设计提供了理论依据。在此基础上,数据驱动方法进一步拓展了新材料发现的维度。大语言模型(large language model, LLM)与文献挖掘技术的引入,使结构信息、实验结果与理论数据能够在更大规模上实现整合^[46]。Yi等^[47]通过 LLM 辅助文献挖掘预测催化行为,并建立吸附能与 Cu 的 d 带中心之间的映射关系,为 M-Cu SAAs 的快速筛选与合成提供反向指导,成功制备出高效 NiCu 催化剂,在 NO_3RR 中获得约 95% 的法拉第效率。

同时,多活性位点的原子级序构结构能够提供可调控的配位环境与电子结构,为突破传统吸附能的线性标度关系提供新的结构自由度,因此成为理论计算与数据驱动设计重点关注的研究对象。Gao等^[48]以定义明确的有序金属间化合物 CuPd 纳米立方体为模型体系,通过机器学习研究发现,正是这种序构诱发的电子结构变化,重塑了金属 d 带中心与吸附物前线轨道之间的 Pauli 排斥相互作用。在这种作用下,重新分配了表面成键与斥力对吸附能的贡献比例,使不同中间体的吸附行为产生差异化响

应,从而突破了原本受线性标度关系限制的吸附能。这一机制展现了有序金属间化合物在打破能量平衡限制、提升催化活性方面的显著潜力。

2.2 描述符构建与可解释预测模型

在原子级序构能够明确界定活性位点构型的前提下,将复杂局域结构信息转化为可计算、可预测的结构表征参数,是实现可靠构效映射与反向设计的核心问题^[48]。相较于传统单一吸附能或线性参数,整合电子结构、配位环境与反应热力学信息的高阶描述符,能更全面刻画活性位点的本征特性^[49, 50]。

基于此, Liu 等^[51]将能量跨度模型与巨正则恒电势理论结合,并引入全新的活性描述符 $\Phi_{\text{max}}(\eta)$,探究了催化活性与活性位点本征特性间的内在关联。分析表明,该描述符与活性位点的局域结构密切相关,其中 NO-金属平均键长、掺杂原子第一电离能及金属 d 带中心是决定单原子合金催化性能的关键因素(图 4a~图 4d)。通过符号回归建立解析表达式,实现了电子结构特征与催化活性之间的定量关联,揭示了活性中心本征性质与催化性能之间的结构-性能映射关系(图 4e)。Zhu 等^[52]系统构建不同空位与配位壳层构型结构单元,实现对 286 种原子级结构单元的催化剂空间的筛选识别。机器学习特征贡献分析表明单原子价电子数(N_V)、氮掺杂浓度(D_N)、氮配位构型(C_N)为三大主控特征,以此揭示了适度*NO 吸附与电子、自旋匹配间存在的调控机理。基于此,将金属中心本征性质、多壳层配位特征及关键中间体构型参数统一纳入多维描

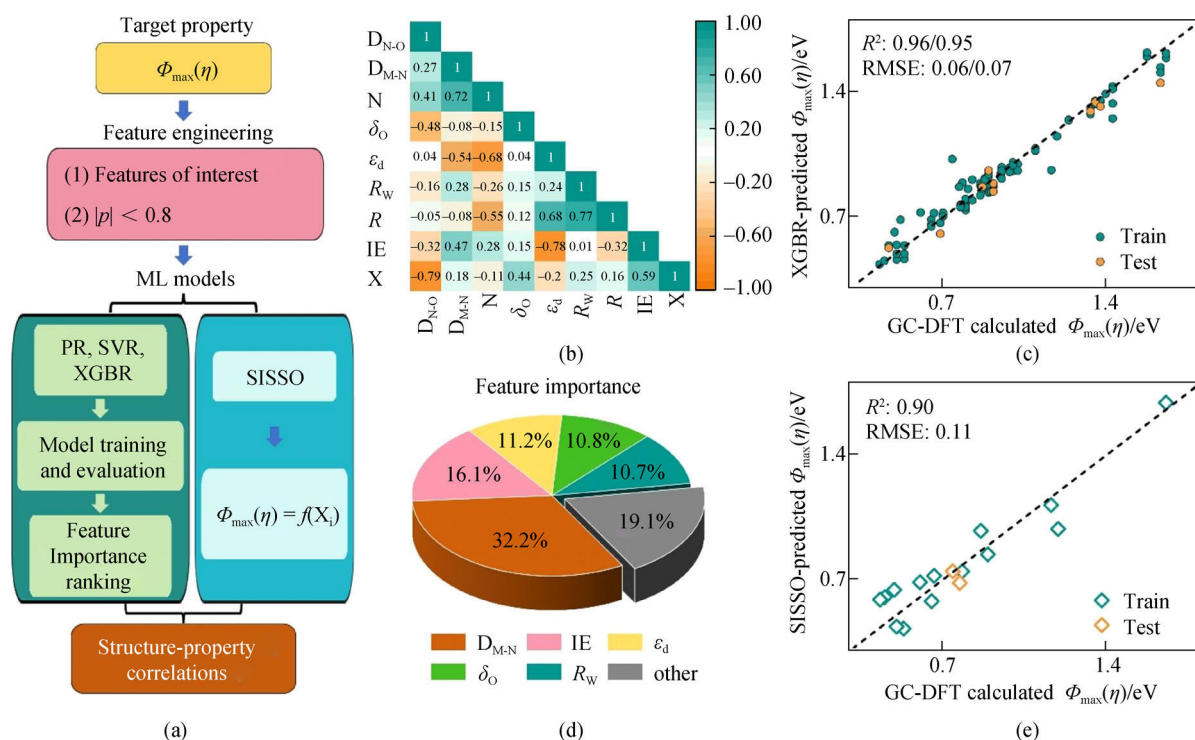


图 4 (a) 特征工程的机器学习工作流程^[51]; (b) 由皮尔逊相关系数推断的热图^[51]; (c) 比较了 GC-DFT 和 ML 预测的 $\Phi_{\max}(\eta=0.43 \text{ V vs. RHE})$ ^[51]; (d) XGBR 重要特征的排序^[51]; (e) GC-DFT 和 SISSO 预测 $\Phi_{\max}(\eta=0.43 \text{ V vs. RHE})$ 的比较^[51]
 Fig. 4 (a) Machine learning workflow with feature engineering^[51]; (b) Heat map inferred by Pearson's correlation coefficient^[51]; (c) Comparison between GC-DFT and ML predicted $\Phi_{\max}(\eta=0.43 \text{ V vs. RHE})$ ^[51]; (d) The ranking of the important features of XGBR^[51]; (e) Comparison between GC-DFT and SISSO predicted $\Phi_{\max}(\eta=0.43 \text{ V vs. RHE})$ ^[51]

述符 ψ , 成功构建了兼具可解释性与迁移能力的预测模型。

需要强调的是, 上述基于原子级序构的理性设计策略能够在理想条件下实现对中间体吸附能与反应路径的精准调控, 但其性能优势往往受限于实际工作环境中的传质与界面条件。而在实际器件中, 不同反应器构型直接影响离子的传输、三相界面结构以及这些“原子级设计参数”的有效表达。因此, 如何将材料层面的结构优势与器件层面的传质与界面调控相耦合, 成为实现催化性能放大的关键问题。

3 原子级序构材料面向器件集成应用进展

原子级序构催化材料在结构可控性与本征活性方面展现出显著优势。然而, 这类催化剂的性能往往依赖于特定的中间体吸附能窗口与反应路径, 对反应环境的稳定性较为敏感。在实际电催化体系中, 反应器构型通过调控传质过程与界面微环境, 直接决定了催化剂的本征优势能否在高电流密度与长期运行条件下得到有效发挥。因此器件结构也成为连接原子尺度催化设计与工程应用性能输出之间的关

键环节(图 5)。设计并开发能够维持稳定反应环境的器件体系, 对于充分发挥原子级序构催化剂的性能潜力至关重要。为了更直观地比较不同原子级序构催化剂在各类器件中的性能表现, 本文总结了代表性研究工作, 如表 1 所示。

3.1 流动池体系

单池以及 H 型池因结构简单、操作便利而广泛用于催化剂筛选与机理研究。但其静态电解质传质受限, 易导致反应物耗竭与扩散极化, 难以支撑高电流密度下的稳定运行, 从而限制了原子级活性位点优势的放大^[53]。为提升 NO_3^- 传质效率与反应通量, 流动池体系通过连续循环电解液维持供给, 使反应能够在更高电流密度下稳定进行, 为原子序构催化剂的器件级放大提供了结构基础^[54]。

在此框架下, 将原子级活性位点嵌入膜与孔道结构中, 可同时提升位点暴露度与反应物局域富集能力。Wang 等^[55]通过将单原子催化剂构筑于碳纳米管交织的纳米多孔电化学膜中, 实现了原子级活性位点与器件结构的协同耦合。该自支撑结构不仅显著提高了单原子的暴露度与利用率, 还通过受限纳米孔道诱导硝酸根的富集与定向传输, 从而强化

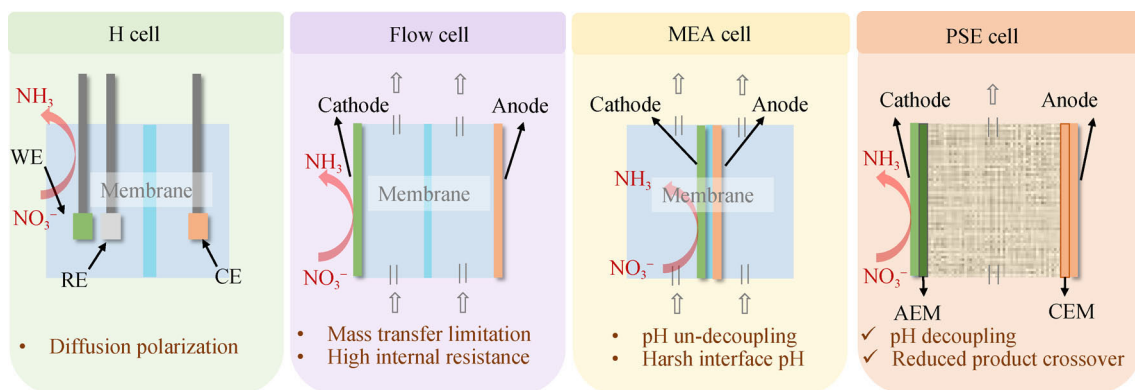


图5 反应器件结构对比图

Fig. 5 Comparison diagram of reaction device structures

表1 硝酸盐电还原在器件集成方面的应用

Table 1 Application of nitrate electroreduction in device integration

Catalyst	Type	Condition	Current density	Running time	Performance	Ref.
Fe ₁ /NCBd@CNT-FEM	Flowcell	100 mg/L NO ₃ ⁻ -N + 50 mmol/L Na ₂ SO ₄	6.4 mA·cm ⁻²	10 s	Removal rate: 86% FE(NH ₃): 86.4%	[55]
PdSn metallene aerogels	Flowcell	500 mg/L NO ₃ ⁻ -N + 1 mol/L KOH	432 mA·cm ⁻²	3 h	Removal rate: 97% Selectivity(N ₂): 100%	[27]
F,P-Co	Flowcell	0.1 mol/L K ₂ SO ₄ + 10 mmol/L KNO ₃	200 mA·cm ⁻²	200 h	FE(NH ₃): 90% Yield: 889.5 μmol·cm ⁻² ·h ⁻¹	[56]
IPN-CuCo	Flowcell	1 mol/L NO ₃ ⁻ -N	7300 mA·cm ⁻²	200 h	FE(NH ₃): 90%	[57]
4H/fcc Au-Cu BBNs	Flowcell	1 mol/L KOH + 1 mol/L KNO ₃	1000 mA·cm ⁻²		FE(NH ₃): 98.9% Yield: 116.2 mg·h ⁻¹ ·cm ⁻²	[58]
Co-Cu SCC	MEA	2 mol/L KNO ₃ + 1 mol/L KOH	100 mA·cm ⁻²	24 h	FE(NH ₃): 91.2%	[59]
Co catalyst	MEA	2000 mg/L NO ₃ ⁻ -N	1000 mA·cm ⁻²	1100 h	Yield: 70.9 mg·h ⁻¹ ·cm ⁻²	[60]
Cu catalyst	MEA	1 mol/L KCl + 0.5 mol/L K ₂ CO ₃ + 70 × 10 ⁻³ mol/L KNO ₃	200 mA·cm ⁻²	12 h	FE(NH ₃): >80%	[61]
Ag catalyst	MEA	2000 mg/L NO ₃ ⁻ -N + 1 mol/L KOH	100 mA·cm ⁻²	108 h	FE(NH ₃): 93% Yield: (7599 ± 216) μg·h ⁻¹ ·cm ⁻²	[62]
CuCo-in-CNT	MEA	0.1 mol/L Na ₂ SO ₄ + 100 mg/L NO ₃ ⁻ -N	100 mA·cm ⁻²	80 h	FE(NH ₃): >90%	[63]
Ru-CuNW	PSE	2000 mg/L NO ₃ ⁻ -N	100 mA·cm ⁻²	30 min	FE(NH ₃): >90%	[64]

界面吸附与反应动力学。Xie 等^[65]引入渗透式流动模式，通过优化电解液传输提升了催化界面的利用率。同时，采用直径 40 mm 的多孔柔性薄膜电极，实现了 NO₃RR 过程中离子的高效扩散与电子转移。

此外，考虑到 NO₃RR 等过程伴随气态产物生成，引入气体扩散电极(gas diffusion electrode, GDE)或气体管理结构，有助于减弱气泡在电极表面的滞留与覆盖问题，维持活性位点可及性与界面微环境稳定性。Cong 等^[27]在常规流动池基础上集成气体腔室，将电极与疏水透气的聚四氟乙烯膜紧密贴合，并通过蠕动泵引入负压实现气态产物的原位脱除，从而显著放大原子序 Sn₁Pd 金属烯气凝胶的催化

性能(图 6a)。Mi 等^[66]基于低电流密度下 NO₃RR 过程中原位生成的 NH₃ 主要以气态形式存在的认识，将 NO₃RR 电解室与气体扩散电极捕获单元进行集成，实现了 NH₃ 的同步生成与原位收集，进一步验证了气体管理结构在实现高效与稳定运行中的关键作用。

3.2 膜电极体系

相较于传统流动池，膜电极组件(membrane electrode assembly, MEA)通过零间隙结构将电极直接与离子交换膜集成，显著降低欧姆阻抗并提升离子传输效率。多个 MEA 单元可组装成电解槽堆栈，展现出工业级模块化放大潜力^[12]。Hu 等^[67]构建的

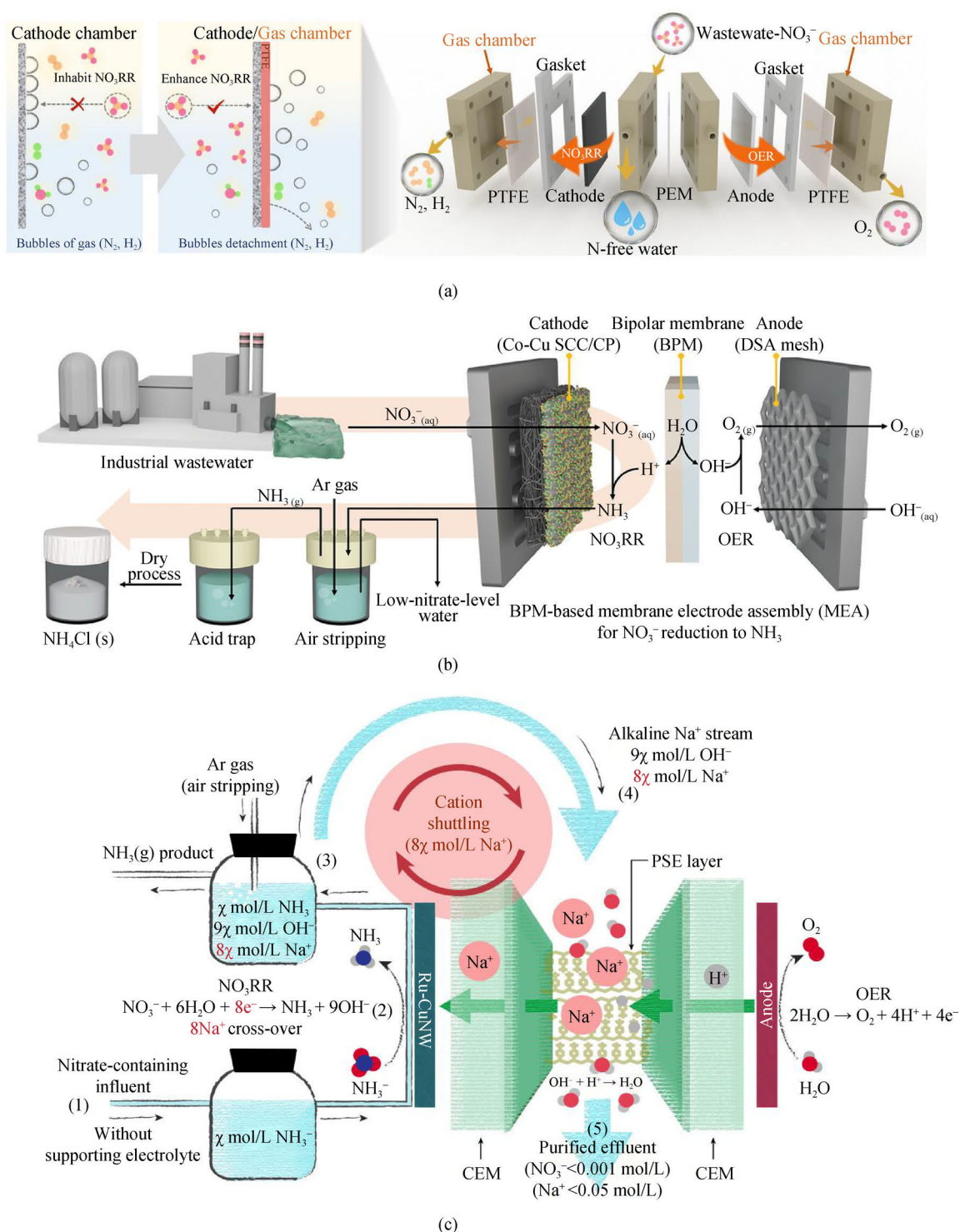


图 6 (a) Sn_1Pd 的流动反应器示意图^[27]; (b)Co-Cu SCC 在基于 BPM 的 MEA 系统中的应用及其氮转化方案^[59]; (c)无须支持电解质的 PSE 反应器处理 NO_3^- 进水的工艺流程示意图^[64]

Fig. 6 (a) Flow reactor schematic of Sn_1Pd ^[27]; (b) Application of the Co-Cu SCC in a BPM-based MEA system and the underlying nitrogen conversion scheme^[59]; (c) A schematic of our designed process for NO_3^- influent treatment using PSE reactor with no need of supporting electrolytes^[64]

MEA 体系延长了 NO_3^- 界面停留时间并强化局部传质, 突破常规流动电解槽的传质限制, 在 16 cm^2 电极面积下实现接近 100% 的氨法拉第效率和高电流输出, 验证了 MEA 对高通量反应放大的可行性。

然而, 常规 MEA 多依赖单极离子交换膜, 即阴离子交换膜和阳离子交换膜, 兼顾阴极还原与阳极氧化反应对 pH 值及离子环境的差异化需求, 但存在阴、阳离子交叉及产物互混等问题。双极膜

(bipolar membrane, BPM)由阳离子交换层与阴离子交换层构成,可通过界面水解离原位生成 H^+/OH^- ,在单器件内构建非对称 pH 值环境,为复杂电催化反应提供更灵活的微环境调控手段。Suh 等^[59]将 BPM-MEA 与原子级序构的 Co-Cu 单原子/团簇催化剂耦合,实现了高浓度 $NH_3(>1\text{ mol/L})$ 的稳定合成及克级的高纯度 NH_4Cl 粉末收集,产率达每天 2.1 g,体现了膜工程与原子序构协同放大的潜力(图 6b)。

尽管如此,传统 BPM 在高电流密度下易出现水解离效率衰减与界面分层,制约了其长期稳定性。Xu 等^[60]通过构筑共价互锁夹层型双极膜,使膜层结合强度与离子传输速率得到指数级增强,在 $1000\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下实现低能耗运行与超千小时稳定寿命,氨产率达 $70.9\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,并在连续 NO_3^- 电还原制氨体系中验证了其优异的器件稳定性与能效表现。进一步通过在 BPM 与电极间引入界面调控层或调节膜间结构,可实现对质子通量与局域 pH 值的精细调控,引导 NO_3RR 产物选择。Huang 等^[61]在 BPM-MEA 中引入插入层并结合碳酸盐质子清除策略,有效抑制 HER,显著提升氨生成速率与法拉第效率。

3.3 多孔固态电解质体系

BPM-MEA 虽建立了 pH 值梯度,但其离子传输能力仍有限,通常需要依赖高浓度电解质以维持离子传导,这与实际低盐度水体中 NO_3^- 治理场景存在明显脱节^[68]。为突破上述瓶颈,多孔固体电解质(porous solid electrolyte, PSE)反应器应运而生。通过在阴极与阳极之间引入多孔导电/离子传输层, PSE 将电极反应空间重新解耦,实现阴极碱性、阳极酸性的独立 pH 值调控,同时有效抑制离子与产物交叉,并为中间层反应提供平台。与 BPM 依赖膜内水解离建立 pH 值梯度不同, PSE 中的 pH 值分布由电极界面生成的 H^+/OH^- 沿多孔通道扩散形成,赋予体系更高的器件设计自由度与稳定性^[69]。

Chen 等^[64]设计了一种三室的 PSE 反应器,通过在阴、阳极之间引入聚合物基多孔固体离子导体层,协同优化了低欧姆阻抗与离子循环自维持。在该体系中,将一定浓度的 Na^+ 溶液引入中间层后,这些 Na^+ 在阴极室表面形成屏蔽层,有效阻止质子与催化剂表面的直接接触,提高阴极室中的局部 pH 值,抑制了与 NO_3RR 竞争的 HER。与此同时,阳极室中水发生氧化反应生成氧气、质子和电子,这些质子穿过中间层与其中的 OH^- 中和,实现电荷平衡而无须外加支持电解质(图 6c)。从原子级序构角

度来看, PSE 体系通过 pH 值解耦、离子通量调控和界面微环境优化,为原子级序构活性位点的电子结构优势与反应路径选择性提供了稳定放大条件,搭建起精细结构设计与工程化应用的衔接平台。

4 总结与展望

近年来,原子级序构的发展为硝酸盐还原反应中活性位点精确构筑与反应路径选择性调控提供了坚实的理论基础,推动该领域从经验摸索向理性设计转变。尽管当前在器件构型设计优化方面进展显著,但要实现实验室向稳定运行的工程体系转化仍面临多重挑战。基于现有研究基础,未来工作应重点聚焦以下方向:

1) 当前原子级序构催化材料的可控合成仍主要停留在实验室阶段,在结构稳定性与活性位点均一性调控等方面存在挑战。因此,发展兼具可控性与规模化的合成方法,是走向实际应用的关键。同时,在反应器集成与规模放大过程中,需系统克服传质限制、热管理与动力学匹配等工程方面的问题,以实现材料性能与装置条件的高效协同。

2) 在高电流密度或复杂电解质环境中,许多精细构筑的原子构型易发生配位重构、元素迁移甚至团聚失活,原位动态演变机制仍不清晰。在实际电化学环境中,催化剂表面可能经历价态波动、配位重构及中间体诱导的结构演化,这使得“真实活性位点”的识别仍具有挑战性。未来需结合原位/操作表征技术(如近环境压力 X 射线光电子能谱、原位光谱与成像技术等)与理论模拟,以揭示演变规律,为结构稳定性与性能优化提供可靠依据。

3) 目前,跨尺度构效关系的建立仍缺乏系统性框架。当前研究多集中于原子尺度的吸附能与反应路径分析,但器件层面的传质过程、界面环境及电场效应同样对催化性能产生重要影响,导致“理论预测-实验性能”之间仍存在偏差。未来需发展多尺度耦合方法,将密度泛函理论、微观动力学模拟与连续介质模型结合,并引入数据驱动或机器学习方法,实现从原子尺度到器件尺度的性能关联预测。

4) 尽管当前 NO_3RR 技术在能耗与运行成本方面展现出潜力,其大规模应用仍面临设备稳定性、产品分离效率、操作成本和市场条件等多重挑战。未来研究需从材料本征稳定性与器件运行条件优化两个层面协同推进,以实现高活性与高稳定性的统一。并引入技术经济分析以及生命周期评估,系统评估原子级序构催化剂的环境影响与碳足迹,为其

产业化可行性与可持续性发展潜力提供依据。

参考文献:

- [1] SUN M L, WANG H Y, FENG Y, et al. Electrodegradation of nitrogenous pollutants in sewage: From reaction fundamentals to energy valorization applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2024, 53(24): 11908–11966.
- [2] 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]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(15): 5183–5191.
- [3] GU L, KUANG M, CHEN J, et al. Perspective of nitrate reduction and nitrogen neutral cycle[J]. *Chin J Struct Chem*, 2023, 42(6): 100067.
- [4] ABASCAL E, GÓMEZ-COMA L, ORTIZ I, et al. Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 810: 152233.
- [5] WU Z Y, SONG Y H, LIU Y B, et al. Electrocatalytic nitrate reduction: Selectivity at the crossroads between ammonia and nitrogen[J]. *Chem Catal*, 2023, 3(11): 100786.
- [6] DUCA M, KOPER M T M. Powering denitrification: The perspectives of electrocatalytic nitrate reduction[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(12): 9726.
- [7] GU L, YANG J P. Electrochemical nitrate reduction for nitrogen neutralization cycle: Copper-based catalysts *via* atomic-level manufacturing[J]. *eMat*, 2025, 2(2): e70006.
- [8] MU J J, GAO X W, YU T, et al. Ambient electrochemical ammonia synthesis: From theoretical guidance to catalyst design[J]. *Adv Sci*, 2024, 11(15): 2308979.
- [9] ZHANG H R, WANG H J, CAO X Q, et al. Unveiling cutting-edge developments in electrocatalytic nitrate-to-ammonia conversion[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(16): 2312746.
- [10] XI Z C, HU H L, CHEN Q, et al. 2D catalysts for electrocatalytic nitrate reduction and C–N coupling reactions[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(33): 2425611.
- [11] LI L Q, XU L Y, WANG H Y, et al. Electrocatalytic nitrogen cycle: Mechanism, materials, and momentum[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(23): 9027–9050.
- [12] GU L, CONG Y T, WU Z Y, et al. Multiscopic microenvironment engineering in nitrate electrocatalytic reduction[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(43): 2500316.
- [13] LUO H, CHEN J, YANG J. Recent advances in transition metal-based catalysts for electrocatalytic nitrate reduction reaction[J]. *J Donghua Univ (Eng Ed)*, 2024, 41: 333–348.
- [14] HUANG H, PERAMIAH K, HUANG K W. Rethinking nitrate reduction: Redirecting electrochemical efforts from ammonia to nitrogen for realistic environmental impacts[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(8): 2682–2685.
- [15] JOHN J, MACFARLANE D R, SIMONOV A N. The why and how of NO_x electroreduction to ammonia[J]. *Nat Catal*, 2023, 6(12): 1125–1130.
- [16] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. *Science*, 2017, 355(6321): eaad4998.
- [17] PENG M, LI C Y, WANG Z H, et al. Interfacial catalysis at atomic level[J]. *Chem Rev*, 2025, 125(4): 2371–2439.
- [18] ZHU Y H, LI Y F, TIAN Y H, et al. DFT-guided design and synthesis of bipyridine-anchored copper single-atom catalysts for efficient nitrate-to-ammonia electroreduction across a broad pH range[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2026, 65: e17715.
- [19] WU Z Y, SONG Y H, GUO H C, et al. Tandem catalysis in electrocatalytic nitrate reduction: Unlocking efficiency and mechanism[J]. *Interdiscip Mater*, 2024, 3(2): 245–269.
- [20] WU X H, WANG X X, WU Y S, et al. Bilayer electrified-membrane with pair-atom tin catalysts for near-complete conversion of low concentration nitrate to dinitrogen[J]. *Nat Commun*, 2025, 16: 1122.
- [21] ZHANG X X, LIU X K, HUANG Z F, et al. Regulating intermediate adsorption and H₂O dissociation on a diatomic catalyst to promote electrocatalytic nitrate reduction to ammonia[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(18): 6717–6727.
- [22] CHU K B, WENG B, LU Z R, et al. Exploration of multidimensional structural optimization and regulation mechanisms: Catalysts and reaction environments in electrochemical ammonia synthesis[J]. *Adv Sci*, 2025, 12(11): 2416053.
- [23] WANG Y H, SUN M Z, ZHOU J W, et al. Atomic coordination environment engineering of bimetallic alloy nanostructures for efficient ammonia electrosynthesis from nitrate[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120(32): e2306461120.
- [24] ZHANG L L, YANG X F, LIN J, et al. On the coordination environment of single-atom catalysts: Pioneer account[J]. *Acc Chem Res*, 2025, 58(12): 1878–1892.
- [25] SHEN T, WANG S, ZHAO T H, et al. Recent advances of single-atom-alloy for energy electrocatalysis[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(39): 2201823.
- [26] GAO Q, YAO B Q, PILLAI H S, et al. Synthesis of core/shell nanocrystals with ordered intermetallic single-atom alloy layers for nitrate electroreduction to ammonia[J]. *Nat Synth*, 2023, 2(7): 624–634.
- [27] CONG Y T, WANG H, GU L, et al. Surface oxophilicity Driven^{*}N pathway tuning for selective nitrate electroreduction to nitrogen[J]. *Adv Mater*, 2026, 38(14): e21873.
- [28] ZHU X J, WANG Y C, QU K Y, et al. Modulating Ru–Co bond lengths in Ru₁Co single-atom alloys through crystal phase engineering for electrocatalytic nitrate-to-ammonia conversion[J]. *Nat Commun*, 2025, 16: 5742.
- [29] QIN R X, LIU K L, WU Q Y, et al. Surface coordination chemistry of atomically dispersed metal catalysts[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(21): 11810–11899.
- [30] YU J D, GAO R T, REN S J, et al. Single Ag atoms induce Ag–N/O bonds on WO₃ for ultrastable acid ammonia synthesis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(40): e202507696.
- [31] CAO P P, MU X Q, CHEN F J, et al. Breaking symmetry for better catalysis: Insights into single-atom catalyst design[J]. *Chem Soc Rev*, 2025, 54(8): 3848–3905.
- [32] GUO J Y, ZHANG L H, GUO Y B, et al. Oxygen-incorporation-engineered interfacial water modulation on single-atom Cu sites for enhanced dilute nitrate electroreduction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2026, 65(2): e16401.
- [33] HUANG T C, LIANG T Y, YOU J, et al. Coordination environment-tailored electronic structure of single atomic copper sites for efficient electrochemical nitrate reduction toward ammonia[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(21): 8360–8367.
- [34] LIN F X, LI M G, ZENG L Y, et al. Intermetallic nanocrystals for fuel-cells-based electrocatalysis[J]. *Chem Rev*, 2023, 123(22): 12507–12593.
- [35] LAN J, WANG Z, KAO C W, et al. Isolating Cu–Zn active-sites in ordered intermetallics to enhance nitrite-to-ammonia electroreduction[J]. *Nat Commun*, 2024, 15: 10173.
- [36] WU K Y, WU W, LIU S Y, et al. Switching N–N versus N–H couplings in nitrate electroreduction with CuPd surface atomic motifs[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2026, 65(13): e24218.

- [37] ZHANG Q, SONG M, LUO G Y, et al. Recent advances of high-entropy intermetallics for electrocatalysis[J]. *Chem Mater*, 2024, 36(22): 10967–10985.
- [38] ZHU G H, BAO W C, XIE M, et al. Accelerating tandem electroreduction of nitrate to ammonia *via* multi-site synergy in mesoporous carbon-supported high-entropy intermetallics[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(5): 2413560.
- [39] MA X, MA C Q, WANG Y C, et al. Precise control of active site configurations in high-entropy intermetallic compounds for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia[J]. *Angew Chem*, 2025, 137(29): e202502333.
- [40] LI Z C, ZHANG M X, SU X Z, et al. Machine learning-assisted Ru-N bond regulation for ammonia synthesis[J]. *Nat Commun*, 2025, 16: 7818.
- [41] REN C J, CUI Y, LI Q, et al. Single-atom saturation: A fundamental principle for single-atom-site catalyst design[J]. *J Am Chem Soc*, 2025, 147(16): 13610–13617.
- [42] SUN J K, TU R, XU Y C, et al. Machine learning aided design of single-atom alloy catalysts for methane cracking[J]. *Nat Commun*, 2024, 15: 6036.
- [43] SINGH A N, ANAND R, ZAFARI M, et al. Progress in single/multi atoms and 2D-nanomaterials for electro/photocatalytic nitrogen reduction: Experimental, computational and machine learning developments[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(28): 2304106.
- [44] HE X. Correlating nitrate adsorption with the local environments of FeCoNiCuZn high-entropy alloy catalysts using machine learning[J]. *Langmuir*, 2024: acs.langmuir.4c01071.
- [45] NIU H, ZHANG Z F, WANG X T, et al. Theoretical insights into the mechanism of selective nitrate-to-ammonia electroreduction on single-atom catalysts[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(11): 2008533.
- [46] WU J H, SHI R, ZHOU X, et al. Empowering chemistry experts with large language models for literature interpretation in single-atom catalysis toward advanced oxidation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2026, 65(2): e202520525.
- [47] YI M, WANG P F, SHI R G, et al. Pulse-electrodeposited single-atom alloys with steered surface hydrogenation dynamics for air-to-fertilizer synthesis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2026, 65(8): e21345.
- [48] GAO Q, PILLAI H S, HUANG Y, et al. Breaking adsorption-energy scaling limitations of electrocatalytic nitrate reduction on intermetallic CuPd nanocubes by machine-learned insights[J]. *Nat Commun*, 2022, 13: 2338.
- [49] RAZZAQ S, EXNER K S. Materials screening by the descriptor $G_{\max}(\eta)$: The free-energy span model in electrocatalysis[J]. *ACS Catal*, 2023, 13(3): 1740–1758.
- [50] LIU J W, LUO W Z, WANG L, et al. Toward excellence of electrocatalyst design by emerging descriptor-oriented machine learning[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(17): 2110748.
- [51] LIU J Y, WANG S A, TIAN Y Y, et al. Screening of silver-based single-atom alloy catalysts for NO electroreduction to NH_3 by DFT calculations and machine learning[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(2): e202414314.
- [52] ZHU Z, GAO S, ZHANG J, et al. Identifying the catalytic descriptor of single-atom catalysts in nitrate reduction reaction: An interpretable machine-learning method[J]. *ACS Catal*, 2026, 16(3): 2010–2022.
- [53] WANG K, CHEN Y, ZHAO T, et al. Breaking dilution limits: Electrocatalytic ammonia production from low-concentration nitrate streams[J]. *Adv Mater*, 2026, 38(7): e17391.
- [54] WU Z Y, SHI Z S, XIE F T, et al. Tandem catalysis enables high-rate nitrate electroreduction *via* interfacial water regulation[J]. *Adv Mater*, 2026, 38(19): e72651.
- [55] WANG X X, WINTER L R, WU X H, et al. Intensified atomic utilization efficiency of single-atom catalysts for nitrate conversion *via* electrified nanoporous membrane[J]. *Sci Adv*, 2025, 11(28): eads6943.
- [56] RAN J, FANG K Q, SUN Y L, et al. Atomically tandem F and P dual-doped co catalyst triggers NO_2 Spillover for enhanced ammonia electrosynthesis from dilute nitrate[J]. *Adv Energy Mater*, 2026, 16(4): e05148.
- [57] SU X H, LI M J, WEN Y K, et al. Atomically paired Cu-co dual sites for near-unity ammonia selectivity in nitrate electroreduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2025, 147(50): 46471–46482.
- [58] MA Y B, GUO L, CHANG L, et al. Unconventional phase metal heteronanostructures with tunable exposed interface for efficient tandem nitrate electroreduction to ammonia[J]. *Nat Commun*, 2025, 16: 7632.
- [59] SUH J, CHOI H, KONG Y J, et al. Tandem electroreduction of nitrate to ammonia using a cobalt-copper mixed single-atom/cluster catalyst with synergistic effects[J]. *Adv Sci*, 2024, 11(42): 2407250.
- [60] XU Z A, LIAO Y W, PANG M B, et al. A chemically interlocked bipolar membrane achieving stable water dissociation for high output ammonia electrosynthesis[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(9): 3815–3824.
- [61] HUANG P W, SONG H, YOO J, et al. Impact of local microenvironments on the selectivity of electrocatalytic nitrate reduction in a BPM-MEA system[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(28): 2304202.
- [62] ZHANG L C, LIU Y, LI L, et al. Aryl sulfur ligand-modulated silver catalysts with tailored binding affinity for selective nitrate-to-ammonia conversion[J]. *Nat Commun*, 2026, 17: 2553.
- [63] MENG L H, SHEN C S, ZHOU M, et al. Steering the nitrate electroreduction pathway *via* nanoconfinement-induced hydrogen-bond network regulation[J]. *Nat Water*, 2026, 4: 481–492.
- [64] CHEN F Y, ELGAZZAR A, PECAUT S, et al. Electrochemical nitrate reduction to ammonia with cation shuttling in a solid electrolyte reactor[J]. *Nat Catal*, 2024, 7(9): 1032–1043.
- [65] XIE F T, KANG X X, WU Z Y, et al. Built-in electric field boosted tandem catalysis for rapid electrochemical nitrate reduction to nitrogen[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(28): 26217–26228.
- [66] MI L R, HUO Q H, CAO J Y, et al. Achieving synchronization of electrochemical production of ammonia from nitrate and ammonia capture by constructing a “two-in-one” flow cell electrolyzer[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(44): 2202247.
- [67] HU Q K, YANG K, PENG O W, et al. Ammonia electrosynthesis from nitrate using a ruthenium-copper cocatalyst system: A full concentration range study[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(1): 668–676.
- [68] ZHONG W Y, GONG Z H, CHEN P Y, et al. Electrochemical reduction of nitrate to ammonia: From fundamental understanding to practical applications[J]. *Chem Catal*, 2024, 4(9): 101060.
- [69] ELGAZZAR A, WANG H T. Beyond molecular transformations in electrochemical porous solid electrolyte reactors[J]. *Nat Chem Eng*, 2025, 2(1): 3–7.

作者贡献声明:

丛玉婷: 构思论文框架、撰写论文

古霖、吴紫阳、王辉: 完善论文框架, 修订论文

杨建平: 概念构思、指导论文框架

Atomic-Level Ordered Catalytic Materials: For Nitrate Reduction and Device Integration

CONG Yuting, GU Lin, WU Ziyang, WANG Hui, YANG Jianping

(State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Extended Abstract

Electrocatalytic nitrate reduction (NO₃RR) emerges as a promising strategy for simultaneously addressing nitrogen pollution and enabling renewable energy conversion, thereby underpinning the emerging concept of an electrochemical nitrogen cycle. As a fundamental biogeochemical process, the nitrogen cycle is profoundly perturbed by anthropogenic activities, particularly excessive fertilizer application and fossil fuel combustion, resulting in the widespread accumulation of nitrate species in aquatic and terrestrial environments. This imbalance poses severe ecological and human health risks, rendering nitrate remediation an urgent global priority. Conventional nitrate removal technologies, including biological denitrification and physicochemical treatments, are extensively developed, but remain constrained by high energy consumption, stringent operating conditions, and the potential for secondary pollution. In contrast, NO₃RR employs electrons as clean reducing agents and water as a proton source to drive nitrate conversion under mild conditions, enabling seamless integration with a renewable electricity. Beyond pollutant removal, this process also facilitates the synthesis of value-added chemicals, such as ammonia, thereby offering a sustainable route for energy storage and chemical production. Reflecting its strategic significance, the electrochemical nitrogen cycle is identified as a key emerging direction in modern chemistry.

Despite rapid progress, the NO₃RR field remains fragmented and lacks a unifying framework. This challenge primarily stems from the intrinsic complexity of NO₃RR as a multistep proton-coupled electron transfer process involving numerous nitrogen-containing intermediates, leading to convoluted reaction pathways and ambiguous rate-determining steps. In addition, competing reactions such as hydrogen evolution also complicate the evaluation of catalytic selectivity. The existing studies are organized according to material categories, where catalytic performance typically originates from multi-site synergistic effects. Although such systems can deliver a high activity, they obscure the identification of true active centers and impede the establishment of clear relationships among structure, adsorption behavior, and catalytic performance, thereby limiting mechanistic insight and cross-study comparability. This lack of structural clarity also hinders the development of generalizable descriptors capable of linking electronic structure to reaction energetics. To overcome these limitations, increasing attention is directed toward atomically ordered catalysts as an emerging research paradigm. These systems allow for the construction of structurally well-defined and identifiable active centers *via* enabling precise control over atomic species, spatial distribution, and coordination environments. Such an atomic-level determinacy facilitates direct correlations among electronic structure, adsorption energetics, and reaction pathways, providing a foundation for descriptor-based understanding of catalytic behavior. In this context, representative systems, including single-atom alloys, intermetallic compounds, demonstrate an enhanced catalytic performance and an improved mechanistic clarity relative to conventional materials. Moreover, these model systems offer opportunities to examine the validity and limitations of scaling relationships and to explore strategies for breaking conventional activity and selectivity constraints.

This review proposes a unified classification framework for atomically ordered NO₃RR catalysts based on three key dimensions, *i.e.*, active site scale, local bonding and coordination environment, and atomic arrangement order. This multidimensional perspective enables a systematic comparison across diverse catalyst systems and supports the extraction of fundamental design principles. Furthermore, recent progress on rational catalyst design, descriptor development, and device-level integration is summarized, with an emphasis on bridging the gap between fundamental understanding and practical implementation. Collectively, this framework aims to provide a basis for the development of more predictive and transferable strategies in NO₃RR catalyst design.

Summary and prospects In summary, atomically ordered catalysts represent a transformative platform for advancing NO₃RR from empirically driven material exploration toward mechanism oriented and structure defined catalyst design. This approach enables more rigorous elucidation of relationships between structure and catalytic performance *via* establishing well defined and identifiable active centers, thereby enhancing the reproducibility, comparability, and transferability of catalytic insights. More importantly, such systems provide an opportunity to bridge fundamental descriptors, adsorption energetics, and reaction pathways, offering a unified basis for rational catalyst design. Despite these advances, several critical challenges remain. In particular, the dynamic evolution of active sites under realistic electrochemical conditions, including surface reconstruction and adsorbate induced structural changes, remains insufficiently understood. In addition, the intrinsic complexity of multi-intermediate reaction networks poses significant challenges for identifying reliable descriptors and key elementary steps. The persistent gap between model catalysts and practical systems, especially in terms of long-term stability, mass transport, and operating current density, further limits the translation of fundamental insights into real world applications. Addressing these challenges will require the integration of precise atomic level design with advanced operando characterization techniques and data driven methodologies, enabling the capture of dynamic catalytic processes and the accelerated discovery of excellent materials. The convergence of atomic scale structural engineering, mechanistic understanding, and system level optimization is expected to play a pivotal role in enabling efficient, selective, and scalable NO₃RR technologies, ultimately contributing to the realization of a sustainable electrochemical nitrogen cycle.

Keywords nitrogen cycle; electrocatalysis; nitrate reduction reaction; design strategy; device integration