孙彭亮,赵铮铮,郑 雄,等.单原子位点电催化硝酸盐还原合成氨研究进展 [J]. 中国环境科学, 2026,46(1):120-137.
Sun P L, Zhao Z Z, Zheng X, et al. Recent advances in single-atom site electrocatalysts for nitrate reduction to ammonia [J]. China Environmental Science, 2026,46(1):120-137.

单原子位点电催化硝酸盐还原合成氨研究进展

孙彭亮[1],赵铮铮[1],郑 雄[1,2,3*],赵红颖[2,4*],郑广宏[1],陈银广[1,3] (1.同济大学环境科学与工程学院,水污染控制与资源绿色循环全国重点实验室,上海 200092；2.同济大学长江水环境教育部重点实验室,上海 200092；3.上海污染控制与生态安全研究院,上海 200092；4.同济大学化学科学与工程学院,上海市化学品分析、风险评估与控制重点实验室,上海 200092)

摘要: 氨(NH_3)是支撑现代社会可持续发展的关键化工原料,但传统的哈伯-博施工艺等合成法仍面临高能耗与高碳排放的严峻挑战.近年来,基于可再生能源驱动的电催化硝酸盐还原反应(NO_3RR)因其在温和条件下可同步实现废水净化与高附加值产品合成,逐渐成为学科交叉的新兴研究热点.本综述系统总结了单原子位点催化剂在电化学NO_3RR领域的最新研究进展.首先阐述硝酸盐还原合成氨的作用机制,并探讨与机理研究相关的原位表征技术;其次系统评述单原子位点催化剂用于硝酸盐还原的研究进展,深入解析构效关系以指导高效催化剂设计;最后总结现有研究成果并展望该领域的未来发展方向.本综述旨在为环境友好型氨合成及硝酸盐资源化利用提供新思路,推动"双碳"目标要求下绿色催化技术的创新应用.

关键词: 电催化硝酸盐还原；单原子位点催化剂；电合成氨；构效关系
中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2026)01-0120-18

Recent advances in single-atom site electrocatalysts for nitrate reduction to ammonia. SUN Peng-liang[1], ZHAO Zheng-zheng[1], ZHENG Xiong[1,2,3*], ZHAO Hong-ying[2,4*], ZHENG Guang-hong[1], CHEN Yin-guang[1,3] (1.State Key Laboratory of Water Pollution Control and Resource Green Recycling, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China；2.Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China；3.Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China；4.Shanghai Key Lab of Chemical Assessment and Sustainability, School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2026,46(1)：120~137

Abstract：Ammonia (NH_3), a cornerstone chemical for sustaining modern society, is traditionally produced via the energy-intensive and carbon-emissive Haber-Bosch process. In light of growing sustainability demands, the electrocatalytic nitrate reduction reaction (NO_3RR), powered by intermittent renewable energy, has recently emerged as a multidisciplinary research frontier. This reaction not only enables ammonia synthesis under ambient conditions but also offers the dual benefit of wastewater remediation and value-added chemical production. This Review highlights recent advances in single-atom site catalysts for NO_3RR. We first discuss the reaction mechanisms underlying nitrate-to-ammonia conversion, with an emphasis on in situ characterization techniques essential for mechanistic insights. We then provide a comprehensive overview of atomically dispersed catalysts in NO_3RR, focusing on the structure–activity relationships that inform the rational design of efficient systems. Finally, we summarize key findings and offer perspectives on current challenges and future directions. This Review aims to inform the development of environmentally benign ammonia synthesis strategies and nitrate valorization technologies, contributing to the advancement of green catalysis in the context of carbon neutrality.

Key words： electrocatalytic nitrate reduction； single-atom active sites catalysts； electrochemical ammonia synthesis； structure-activity relationship

能源危机与环境问题是当今世界面临的两大核心挑战[1-2].氨(NH_3)作为最重要的无机化工产品之一,在国民经济中占据战略地位,其中约 80%的氨用于化肥生产,其余 20%作为合成纤维、炸药等化工产品的原料[3].由于氨具有高能量密度(4.32kW·h/L)和相对低廉的运输成本(约为液氢的 1/10),其作为零碳燃料载体的特性使其有望替代不可持续的化石燃料,从而缓解全球能源危机[4-5].目前工业合成氨主要采用哈伯-博施工艺($N_2+3H_2\rightarrow 2NH_3$,$\Delta f_{H\theta}$=−45.940kJ/moL,$\Delta f_{G\theta}$=−16.047kJ/moL),该工艺需在高

收稿日期：2025-06-30
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52470057)
* 责任作者：郑 雄，教授，xiongzheng@tongji.edu.cn; 赵红颖，教授，hyzhao@tongji.edu.cn

温(350~500°C)、高压(150~350bar)条件下进行,每年消耗全球能源总量的~2%,并贡献约 1%的温室气体排放量[4,6-7].这种以化石燃料(主要为天然气)为氢源的合成路径,不仅受制于高能耗强度(28~30GJ/t−NH_3),还面临日益严峻的碳减排压力(每吨氨生产排放 1.9t CO_2 当量),因此发展基于可再生能源驱动的低碳合成技术已成为全球能源化学领域的重点研究方向.

与此同时,硝酸盐(NO_3^-)作为农业、工业和生活污水中广泛存在的水体污染物,不仅加剧水体富营养化与生态退化,还会通过饮用水途径威胁人类健康,例如引发婴儿高铁血红蛋白血症(蓝婴综合征)等重大公共卫生风险[8-9].鉴于其危害性美国国家工程院将自然氮循环失衡与水体氮循环高效管理列为 21 世纪重大挑战之一.为降低硝酸盐的健康风险,世界卫生组织与美国环境保护署分别将饮用水中的硝酸盐最高允许浓度限定为 50mg/L(以 NO_3^-计)和 10mg/L(以 NO_3^-−N 计)[10-11].然而,全球范围内硝酸盐的异常累积已成为严峻的环境挑战,因此发展高效、可持续的硝酸盐污染水体净化技术,对实现氮循环闭环管理与生态环境综合治理具有双重战略意义.

目前已有多种硝酸盐去除方法被报道,包括离子交换、反渗透和电渗析等[12-14].然而,这些物理化学方法仅能分离浓缩硝酸盐而非彻底消除,可能产生大量次生浓盐水废物并需昂贵后续处理[15-16].其它将硝酸盐转化为无害氮气的技术(如生物反硝化和多相催化体系)也有研究.但生物反硝化存在需持续监测、产生污泥且耗时较长等缺陷,限制其广泛应用;催化加氢虽能高效去除硝酸盐,但需持续供给氢气且存在爆炸隐患,操作复杂度高[17-18].在此背景下,电化学还原法作为一种极具前景的硝酸盐去除替代技术[19-20],因其独特优势备受关注:首先,通过选择合适电极和实验参数,可实现硝酸盐高效精准可控地转化为无毒氮气及氨、羟胺等高价值化学品产物;其次,该反应由电能驱动,可来源于可再生能源;再者,利用电子与水作为还原剂,结合质子实现硝酸盐转化,既不引入杂质也不污染环境;最后,电催化硝酸盐还原制氨(NO_3RR)策略易于整合至现有工艺流程可实现氮资源回收,所得产物可回用于农业等领域,兼具经济与环境效益展现出规模化应用潜力(图 1)[21-23].因此,将硝酸盐电催化还原合成氨被视为一举两得的方法,为治理硝酸盐污染与实现氮资源循环利用提供了双重解决方案.

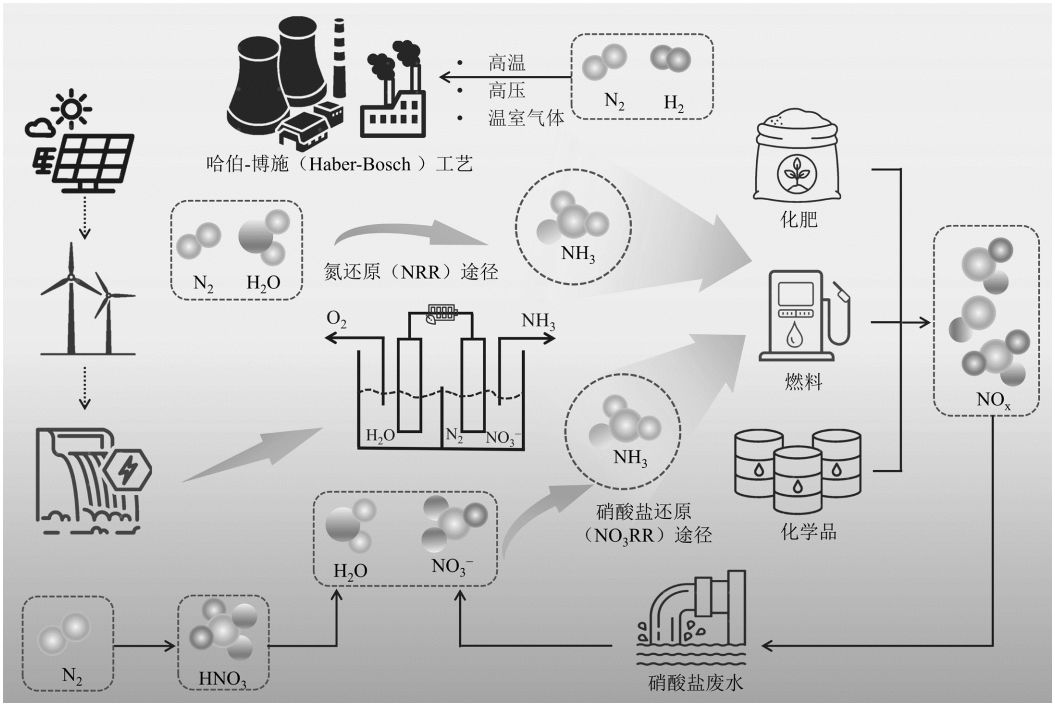


图 1　典型氮循环示意

Fig.1　Schematic illustration of the typical nitrogen cycle

近年来,电催化硝酸盐还原合成氨取得显著进展[24-26].然而,该反应涉及复杂的 8 电子与 9 质子转

移过程,反应路径中存在多种竞争性分支(如生成 NO_2^-、NO、N_2 或 NH_2OH 等),同时析氢反应(HER)与目标反应形成激烈竞争,导致 NH_3 选择性调控面临严峻挑战[27].因此,开发兼具高选择性与高活性的电催化剂成为该领域的核心目标.单原子位点催化剂得益于低配位状态、量子尺寸效应以及单原子位点与载体之间的独特相互作用,不仅实现原子利用率最大化,也表现出高催化活性.然而,由于单一的活性位点无法提供具有多个金属原子的位点对反应物/中间体的集体活化以及对反应能垒的调控限制了其应用潜力[28].通过合理设计单位点催化剂电子结构、优化反应界面微环境及构建多活性位点协同机制,可有效降低决速步骤能垒并抑制副反应[29-30].此外,NO_3RR 的多电子转移与复杂中间体演变特性,亟需在原子级尺度解析电催化剂的作用机制[31-33].本文对 NO_3RR 中原子分散位点催化剂的系统设计与开发进行了全面梳理分析.首先,介绍了硝酸盐还原合成氨的反应机理,并讨论了机理研究中使用的系列原位表征技术.其次,总结了原子分散位点电催化剂在 NO_3RR 中的最新研究进展,重点阐述了原子分散位点电催化剂的构建策略和改性方法,并探讨了相应的结构-性能关系,为高效催化剂的理性设计提供理论指导.最后,本文全面概括并展望了原子分散位点电催化剂在 NO_3RR 领域面临的挑战和发展前景,以期为面向工业级氨电合成的高性能单原子催化剂的可控构筑与工况评价提供理论依据与实验范式.

1 电催化硝酸盐还原的反应途径

全面了解电催化硝酸盐还原为氨的机理对于指导电催化剂的设计和调节至关重要.基于氮元素的多价态特性,NO_3RR 过程中可能生成多种含氮中间体(如 NO_2^-、N_2O、NH_2OH、N_2、N_2H_4 及 NH_3)[34-35].其中,氮气(N_2)与氨(NH_3)因具有最高的热力学稳定性,被视为标准条件下的主要终产物(E^0 相对于标准氢电极,SHE),其反应路径可通过以下(1 和 2)表示:

$$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O$$
$$E^\circ = 1.17\text{V } vs.\text{ SHE} \quad (1)$$
$$NO_3^- + 9H^+ + 8e^- \rightarrow NH_3 + 3H_2O$$
$$E^\circ = -0.12\text{V } vs.\text{ SHE}. \quad (2)$$

一般来说,NO_3^-的电化学还原反应通常存在两种路径,包括间接自催化还原路径与直接电催化还原路径(图 2)[36-38].其中,间接路径中 NO_3^-不直接参与电子转移过程,反应需在极高硝酸盐浓度(>1mol/L)及强酸性(pH < 0)条件下进行.直接路径则进一步分为两类:(1)活性吸附氢原子(H_{ads})调控路径;(2)阴极直接电子还原路径.

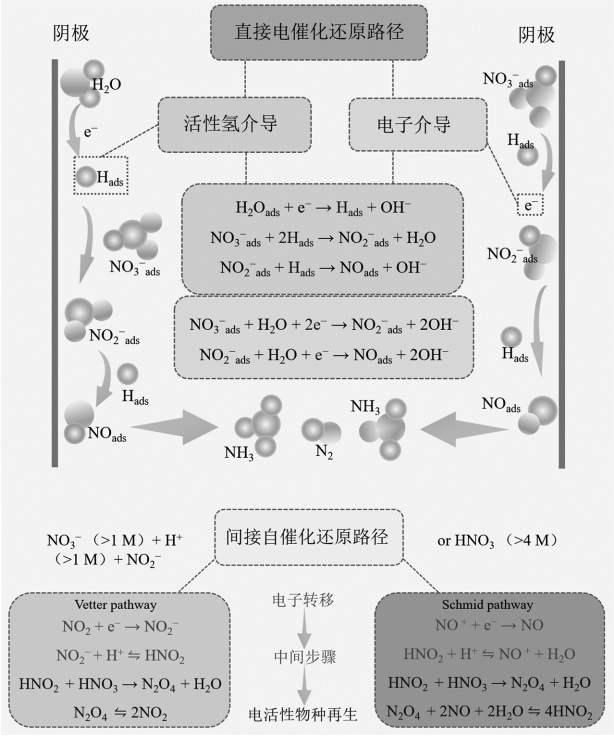


图 2 硝酸盐电化学还原的直接与间接反应路径

Fig.2 Direct and indirect reaction pathways for electrochemical nitrate reduction

在吸附活性氢介导的路径中(图 3(a)),其包含两步关键过程[39]:首先,阴极表面吸附的水分子分解生成 H_{ads};随后,H_{ads} 直接还原 NO_3^-生成中间体并最终合成 NH_3 而非 N_2.此现象源于 N–N 键形成动力学能垒显著高于 N–H 键,因此反应更倾向于生成 NH_3.该路径通常需施加较低过电位以促进 $NO_3^-\rightarrow NH_3$ 转化,可有效抑制竞争性 HER,同时获得高氨选择性及法拉第效率(FE).

对于电子介导的路径(图 3(b)),电子直接还原阴极表面吸附的 NO_3^-生成 NO_2^-(方程式(3)、(4)).需特别指出,$NO_3^-\rightarrow NO_2^-$转化需克服较高活化能,此步骤常被视为整个 NO_3RR 过程的决速步骤,主导反应动力学[40-41].作为中间体,$NO_{2(ads)}^-$继续在电极表面发生反应,并进一步还原为关键中间体 $NO_{(ads)}$(方程

(5)),其后续反应路径将决定最终产物为 N_2 或 NH_3/NH_4^+(方程(7)).吸附态的 NO($NO_{(ad)}$)可从电极表面脱附,在溶液中生成溶解态的NO(方程(6)).由于$NO_{(aq)}$的存在,其会导致溶液中形成 NO 二聚体.这种弱吸附的NO二聚体是N_2O的前驱体(方程(8)).一方面,NH_3 生成路径:$NO_{(ads)}$依次还原为 $HNO_{(ads)}$与$H_2NO_{(ads)}$,经加氢生成羟胺(NH_2OH),最终转化为NH_3.另一方面,N_2 生成路径:$NO_{(ads)}$从电极表面脱附进入溶液形成 $NO_{(aq)}$,随后通过弱吸附的 NO 二聚体生成 $N_2O_{(ads)}$前驱体,最终按方程(9)还原为 N_2.

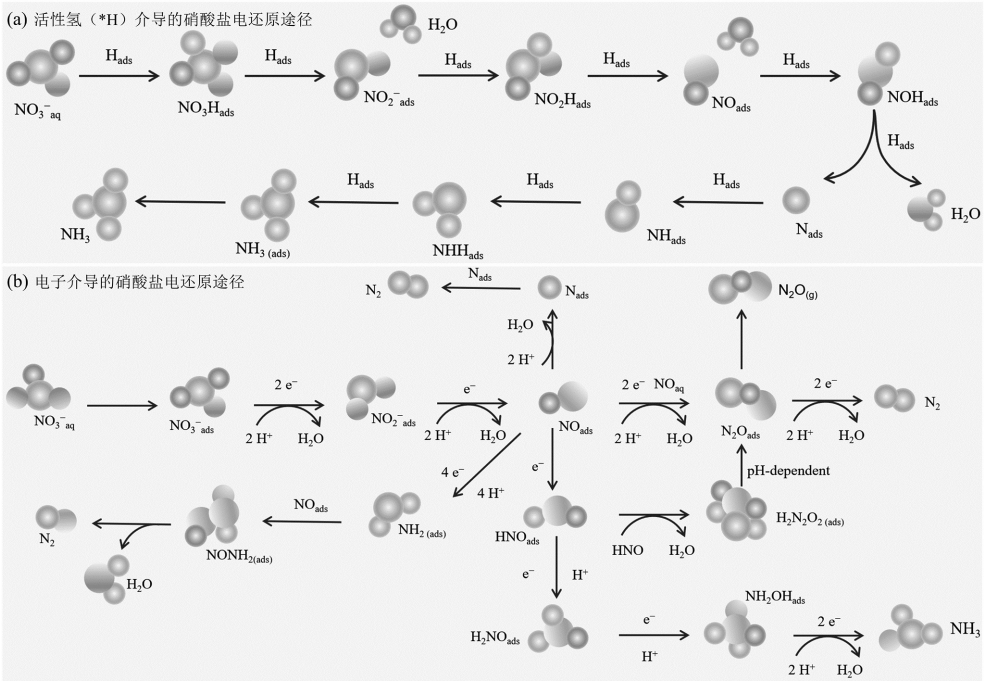


图 3　电化学硝酸盐还原的可能的途径

Fig.3　Proposed pathways for electrochemical nitrate reduction

$$NO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow NO_3^-{}_{(ads)} \quad (3)$$

$$NO_3^-{}_{(ads)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^-{}_{(ads)} + H_2O \quad (4)$$

$$NO_2^-{}_{(ads)} + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_{(ads)} + H_2O \quad (5)$$

$$NO_{(ads)} \rightarrow NO_{(aq)} \quad (6)$$

$$NO_{(ads)} + 6H^+ + 5e^- \rightarrow NH_4^+ + H_2O \quad (7)$$

$$NO_{(ads)} + NO_{(aq)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O_{(ads)} + H_2O \quad (8)$$

$$N_2O_{(ads)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2 + H_2O \quad (9)$$

2　用于机理研究的原位表征

硝酸盐电还原作为涉及多电子转移($8e^-/9H^+$)的复杂反应过程,其反应路径中生成的亚硝酸盐(NO_2^-)、一氧化氮(NO)、羟胺(NH_2OH)、氨基($*NH_x$)等关键中间体对揭示反应机理、理解产物选择性(如NH_3vs N_2)以及识别决速步骤至关重要[42].然而,这些中间体通常具有高反应活性与极短的寿命(通常在 ms 至 s 级),且在催化剂表面可能以低浓度、瞬态吸附态的形式存在.传统非原位表征手段(如反应后取样分析)因脱离实际电化学反应环境(电位、电解质、反应物浓度、界面电场等),不仅难以捕获这些中间体的瞬时演变信息,更无法准确反映其在实际反应条件下的吸附构型、浓度变化及相互转化关系.这种“事后分析”的局限性严重阻碍了对反应路径动态演变的深入理解.

基于此,发展能够在真实反应条件下实时、原位监测催化剂−电解质界面的表征技术变得不可或缺.电化学原位表征技术[43](如原位傅里叶变换红外光谱、原位电化学原位电子自旋共振、在线微分电化学质谱)通过在施加工作电位的同时,对催化剂表面结构、吸附物种的指纹信息及溶液中的挥发性产物进行同步探测,为解析 NO_3RR 的复杂反应路径与构效关系提供了强大的工具.然而,这些技术的核心在于能够“在反应进行时观察反应本身”,同步获取催化剂表面结构状态、中间体种类与浓度动态、以及产物生成速率等多维度信息.通过这种原位、实时的

“观测窗”得以:(a)直接验证理论计算提出的反应路径;(b)识别反应路径中的关键中间体及其转化瓶颈(决速步);(c)阐明催化剂活性位点结构、电子态与反应中间体吸附/活化能之间的构效关系;(d)揭示外部条件(电位、pH 值、浓度、脉冲策略等)对反应路径动态调控的机制.因此,电化学原位表征已成为深入解析硝酸盐电还原复杂反应机理、理性设计高效催化剂不可或缺的关键技术支撑.

2.1 原位差分电化学质谱法测量

在线原位差分电化学质谱(DEMS)测量技术是研究电催化 NO_3RR 中中间体及产物的核心手段,其通过实时在线监测与高灵敏度质谱联用的方式,实现对反应路径的动态追踪.在 NO_3RR 过程中,挥发性中间体(如 NO、N_2O)及终产物(N_2、NH_3 等)通过电极表面附近的多孔疏水性聚四氟乙烯(PTFE)圆柱形尖端快速捕获,该尖端设计兼具气体渗透性与电解液阻隔功能,可有效避免液相干扰并维持气相传质效率[44-45].当循环伏安(CV)扫描中施加电位变化时,反应界面生成的瞬态物种(如 $*NO_3^-\rightarrow *NO_2^-\rightarrow NO$ 等)会伴随电子转移步骤脱附进入气相,经毛细管导入质谱真空系统后,根据其质荷比(m/z)进行精准识别与定量分析[46].例如,m/z=30 对应 NO、m/z=28 对应 N_2 的生成信号,结合电位−时间−电流−质谱强度四维关联,可解析 NO_3RR 中关键步骤(如 C–N 偶联、N–N 键形成)的动力学瓶颈及竞争反应路径(如 NH_3 选择性 vs. N_2 选择性).此外,DEMS 还能揭示催化剂表面活性位点对中间体吸附强度的影响,例如金属位点与缺陷位点对 NO 的稳定化差异可能导致截然不同的产物分布.这种对气相反应路径的原位解析能力,为优化 NO_3RR 催化剂设计、调控反应选择性提供了分子层面的直接证据,是阐明复杂多电子还原反应机理不可替代的工具.

硝酸根还原反应涉及多电子转移和多种不稳定的含氮中间体,其反应路径复杂且难以在原子/分子层面实时追踪.准确识别这些瞬态中间体并厘清其演变机制,是理解催化剂作用本质和优化反应选择性的关键挑战.Jin 等[47]为进一步研究 Ir SAC−Co_3O_4 反应机制,采用 DEMS 精确识别 NO_3RR 中间体.在进行线性扫描伏安(LSV)测试过程中,同时采集了质谱信号.可以明显观察到一系列质量数(m/z)为 30、14、15、16 和 17 的 DEMS 信号,分别对应于 NO、N、NH、NH_2 和 NH_3.与此同时,在 Ir NC−Co_3O_4 样品中也观察到相同的中间体信号,表明在 Ir NC−Co_3O_4 上 NO_3RR 过程中具有相似的反应路径.

此外,许多中间体的寿命极短(甚至低于 ms 级),现有原位技术的响应时间可能仍不足以完全捕捉其瞬时生成、转化和消失的关键中间体动态过程.然而,Zhang 等报道[48]称 Fe_1−V_2O_5 在在 DEMS 测试中表现出明显的 NH_2OH 信号(质量数 m/z = 33),这是一个关键的加氢中间体,而在 V_2O_5 上几乎无法检测到该信号.这一结果为 Fe_1−V_2O_5 相较于 V_2O_5 具有增强的加氢反应活性提供了直接证据.原位差分电化学质谱(DEMS)可在 NO_3RR 过程中实时检测催化剂生成的产物,且该测试对反应条件(如反应电位、反应时间)更加敏感. Zhang 等[49]利用 DEMS 检测到质量数(m/z)为 28、16、17 和 30 的信号,分别对应于 N_2、NH_2、NH_3 和 NO,从而证明 NO_3RR 反应路径为 :$*NO_3\rightarrow *NO_2\rightarrow *NO\rightarrow *N\rightarrow *NH\rightarrow *NH_2\rightarrow *NH_3$.由于 DEMS 对信号强度高度敏感,在测试过程中通过改变测试条件并观察信号变化,可以更直观地推导出反应机制.例如,原位 DEMS 可用于分析恒电位与脉冲电位条件下中间体的差异[50],在脉冲电位过程中,H_2、N_2、NO 和 N_2O 的信号强度减弱,而 NH_3 的信号强度增强;当测试模式切换回恒电位时,这一趋势则相反.该结果表明,在 NO_3RR 过程中采用脉冲电位能够抑制氢气生成并促进氨的生成.

2.2 电化学原位傅里叶变换红外光谱测量

电化学原位傅里叶变换红外光谱(Operando FTIR)是一种基于分子振动模式与红外光相互作用的表面敏感型表征技术,其通过实时监测电极/电解质界面处官能团偶极矩的动态变化,能够精准捕获电催化反应过程中吸附态中间体的化学指纹信息[51-52].该技术利用特定官能团(如 C=O、N–H、O–H 等)在红外光谱区的特征振动吸收峰(如 1700~1800cm^{-1} 对应羰基伸缩振动),可解析反应中间体的分子构型、吸附取向及键合状态演变规律.实验体系中,采用特殊设计的薄层电化学池(厚度约 10~50μm)以最大化表面增强效应,并通过 60°入射角将红外光耦合至梯形氟化钙(CaF_2)棱镜窗口(该材质在 4000~800cm^{-1} 波段具有高透过率),利用衰减全反射(ATR)模式实现电极表面吸附物种的原位检测[53-54].光谱数据以归一化吸光度 $\Delta_{A/A_0}=(R-R_0)/R_0$ 形式呈现(R_0

为参考电位下的反射强度,R 为工作电位下的实时反射强度),其中正向吸收峰($\Delta_{A/A_0}>0$)表征特定中间体的生成或吸附增强,而负向峰($\Delta_{A/A_0}<0$)则对应于反应物的消耗或产物的脱附过程[55].通过时间分辨或电位阶跃模式下的原位 FTIR 分析,可进一步关联中间体浓度与反应动力学的定量关系,并结合 DFT 计算推测活性位点(如金属位点或缺陷位)在动态电位下的配位结构重构及其对反应选择性的调控机制.这种原子/分子尺度的原位观测能力,为揭示复杂电催化反应路径中的决速步骤及构效关系提供了关键证据.

硝酸根还原反应过程中,催化剂表面形成的多种吸附中间体(如 $*NO_3^-$,$*NO_2$,*NO,*N,*NH,NH_2,NH_2OH 等)类型、吸附构型、相对浓度及其动态演变过程,直接决定了最终产物的选择性.然而,这些中间体通常寿命短、浓度低且红外特征峰易重叠,在反应条件下对其进行实时、原位、高灵敏度的界面表征极具挑战.Huang 等[50]采用电化学原位 ATR−FTIR 对吸附中间体进行监测.峰强以吸光度表示,正峰表示产物的生成.与在 0.1μmol/L KOH 中进行的原位 ATR−FTIR 实验相比,在恒电位和脉冲条件下均可观察到与以下物种相关的吸收峰:NH_3 生成(~1460cm^{-1}),NOH 的弯曲振动(~1510cm^{-1})和桥式吸附*NO(~1650cm^{-1}),这些吸收峰的强度随着 NO_3RR 的进行而增强(图 4(a)).值得注意的是,在脉冲条件下,还出现了额外的吸收峰,分别位于约 1690cm^{-1} 和 1740cm^{-1},这些峰归属于*NO 的端位吸附(on−top adsorption),并仅在脉冲条件下观察到(图 4(b)).为更全面地识别 NO_3RR 过程中的关键反应中间体,Zhang 等[48]采用 Operando FTIR 来识别 NO_3RR 过程中的反应中间体.在约 1360cm^{-1} 处出现的负峰对应于 NO_3^-,而正峰则归因于脱氧中间体(*NO 在约 1580cm^{-1},$*NO_2$ 在~1230cm^{-1})、加氢中间体($*NH_2$ 在~1270cm^{-1},$*NH_2OH$ 在 ~1150cm^{-1})以及生成的 NH_3(NH_4^+在约 1460cm^{-1}).对于 Fe−V_2O_5(图 4(c)),可以观察到所有脱氧中间体(*NO、$*NO_2$)、加氢中间体(*NH、$*NH_2$)以及 NH_4^+的红外吸收峰,且其峰强随着电位的升高而逐渐增强,表明 Fe−V_2O_5 上 NO_3^- 的有效活化、脱氧和加氢过程,从而持续生成 NH_3.相比之下,对于原始的 V_2O_5(图 4(d)),仅能观察到脱氧中间体(*NO、$*NO_2$)的振动峰,而加氢中间体几乎无法检测到,同时 NH_4^+峰也显著减弱.除过渡金属氧化物外,催化剂的自旋极化特性也被发现是影响中间体加氢步骤的关键因素.Wang 等[56]揭示了低自旋极化的 Co_3Mo_3N 比高自旋极化的 Co_4N 更有利于 $*NO_2$ 的加氢过程,从而促进氨的生成.与 Co_4N 相比,Co_3Mo_3N 表现出更强的 NO_3^-吸附信号以及稳定的 $*NO_2$ 峰强度,表明其具有更优越的反应动力学(图 4(e−f)).相反,Co_4N 在反应过程中 $*NO_2$ 峰强度逐渐增强,说明 $*NO_2$ 向 $*NO_2H$ 的加氢过程受到抑制,导致 $*NO_2$ 中间体的积累.此外,Co_3Mo_3N 在 $*NH_2OH$ 和*NO 处表现出更明显的吸收峰,并在 1654cm^{-1} 处出现了明显的 O–H 吸收峰,表明其具有有效抑制 HER 的能力.尽管如此,该领域仍面临灵敏度与选择性限制的挑战,其反应界面附近的中间体浓度通常极低,且多种共存中间体(如 NO_2^-,NO,NH_2OH,N_2H_4,NH_4^+)的信号可能相互重叠或干扰,对检测技术的灵敏度和物种分辨能力提出了极高要求,尤其是在复杂电解质环境中.

2.3　电化学原位电子顺磁共振测量

电化学原位电子顺磁共振(EPR)技术能够直接捕获并定量分析 NO_3RR 过程中活性氢自由基(*H)的动态演变.作为硝酸盐还原反应的关键媒介物种,氢自由基通过参与质子−电子耦合转移过程,不仅调控氮氧键的断裂路径(如 $NO_3^-\rightarrow NO_2^-\rightarrow NH_3$ 或 N_2 选择性转化),还深刻影响反应中间体的吸附/脱附行为及其活化能垒[34,57].通过原位 EPR 对氢自由基自旋态密度、寿命及空间分布的实时监测,可解析其与催化剂表面活性位点(如金属位点、缺陷或异质界面)的相互作用机制,进而揭示硝酸盐还原反应中氮物种的价态演变规律与产物选择性起源.这种对自由基介导机理的深入理解,为定向设计高效 NO_3RR 催化剂及优化反应路径提供了原子尺度的理论依据.

硝酸根还原反应中水分解产生的吸附氢原子(*H)是驱动含氮中间体(如 $*NO_2$,*NO,*N,*NH 等)逐步加氢生成 NH_3 的关键活性物种.然而,*H 具有极高的反应活性、极短的寿命和极低的浓度,其生成速率、表面浓度以及在 NO_3RR 路径中的消耗效率难以在反应条件下直接、定量地追踪.准确评估不同催化剂表面*H 的生成能力及其在目标反应(加氢)与非目标反应(HER)之间的分配,是理解催化剂加氢活性差异和优化 NH_3 选择性的核心难题.Yu 等[58]为了

评估在 NO_3RR 过程中生成和消耗的*H 数量,进行了原位 EPR 测试,使用 5,5−二甲基−1−吡咯啉−N−氧化物(DMPO)作为*H 捕获试剂.在不加入 NO_3^-的电解条件下,金气凝胶和 Au_mCu 单原子合金(SAAs)表现出与铜气凝胶相似但更强的 DMPO−H 信号,说明与铜气凝胶相比,Au_mCu SAAs 中 Au 具有更强的水分解能力,能生成更多的*H.然而,在加入 NO_3^-之后,Au 气凝胶的 DMPO−H*信号略有减弱,而 Au_mCu SAAs 和 Cu 气凝胶的 DMPO−H*信号几乎不可检测.这一现象说明:在 Au 气凝胶中,生成的*H 很少被消耗;而在 Au_mCu SAAs 中,生成的*H 被迅速消耗,从而促进了 NO_3RR 过程中中间体的加氢反应.为了进一步探究硝酸根浓度对*H 消耗的普遍影响,Zhang 等[59]证实随着 NO_3^-浓度的升高,DMPO−H*的 EPR 信号强度逐渐减弱,说明在 NO_3RR 过程中,生成的*H 逐步被含氮中间体消耗.这一现象有力地证明了水分解产生的 H*在 NO_3^-向 NH_3 转化过程中起着关键作用.在 1.0mol/L KOH 中,Cu–Fe–N–C 和 Fe–N–C 均表现出 DMPO−H 信号,表明其具备*H 的生成能力.然而,Cu–N–C 的 EPR 谱中未观察到 DMPO−H 信号,这归因于其较差的析氢反应活性.进一步对比发现,在含 0.1mol/L KNO_3 的 1mol/L KOH 中,Fe–N–C 的 DMPO−H 信号略有下降,而 Cu–Fe–N–C 的 DMPO− H*信号则大幅衰减.这种快速的信号衰减表明,在双金属位点上,*H 在 NO_3RR 过程中被迅速消耗.综上所述,Cu 和 Fe 位点之间的协同作用有效提升了中间体的加氢反应,从而增强了 NO_3RR 的催化性能.尽管如此,该领域仍面临定量分析的困难,将检测到的信号(如光谱峰强度、质谱离子流强度)准确定量转化为界面中间体的真实浓度极具挑战性,需要复杂的标定和模型,限制了机理的定量解析.

在电催化反应条件下精准识别活性物种是设计高效电催化剂的核心科学问题.通过理性构筑针对硝酸盐还原反应的活性组分(如金属单原子、双原子位点或缺陷工程化结构),可实现低过电位、高选择性的优异性能[60-62].为此,电化学原位表征技术(如时间分辨 X 射线吸收光谱、原位拉曼/红外光谱)能够实时追踪催化剂在运行状态下的动态结构演化(如配位环境畸变、表面重构或中间体吸附构型转变),揭示活性位点的本征构效关系及其与反应路径的动态耦合机制[63-64].例如,利用同步辐射原位 XANES/EXAFS 可解析 $Fe–N_4$ 位点在 NO_3^-还原过程中 Fe 价态振荡($Fe^{2+}\leftrightarrow Fe^{3+}$)与轴向 O 配位键形成的相关性,阐明其通过增强*NO_2^-吸附促进 N–N 偶联的原子级机理[65].这种工况条件下的动态构型分析为定向优化催化剂电子结构提供了关键实验依据.

2.4 原位拉曼光谱

电化学原位拉曼光谱测量可通过拉曼光谱仪与电化学工作站联用系统实现.实验装置中,电解池采用聚四氟乙烯(Teflon)材质制成,样品与物镜之间设有石英窗以确保激光透射.工作电极通过电解池壁浸入电解液中,其电极平面与激光束保持垂直以优化信号采集.三电极体系中,对电极选用铂丝,参比电极采用饱和甘汞电极(SCE)[66-67].循环伏安(CV)测试在适宜电位范围内以较低扫描速率(通常为 1~10mV/s)进行,以平衡界面吸附物种的动态响应与光谱采集的时间分辨率.该配置通过同步记录电化学响应(电流−电位曲线)与分子振动指纹(拉曼位移),可实时解析电极/电解质界面处吸附中间体的结构演变(如*NO_3^-→*NO_2^-的键角变化)及其与施加电位的动态关联[68-69].

传统电化学方法(如循环伏安法)虽能反映宏观反应动力学,却难以在原子/分子尺度实时、原位捕捉电极/电解质界面瞬态中间体的动态结构演变及其与电位的构效关联,从而限制了对复杂多步反应(如 NO_3RR)路径和催化位点作用机制的深入理解.Yu 等[58]通过原位拉曼光谱分析了 Au_mCu 单原子合金(SAAs)、Cu 气凝胶和 Au 气凝胶在 NO_3RR 过程中的中间体吸附和转化行为.在−0.3V(vs RHE)时,Au_mCu SAAs 和 Cu 气凝胶上分别出现 1049cm^{-1} 和 1387cm^{-1} 的拉曼峰,对应水相 NO_3^-和吸附态 NO_3^-($NO_3^-{}_{ad}$).Au_mCu SAAs 上 $NO_3^-{}_{ad}$的峰强比高于 Cu 气凝胶,说明其对 NO_3^-的吸附能力更强.Au 气凝胶上的 NO_3^-吸附信号出现得更晚,显示其 NO_3^-吸附能力较弱.在 Au_mCu SAAs 上,1350cm^{-1} 的 NO_2^-拉曼带在−0.3V(vs RHE)即出现,且强度随电位负移逐渐增强,表明其促进了 $NO_3^-\rightarrow NO_2^-$的还原.相比之下,Cu 和 Au 气凝胶上的 NO_2^-峰较弱且出现电位更负,显示还原能力较差.Au_mCu SAAs 上在−0.3V(vs RHE)出现 1275cm^{-1} 的 $NO_2^-{}_{ad}$ 峰,至−0.7V(vs RHE)消失,说明其表面对 NO_2^-有较强吸附,且后续被有效

利用于质子化反应.当电位负移至−0.7V(vs RHE),Au 单原子位点促进了水的电解生成*H,自由基供给与 NO_2^- 消耗达到平衡.随着 $NO_{2\,ad}^-$ 峰的消失,1130cm^{-1}(NH_3)和 1521cm^{-1}($NH_4^+{}_{ad}$)的拉曼峰增强,说明 NH_3 由 NO_2^-的水解脱氧作用生成.NH_3/NH_4^+的相关峰在 Au_mCu SAAs 上出现最早、电位范围最宽,表明其催化反应过程效率最高.Au_mCu SAAs 通过协同作用实现了 NO_3^-的高效吸附与还原、中间体的有效转化以及 NH_3 的快速生成.相比 Cu 和 Au 气凝胶,Au_mCu SAAs 展现出更低的 NO_3RR 反应能垒,是更优异的催化材料.

理解金属氧化物在电催化反应中的构效关系,关键在于明确其不同晶格位点在反应条件下的真实活性状态与动态演变.然而,催化剂在施加电位下可能发生结构重构(如还原、氧空位形成),且不同位点对反应的贡献各异;传统静态表征难以在工况下实时、无损地追踪这种位点特异性的结构变化,阻碍了对活性位点本质和反应机制的准确认知.电化学原位拉曼光谱凭借其对晶格振动和局部配位环境的高灵敏度,为解决这一挑战提供了独特视角.Hu 等人[70]通过原位拉曼光谱揭示了在 NO_3^-还原反应过程中,Co 基尖晶石材料(Co_3O_4 和 $MgCo_2O_4$)的活性位点变化.在开路电位(OCP)下,Co_3O_4 表现出 5 个典型拉曼峰位于 F_2g^1 (197cm^{-1}),Eg (485cm^{-1}),F_2g^2 (526cm^{-1}),F_2g^3 (620cm^{-1}),A_1g (693cm^{-1})分别对应于四面体位 Co(Co_{Td})和八面体位 Co(Co_{Oh})的特征振动模式.此外,1000~1100cm^{-1} 区域的拉曼峰表明表面存 NO_3^-的吸附中间体.随着施加电位从 0V 逐步负移至−0.3V(vs RHE),Co_{Oh} 对应的 A_1g 拉曼峰逐渐减弱并展宽,这一变化归因于八面体 Co_{Oh} 的 Co 位点发生电化学还原,生成了氧空位(O_v).继续将电位降低至−0.4V(vs RHE)时,A_1g 峰上出现了新的亚峰,反映出局部结构发生了畸变,形成了与 O_v 诱导的新的 Co_{Oh} 位点.当电位进一步降低至−0.9V(vs RHE)时,该亚峰显著增强,进一步证明 O_v 的形成过程随负电位加深而加剧.值得注意的是,整个电位范围内,F_2g^1 (197cm^{-1})对应的 Co_{Td} 振动峰几乎未发生变化,表明四面体 Co 位点在 NO_3RR 条件下基本保持不变.因此,可以推断 Co_{Oh} 是主要参与反应的活性位点,其由 $Co_{Oh}O_6$ 结构在反应过程中转化为含氧空位的 $Co_{Oh}O_5$ 结构,而 Co_{Td} 并不参与反应活化过程.这一发现揭示了氧空位辅助的 Co_{Oh} 动态重构机制,对深入理解 Co 基催化剂在 NO_3RR 中的催化行为及其构效关系提供了有力支撑.

2.5　电化学原位 X 射线吸收光谱

电化学原位 X 射线吸收光谱(XAS)是一种基于同步辐射光源的先进表征技术,能够在电化学反应动态过程中精确解析催化剂活性位点的电子结构(XANES 区)与局域配位环境(EXAFS 区).通过原位电化学池设计(如薄层液体腔或膜电极组件),该技术可在施加工作电位的同时,实时监测催化剂元素(如过渡金属 Fe、Co、Ni)的 *K* 边或 *L* 边吸收谱,获取氧化态(如 Ni^{2-}/Ni^{3-})、配位数(如 M–O/N 键数目)及键长(如 M–M 金属间距)等关键参数随电位的动态演变[71-72].例如,在析氧反应(OER)中,通过 Ni 的 *K* 边 XANES 边前峰强度变化可识别 Ni^{3-}→Ni^{4-}的氧化动力学,而 EXAFS 拟合揭示活性羟基氧化物(NiOOH)中 Ni–O 键收缩(~1.85Å)与氧空位浓度的相关性,从而区分表面吸附*OH 中间体(活性物种)与体相氧化物的惰性贡献.结合时间分辨(ms 级)和空间分辨(微区扫描)模式,原位 XAS 可进一步关联催化剂动态重构行为与反应选择性(如 HER 与 NO_3^-还原的竞争路径),为精准设计高活性、高稳定性电催化剂提供原子尺度机理指导.

明确单原子催化剂在电催化反应工况下活性位点的真实状态(氧化态、局域配位结构)及其动态稳定性,是确认其催化机理和构效关系的关键.然而,高活性的单原子位点在反应电位下可能发生价态波动或配位结构重构,传统非原位表征手段无法捕捉这些瞬时变化,容易导致对活性中心本质的误判.电化学原位 X 射线吸收光谱(XAS)技术,特别是 XANES(价态敏感)和 EXAFS(配位结构敏感)的同步分析,为解决这一挑战提供了强大的原子尺度探针.Li 等[73]为深入理解原子分散铜催化剂 Cu_{12}−NDI−H 在 NO_3RR 过程中的价态变化与配位结构演变,研究者利用自制的原位 X 射线吸收光谱(XAS)电化学池开展了 Cu *K* 边 XANES 和 EXAFS 测试.XANES 结果显示,Cu_{12}−NDI−H 的 Cu *K* 边在 NO_3RR 反应过程中几乎没有位移,表明 Cu 在反应过程中始终保持+2 价氧化态(Cu(II))稳定存在.这意味着该催化剂的电子结构在电化学条件下具有良好的稳定性.进一步的 EXAFS 分析表明,Cu−O 和/或 Cu−N 的

配位峰位于 1.4−1.6Å,反应过程中该峰的强度略有增强,说明反应条件下 Cu 位点的配位环境更加稳定或轻微重构,可能与反应物或中间体的吸附有关.综上,原位 XAS 分析明确指出,Cu_{12}−NDI−H 中的原子分散 Cu 位点不仅在反应中价态稳定,而且维持着良好的配位结构,是 NO_3RR 过程中的实际活性中心,从而赋予该材料优异的催化性能.

在合金催化剂的设计中,特别是构建单原子合金(SAAs)结构时,精准确认微量金属组分(单原子位点)是否实现原子级分散、而非形成团簇或纳米颗粒,并定量解析其局域配位环境(如近邻原子种类、配位数、键长)的演变,是验证结构设计成功与否的关键挑战.传统表征方法(如常规 XRD 或非原位 TEM)对低含量、原子级分散物种的灵敏度不足,难以提供配位环境的定量信息.傅里叶变换扩展 X 射线吸收精细结构(FT−EXAFS)技术凭借其对目标原子近邻结构的元素分辨能力和定量分析潜力,为解决这一挑战提供了强有力的手段.Wu 等[74]为验证 Pd−Cu 合金的形成,研究者利用傅里叶变换扩展 X 射线吸收精细结构(FT−EXAFS)对一系列不同 Pd/Cu 比例的样品进行了系统表征.结果显示,随着 Cu 含量的逐步升高(从 $Pd/Cu_{(100:1)}$ 到 $Pd/Cu_{(1:100)}$),Pd−Pd 配位峰逐渐减弱,而 Pd−Cu 配位峰增强,表明 Pd 逐渐由团簇状态转变为孤立原子并与 Cu 形成合金结构.在 $Pd/Cu_{(1:100)}$ 样品中,仅观察到 Pd−Cu 配位而无 Pd−Pd 配位,明确证实了该比例下 Pd 以单原子形式分散在 Cu 基底上,形成 Pd/Cu 单原子合金(SAA)结构.定量 EXAFS 拟合结果进一步支持这一点:Pd−Pd 配位数从 10.6($Pd/Cu_{(100:1)}$)降至 1.0($Pd/Cu_{(1:100)}$),而 Pd−Cu 配位数从 0.4 升至 11.0,表明 Pd 团簇随着 Cu 含量增加而显著解离.此外,$Pd/Cu_{(1:100)}$ 中 Pd−Pd 径向距离为 2.84Å,明显大于纯 Pd 金属或纳米粒子的典型 Pd−Pd 距离(约 2.74Å),进一步说明 Pd 原子处于单原子分散状态而非团簇.最后,HAADF−STEM 显微图像直接可视化了 Pd 原子的单分散性,而元素映射结果也显示 Pd 均匀分布于 Cu 纳米粒子表面,进一步验证了 $Pd/Cu_{(1:100)}$ 样品中 SAA 结构的构建成功.

揭示掺杂或复合金属氧化物催化剂中不同金属位点的协同催化机制,关键在于实时、原位地解析各活性中心在反应过程中的动态行为,包括价态变化、电子转移方向、配位结构重构及其与反应物/中间体的相互作用.然而,这种多组分体系在反应界面上的复杂动态过程,尤其是电子在异质金属位点间的转移及其对催化活化的影响,传统表征手段难以在原子尺度上进行实时、区分性的探测,阻碍了对协同本质的深入理解.同步采集不同元素边的原位 X 射线吸收光谱(XAS)技术,通过分别监测特定金属原子的 XANES(价态)和 EXAFS(配位结构)变化,为解决这一挑战提供了独特的双探针视角.Zhang 等[48]为进一步探究 Fe−V_2O_5 的反应机制,研究者开展了一系列原位 X 射线吸收光谱表征.在 Fe *K* 边 XANES 谱图中,Fe−V_2O_5 在不含 NO_3^- 电解液中于−0.5V 下,其吸收边基本保持不变,说明在无反应物时 Fe 价态稳定.然而在加入 NO_3^- 后,吸收边明显正移,并伴随白线强度增强,指示 Fe 价态升高,反映出 Fe 掺杂位向 NO_3^- 转移电子,有效促进 NO_3^- 的活化.进一步的 Fe *K* 边 EXAFS 谱图显示,NO_3^- 的加入使 Fe−O 配位峰强度增强,且 Fe–O 键长延长约 0.08Å.这一现象归因于新形成的 Fe–O/Fe–N 键,即 NO_3^- 及中间体吸附在 Fe 位点上,形成新的配位结构并与原晶格 Fe−O 信号重叠,从而增强了配位峰.此外,Fe–O 键的拉长也表明 NO_3^- 及中间体在 Fe 位点上被有效稳定.相似的变化也出现在 V *K* 边 XANES 和 EXAFS 谱图中:加入 NO_3^- 后,V 价态上升、V−O 配位峰增强且键长拉长,说明 V 原子也参与了反应并作为活性位点.相比之下,未掺杂的 V_2O_5 在−0.5V 下加入 NO_3^- 后,其 XANES 和 EXAFS 谱图几乎无显著变化,反映出其 NO_3RR 动力学较慢,催化性能较差.综上,原位 XAS 实验证实 Fe 位点不仅能直接活化 NO_3^-,还能激活其周围 V 原子,共同参与反应,形成 Fe−V 协同活性中心.该协同机制与前述 DFT 计算结果相吻合,是 Fe−V_2O_5 催化剂 NO_3RR 活性显著优于纯 V_2O_5 的关键原因.

3 单原子活性位点的精准设计

在实验室规模的 NO_3RR 电解池中,阴极电催化剂表面是反应发生的关键位点,其理性设计对提升 NO_3RR 性能至关重要[75].硝酸盐还原制氨采用“一石二鸟”策略,兼具双重优势:一方面,它是在温和条件下极具吸引力的绿色合成氨途径;另一方面,它能有效消除硝酸盐污染,助力修复失衡的氮循环[76].尽管当前研究在特定条件下已能实现接近 100%的氨

法拉第效率,但仍面临反应过电位高、氨生成动力学缓慢、硝酸根到氨转化选择性低以及电催化剂稳定性不足等关键瓶颈,难以满足工业化应用的要求[77-78].尤为关键的是,材料结构与性能之间的构效关系仍不明确,缺乏指导 NO_3RR 催化剂理性设计的普适性规律.为此,本节旨在通过梳理具有突破性性能的代表性文献,提炼并概念化适用于未来高性能 NO_3RR 电催化剂设计的创新策略.其中,单原子催化剂近年来受到广泛关注,在电催化合成氨领域更是引发了显著的研究热潮(表 1).相较于传统纳米颗粒催化剂,SACs 在硝酸盐还原制氨中展现出独特优势[79-80]:首先,其活性位点由孤立分散的单个金属原子构成,不仅赋予催化剂高效活性,还实现了活性位点的均一分布,使金属原子利用率最大化;其次,SACs 能够有效吸附并活化硝酸盐分子,促进硝酸盐向氨的转化路径,同时抑制竞争性析氢反应,最终显著提升了合成氨的选择性与效能.近年来最常见的单原子构型是金属(M)–氮(N)位点($M–N_4$),其具有平面对称结构特征,即每个金属中心均与四个 N 原子通过配位键结合[81-82].尽管 SACs 极大地改变了催化领域的格局,但打破对称性在提升其性能中的关键作用直到最近才引起关注[83-84].为增强单原子催化剂对中间产物的吸附能力,目前通过引入缺陷、表面修饰、掺杂、构建异质结及打破对称性等多种策略来调控其性能[85-86].然而,精确调控单原子催化剂的电子结构仍是重大挑战,这种调控对于通过克服能垒优化催化活性至关重要,同时有助于在单原子水平上明晰其结构与性能之间的关联.

表 1　用于选择性氨生产的单原子催化剂

Table 1　Summary of single−atom catalysts for selective ammonia production

催化剂	电解液	电压(V vs. RHE)	FE (%)	NH_3 产率	参考文献
Ni_{SA}@BNG	0.5mol/L Na_2SO_4 + 0.05mol/L $NaNO_3$	−0.4	95	168 [μg/(h·cm^2)]	[87]
Fe/Cu−HNG	1mol/L KOH + 0.1mol/L KNO_3	−0.5	~58	~2300 [μg/(h·cm^2)]	[34]
Fe−N/P−C	0.1mol/L KOH + 0.1mol/L KNO_3	−0.4	90.3	8990 [μg/(h·cm^2)]	[88]
Ru_{SACs}−CF	1000mg N−NO_3^- + 0.2mol/L Na_2SO_4	−0.65	82.2	2362 [μg/(h·cm^2)]	[89]
Co−CNP	100mg N−NO_3^- + 0.02mol/L Na_2SO_4	−0.69	92.0	433.3 [μg/(h·cm^2)]	[90]
V_{Cu}−Au_1Cu	0.1mol/L KOH + 7.14mM KNO_3	−0.20	98.7	555 [μg/(h·cm^2)]	[91]
PTCDA/O−Cu	0.5mol/L $NaNO_3$ + 0.1mol/L PBS	−0.50	85.9	436 [μg/(h·cm^2)]	[92]
Pd	0.5mol/L KOH + 2mol/L NO_3^-	−0.3	35	455.7 [μg/(h·cm^2)]	[93]
Ru_1Cu_{10}/rGO	1.0mol/L KOH + 0.1mol/L KNO_3	−0.7	63	1.3 [mg/(h·cm^2)]	[94]
Fe−N−C/Pd_{NC}	1.0mol/L KOH + 0.1mol/L KNO_3	−0.5	98.6	392.16 [mmol/(h·g_{cat})]	[95]
Cu_2O@Pd	50ppm $NaNO_3$ + 0.05mol/L $NaSO_4$	−0.5	55.3	720 [μg/(h·cm^2)]	[96]
Au−Co_3O_4	0.5mol/L KNO_3 + 1.0mol/L KOH	−0.43	83.1	27.86 [μg/(h·cm^2)]	[97]
Cu−Cl	50mg N−NO_3^- + 0.1mol/L Na_2SO_4	−0.55	82.5	420 [μg/(h·cm^2)]	[98]
Cu−N_4B_2	1mol/L KOH + 0.1mol/L KNO_3	−0.5	90	49.3 [mg/(h·cm^2)]	[99]
Ru_{SASs}/Co HNSs	1mol/L NaOH + 1mol/L $NaNO_3$	−0.5	~92	10.2 [mg/(h·cm^2)]	[100]
Fe−Ni_2P	1mol/L KOH + 0.1mol/L KNO_3	−0.5	88	62 [mg/(h·cm^2)]	[101]
RuCo@TDC	0.1mol/L KOH + 0.1mol/L KNO_3	−0.5	~93	25.5 [mg/(h·cm^2)]	[102]
Fe−ppy SACs	0.1mol/L KOH + 0.1mol/L KNO_3	−0.7	~98	2750 [μg/(h·cm^2)]	[103]
Rh_1−TiO_2	0.1mol/L KOH + 0.1mol/L KNO_3	−0.5	94.7	29.98 [mg/(h·g_{cat})]	[104]
Cl−Fe−NC SAC	1mol/L KOH + 0.1mol/L KNO_3	−0.68	99.4	9396.7 [μg/(h·cm^2)]	[105]
CuPc@MXene	0.5mol/L Na_2SO_4+ 400mg/L NO_3^-	−1.06	70.4	2720 [μg/(h·cm^2)]	[106]
Cu−N−C	0.1mol/L KOH + 0.1mol/L NO_3^-	−1.0	84.7	4500 [μg/(h·cm^2)]	[83]
Fe SAC	0.1mol/L K_2SO_4 + 0.5mol/L NO_3^-	−0.85	75	7820 [μg/(h·cm^2)]	[30]
Mn−O−C	0.1mol/L K_2SO_4 + 1mol/L KNO_3	−0.7	89	1476.9 [μg/(h·cm^2)]	[107]

3.1　打破配位对称性调控

单原子催化剂通常呈现对称性 $M–N_4$ 结构,该构型导致活性位点电子均匀分布,并对反应中间体吸附行为起关键调控作用.通过人为打破对称性,可改变催化剂活性中心的电子云密度,从而调控中间产物的吸附行为,进而提升催化反应活性与选择性[108-110].其中,不饱和配位策略通过减少金属中心配位原子数目,对饱和型单原子催化剂的 $M–N_4$ 构型进行调控,形成以 $M–N_x$(x = 1, 2, 3)为代表的不饱和配位环境.这种不饱和结构的引入破坏了活性位点

电子结构的对称性,在优化中间体吸附的同时显著加速催化反应进程[111-112].此外,由于电荷破缺方法涉及对电荷转移过程更为复杂的调控,需对分子间相互作用及电子转移路径进行精确调控,其实际应用面临显著挑战.而配位对称性打破策略则通过异质原子掺杂打破 SACs(M–N_4)的对称构型,活性位点与异质原子的杂化行为可提供更多活性位点并促进催化反应进程.

开发兼具高活性、高选择性和高稳定性的实用硝酸根还原催化剂面临的核心挑战之一,在于如何精确设计催化活性中心的原子级局域环境,以同时优化反应物吸附、中间体转化路径和竞争性析氢反应抑制.传统催化剂或均相配位的单原子位点往往难以满足这种多重要求,其电子结构和反应路径难以被有效调控.Gu 等[113]通过引入 Cu–O 和 Cu–N 的不饱和杂原子配位,打破了铜原子的局部对称结构,实现了 Cu–N_1O_2SACs 的配位对称性破缺.该 Cu–N_1O_2SACs 在−0.60V vs RHE 条件下表现出高效的硝酸盐-氨转化性能,法拉第效率高达 96.5 %,产氨速率达 3120μg/(h·cm^2).其中,Cu–N_1O_2SACs 的配位对称性破缺通过 XANES(X 射线吸收近边结构谱)和 EXAFS(扩展 X 射线吸收精细结构谱)分析得到证实.这项工作通过精妙的配位环境设计,成功打破了传统催化剂在多原子配位优化上的局限,为高效硝酸盐还原制氨提供了有力的原子级调控.其揭示的配位对称性破缺策略,为未来设计兼具优异活性、选择性与稳定性的实用电催化剂开辟了新的思路.

除了调控中心原子的配位环境,优化单原子催化剂的载体结构以增强活性位点的可及性和稳定性也是提升性能的重要策略.Liu 等[114]报道了一种由三维(3D)半互穿聚吡咯-聚乙烯亚胺(PPy−PEI)水凝胶通过吸附铜离子衍生制备的富吡啶氮配位铜单原子催化剂(PR–CuNC).在不引入 PEI 的情况下,配位氮结构会转变为相对低吡啶氮配位的铜催化剂(CuNC).在电催化硝酸根还原反应中,PR–CuNC 表现出 94.61%的法拉第效率和 130.71mg/(h·mg_{cat})的氨产率,而 CuNC 的催化活性则较差.理论分析表明,源于 Cu–N 配位结构的电子结构改变是催化性能提升的关键机理.此外,相对于需要复杂前驱体或衍生步骤的合成方法,开发简便高效的制备工艺对于单原子催化剂的规模化应用至关重要.Long 等[115]通过简易一步热解法构建了高暴露、高本征活性铜单原子催化剂(HE Cu_1–N_4),氮配位通过调控铜位点的局域缺电子环境、提升 Cu 的 d 带中心,促进了 NO_3^- 的吸附与活化.HE Cu_1–N_4 在宽浓度硝酸盐溶液中均实现 100%的氨选择性,其氨产率[5.09mg/(h·mg_{cat})]是传统 Cu 单原子催化剂[Cu_1–N_2,0.73mg/(h·mg_{cat})]的近 7 倍.该高效催化性能使 HE Cu_1–N_4 在中试规模下仍能在复杂水体基质中稳定回收氨.因此,将催化剂基底结构设计与单原子活性位点精准调控相结合,是开发高选择性 NO_3RR 实用化催化剂的有效策略.

3.2 非金属原子掺杂策略

单原子催化剂中,非金属原子(X)与中心金属原子配位形成的 MX–N_x(x=1, 2, 3)结构,可通过异质原子掺杂调控活性位点的电子结构,从而提升其催化效率[116-117].为打破活性中心电子密度的平面对称性,一种极具潜力的策略是筛选具有不同原子半径和电负性特性的元素,对金属中心配位环境进行精准调控.具体的来说,一方面可在金属催化剂的活性位点中引入单一非金属原子(如 B、P、S、Cl 等),其核心目的在于通过调控催化剂的电子结构、改变金属位点的配位环境,并强化金属与反应物间的相互作用,从而提升催化性能[118-119].SACs 中涉及的非金属原子主要包括 B、P、S、Cl 及 Se 等杂原子,通过引入原子序数各异的杂原子与金属活性中心配位,可有效优化 SACs 的电子分布特性,进而显著提升其催化性能[120-122].

设计能够高效驱动硝酸根还原制氨且有效抑制竞争性析氢反应的电催化剂,不仅需要优化活性位点对反应物和关键中间体的吸附强度,更亟需精准调控其电子结构以引导有利的反应路径(如质子-电子耦合转移,PCET)并抑制不利的副反应(如*H 介导的 HER).传统催化剂或简单配位的 SACs 在实现这种多维度、协同性的电子结构调控方面往往面临巨大挑战.Zhou 等[123]通过在 Cu 表面锚定碘(I)单原子,构建出“反向” I_1Cu_4 单原子位点,实现了优异的 NO_3RR 性能.在中性条件下,该催化剂通过质子-电子耦合转移(PCET)机制实现了高达 4.36mg/(h·cm^2)的氨产率和 98.5 %的法拉第效率,远远优于传统 Cu 位点(氨产率仅为 0.082mg/(h·cm^2),法拉第效率为 36.5%)以及大多数*H 介导的 NO_3RR 电催化剂.理论计算表明,碘单原子能够调控邻近 Cu 位点的局域电

子结构,有利于形成更强的 O 端双齿 NO_3^-吸附,并具备双电子转移通道,同时抑制水分解过程中的*H 形成,从而将 NO_3RR 机制从*H 介导的还原转变为 PCET 机制.

除铜基催化剂外,在铁基体系中也验证了通过引入杂原子打破局部对称性以优化电子结构和催化路径的有效性.Xu 等[124]构建了一种具有非对称 $Fe-N_3P_1O_1$ 界面结构的 NO_3^-还原反应催化剂,由于 P 原子在打破 Fe 单原子催化剂局部电荷对称性方面的调控作用,该催化剂能够促进硝酸根离子的吸附,并在 NO_3^-RR 过程中富集关键反应中间体.Fe−N/P−C 催化剂实现了 90.3%的氨法拉第效率和 17980μg/(h·mg_{cat})的产率,远超现有报道的铁基催化剂.本研究为常温下高效、选择性地将硝酸盐转化为氨的电催化剂设计开辟了新路径,所提出的打破局部配位对称性的策略,有望促进氨合成反应及其他电化学转化过程的研究进展.

超越单层配位环境的调控,深入至第二配位层的工程为实现电子结构的更精细控制提供了新思路.Huang 等[99]发现单原子 Cu−N−C 催化剂的第一和第二配位层(CS)经硼(B)原子修饰后,可分别产生两种相反的应变(即拉伸应变和压缩应变),导致铜中心的价态降低和升高.因此,通过改变 B 原子的取代位置和数量,可灵活、精准地调控铜中心的电子结构,从而显著提升铜基 SACs 的 NO_3RR 性能.因此,我们相信这种通过第一和第二配位层协同工程精细调控金属 SACs 电子结构的策略,可进一步拓展至其他高性能金属 SACs 的开发.

另一方面,在 SACs 中同时引入两种不同非金属原子,可通过其差异化的原子尺寸和电负性产生协同效应.这种双掺杂策略能构建双配位结构,不仅协同优化催化剂的电子结构(通过异质原子的电负性差异),而且还能调节几何对称构型(利用原子尺寸差异),从而双重调控金属活性中心的性质[119,125].Yue 等[126]采用热解方法,在 SnN_4 的第二配位壳中掺杂 P,制备了碳纳米管负载的单 Sn 原子催化剂(P−SnN_4−CNT),以调节金属 Sn 中心的电子结构.该方法为单 Sn 原子的电子结构优化和活性位点的局部微环境调控提供了清晰的机制认识,为开发其他具有高 NO_3^-/CO_2RR 性能的 M−N−C 催化剂铺平了道路.Yin 等[127]提出了一种通过远距离相互作用精确调控 Ce 单原子位点与 N(O)配位电子结构的 P,S 共驱动策略.采用两步热解,首次成功获得了 P,S 共修饰的 Ce 单原子.密度泛函理论计算表明,引入合适的 S 和 P 能够将 Ce−4f 轨道提升到费米能级,电子转移效率更高.具体而言,该协同作用可同时增强反应中间产物的吸附强度、提升活性位点的反应活性,并有效加速催化反应动力学进程.异质原子的引入能够形成 A−M 键(A 代表 N、O、S 等杂原子,M 为 Zn、Fe、Co、Ni、Mn 等金属),通过锚定作用稳定金属原子.尽管孤立的金属单原子因其高表面能易聚集形成纳米颗粒,但异质原子掺杂不仅通过提供配位点抑制其团聚,还可通过合理选择杂原子实现电子结构调控.由于 N 原子对金属原子具有强亲和力,其常被用作 SACs 中的配位杂原子.然而,单纯通过改变 C、N 配位来调控金属位点的尝试往往受限于 N 的强金属结合特性,易导致金属原子聚集及负载量不足等问题[64,128].为解决此问题,引入具有不同原子半径和电负性的次级杂原子(如 B、O、S、P、Cl 等)为精准调控 $M–N_x–C$ 框架提供了有效策略.此类修饰不仅显著提升 SACs 的催化活性,还可优化其选择性.因此,诸多研究聚焦于向 $M–N_4$ 结构中引入异质原子以调控电荷分布,从而改善催化反应动力学性能.

3.3　表面改性或缺陷工程

缺陷作为科学文献中频繁出现的不完美现象,已逐渐引起越来越多的关注.通过引入缺陷可实现对纳米材料本征特性的定向调控,并开拓新的研究领域.这种通过精准调控缺陷属性(如类型、浓度及空间分布)来改变催化表面活性的系统化方法,被学界称为“缺陷工程”[125].单原子催化剂具有极高的原子利用率,并在多领域应用中展现出优异催化性能[129].然而,受其高表面能影响,SACs 的制备仍面临重大挑战.前期研究表明,载体表面存在的孔洞或空位缺陷可通过改变周围电子结构及配位环境,在催化剂制备过程中作为“捕获位点”稳定锚定原子级分散的金属原子.其中,缺陷石墨烯(DG)作为典型缺陷型载体,能够提供丰富的缺陷(如空位缺陷、配位原子等)作为金属原子的锚定位点[130-131].

单原子催化剂虽以其极高的原子利用率和本征活性展现出巨大潜力,但其固有的高表面能导致金属原子易迁移团聚,严重威胁结构稳定性;同时,如何精确调控单原子位点的局域电子结构以优化其

催化活性(如高效生成与利用关键活性物种*H)仍面临严峻挑战.而缺陷工程通过精准构筑载体或活性位点自身的空位缺陷,为同时解决 SACs 的稳定锚定与性能强化提供了创新途径.Zhang 等[91]设计并制备了具有表面铜空位的 $Au_1Cu(111)$ 单原子合金(V_{Cu}−Au_1Cu SAAs),该催化剂在−0.2V vs. RHE 条件下展现出 98.7%的 NH_3 法拉第效率,产率高达 555μg/(h·cm^2).铜向金单原子的电子迁移在 V_{Cu}−Au_1Cu SAAs 中形成了缺电子的 Cu 活性位点,这些位点促进了活性氢物种(*H)的生成,从而有效促进 NO_3^-的加氢过程.

除金属空位策略外,在金属氧化物载体中构筑氧空位以形成受挫路易斯酸碱对(FLPs),被证明能实现对关键物种(*H 和 NO_3^-)吸附与活化的双重调控.Yang 等[132]制备了具有丰富氧空位(O_v)的锆单原子负载氮掺杂 TiO_{2-x} 催化剂(Zr−TiON),其中不饱和的 Zr 位点(路易斯酸,LA)与 O_v 周围的氧原子(路易斯碱,LB)形成受挫路易斯酸碱对(FLPs).在−60mA/cm^2 电流密度下,NH_3 法拉第效率达 94.8%,对应产率为 663.15μmol/(h·mg$_{cat}$);光谱分析证实,FLPs 中 LA 与 LB 位点的相互作用可协同促进富电子 NO_3^-与缺电子*H 的吸附与活化;增强的 FLPs 显著降低 H_2O 解离能垒至 0.20eV,加速活性氢生成并驱动后续加氢反应;充足的*H 供给进一步缩短反应路径,提升 NO_3RR 整体活性.

此外,在单原子体系中引入表面基团被视为增强表面电荷分离能力、实现高效能量转换的有效策略.在表面基团接枝修饰的单原子体系中,功能基团作为关键组分,能够辅助单原子位点实现高效的电荷分离.自然界中广泛存在的卟啉结构,通过与 Mg 和 Fe 分别配位形成叶绿素和血红素,通过调变这些结构中的氨基酸或氨基类型,可以有效调控局部静电环境.受此启发,Xie 等[133]使用哌嗪连接的导电共价有机框架(COFs)作为 SACs 的多功能载体.这些 COFs 上的侧基可以灵活改变,以提供不同的推拉电子效应,从而实现微环境的可调性.一系列新的哌嗪连接的 COFs,这些 COFs 在其孔隙中修饰了不同的吸电子(−CN 和−COOH)和供电子(−CH_2NH_2)基团,用于电催化二氧化碳还原反应(CO_2RR).这种单位点选择性功能化策略不仅为建立活性位点附近微环境与电催化性能之间的结构−活性关系奠定了基础,也为设计高电催化性能的 COFs 铺平了道路.目前,此类结构和修饰策略应用于硝酸盐还原制氨的研究相对较少,借鉴其在 CO_2RR 中成功的微环境调控策略,有望为高效 NO_3RR 催化剂的设计开辟新途径.

3.4 理论计算设计催化剂

电化学硝酸盐还原反应的发展依赖于高效催化剂的开发,以突破活性和选择性的重大限制.随着基于密度泛函理论(DFT)的计算研究取得重大进展,计算指导的催化剂设计已成为最具前景的研究手段之一.该方法通过原子/电子尺度的微观解析深化了对现有催化剂体系的认知,并借助热力学与动力学研究揭示了反应机理[134].更重要的是,该策略摆脱了传统大量试错实验的束缚,显著加速了催化剂设计进程.受此启发,以理论设计为起点开发新型催化剂,通过 DFT 计算筛选出若干候选材料,进而开展概念验证实验以佐证先进理论计算结果.这一研究范式不仅成功实现了高效催化剂制备,更形成了攻克科学难题的普适性策略.Lv 等[135],通过第一性原理计算探索了过渡金属单原子催化剂(TM/g− C_3N_4)催化 NO_3RR 合成 NH_3 的活性与选择性.采用四步筛选法优选出 6 种 TM/g−C_3N_4 催化剂(TM = Ti, Os, Ru, Cr, Mn, Pt),其中 Ru/g−C_3N_4 因其最低的反应能垒与卓越的选择性成为最具潜力的候选材料.从硝酸根离子(NO_3^-)吸附机制的角度阐释了 Ru/g− C_3N_4 的催化活性根源,同时指出该材料对氢原子(*H)的弱吸附特性使析氢反应失去竞争力.为开发新型 NO_3RR 制氨催化剂提供了筛选机制,推动了硝酸盐还原领域的发展,并为后续实验探索提供了重要启示.

但是,鉴于现有计算能力难以完全满足实际反应条件的完整模拟,模型规模与计算资源之间将存在长期权衡.因此建议在计算研究中同步开展概念验证实验,这既能对 DFT 计算结果提供有力佐证,又能从实验视角揭示催化行为机制.

4 总结与展望

先进的单原子分散催化材料在电化学 NO_3RR 制氨中展现出优异性能,为实现废物(NO_3^-)到资源(NH_3)的可持续转化提供了有效途径.该技术有望减少工业合成氨的碳足迹,同时实现水体中过量硝酸盐的资源化回收.凭借其高活性和生产高附加值氨

产品的潜力,单原子电催化剂有望革新废水处理技术并融入绿色氮肥生产体系,逐步应用于主流废水处理场景.然而,尽管研究取得显著进展,但在工业环境下提升材料的长期稳定性与处理通量仍是关键挑战.为推进基于单原子催化剂的 NO_3RR 技术高效运行并实现绿氨生产,亟需在以下方面深化研究:

4.1　加速人工智能驱动单原子位点催化剂设计

基于机器学习算法的人工智能(AI)技术正引领单原子位点催化剂设计范式的革新.通过构建金属活性中心(如 Fe、Cu 单原子)与多元载体(石墨烯、MOFs、共价有机框架、金属化合物等)的电子结构-催化性能关联模型,AI 可实现硝酸盐还原反应催化剂的高通量筛选与性能预测.一方面,其颠覆了传统“试错法”研发流程,通过精准调控单原子位点的配位微环境(配位数、电荷转移量)与吸附能(NO_3、NH_3),显著缩短高效催化剂研发周期;另一方面,NO_3RR 作为水体硝酸盐污染治理的核心反应,AI 赋能的 SACs 设计为发展绿色脱氮技术提供了原子级解决方案.值得关注的是,深度学习方法(如图神经网络与贝叶斯优化)应用于解析催化位点的动态构效关系,其预测精度可达实验值的 90%以上[136-137].这种数据驱动的设计范式不仅大幅降低实验成本,更揭示了传统理论模拟难以捕捉的跨尺度反应机制.

4.2　提升单原子位点催化剂稳定性

若将单原子位点催化剂应用于工业领域,评估其稳定性至关重要.单原子的本征优势在多数工业催化体系中表现突出,但当前面临的核心挑战是其较差的稳定性,尤其是在实际工业条件(如还原性气氛、高温环境)下.工业催化剂的运行周期通常需持续数月甚至数年,远超实验室规模的测试时长.因此,如何在工业条件下维持活性位点的本征结构,防止活性金属原子发生团聚、迁移或流失,成为开发高效稳定单原子位点的研究重点.此外,单原子位点的制备过程相对复杂,需要精确控制反应条件以及单个金属原子在催化载体上的分散和锚定.这一要求增加了制备的难度和成本,限制了大规模应用的可能性.因此,将来应鼓励通用和简单的合成方法.

4.3　开发更先进的表征技术

原子级分散催化剂的真实结构及其与活性物种相互作用的动态演化过程,需要更先进的表征技术.X 射线吸收谱(XAS)虽能获取原子配位环境信息,但难以区分原子序数接近且键长相似的配位原子,也无法分辨低金属含量样品中具有长散射距离的结构与空间构型.此外,配位数的拟合结果是存在误差的平均值而非真实值,该技术无法明确揭示金属原子的精确配位结构.而高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)的表征仅针对局部区域,无法完整反映催化剂的整体信息.XAS 和 HAADF-STEM 在识别催化过程中的活性物种及催化剂结构演变方面存在局限,这对阐明催化反应机制的作用有限.因此,需开发更精细的表征方法,例如可提供单分子化学反应过程及其内部量子力学直接信息的单分子 XAS 技术.

4.4　推动多反应耦联与高值产物合成

突破传统硝酸盐电还原单一产物限制,亟需构建以 NO_3^-/NO_2^- 为氮源的耦联反应新体系.例如 C–N 键定向构筑,将硝酸盐还原反应与二氧化碳还原反应耦合,通过调控 $*NO_2/*NH_2$ 与 *CO/*COOH 中间体的表面覆盖度与反应动力学,实现尿素($CO(NH_2)_2$)、氨基酸($RCH(NH_2)COOH$)、乙腈(CH_3CN)、丙酮肟($CH_3C=NOHCH_3$)、亚胺/亚胺醇类($CH_3CH=NH$,$HO–CH_2–CH(NH_2)–COOH$)等高附加值产物的电合成.此外,可以对烷基胺类化合物绿色合成:设计 CH_4/NO_3^- 共还原体系,利用甲烷活化产生的 CH_3 自由基与 NO_3^- 还原生成的 NH_2 物种发生亲核取代反应,定向合成甲胺(CH_3NH_2)、乙胺($C_2H_5NH_2$)、甲酰胺($HCONH_2$)等短链胺类化合物,可替代传统高温高压的 Haber-Bosch 衍生工艺.此类氮化学工程路径的拓展,不仅可提升硝酸盐污染治理的经济性,更为电催化合成氨衍生化学品提供了低碳技术范式.

参考文献:

[1] Zhang S, Li M, Li J, et al. High-ammonia selective metal-organic framework-derived Co-doped Fe/Fe_2O_3 catalysts for electrochemical nitrate reduction [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2022,119(6):e2115504119.

[2] Chen F Y, Elgazzar A, Pecaut S, et al. Electrochemical nitrate reduction to ammonia with cation shuttling in a solid electrolyte reactor [J]. Nature Catalysis, 2024,7(9):1032-1043.

[3] Fan K, Xie W, Li J, et al. Active hydrogen boosts electrochemical nitrate reduction to ammonia [J]. Nature Communications, 2022,13(1):7958.

[4] Yao Y, Zhu S, Wang H, et al. A spectroscopic study of electrochemical nitrogen and nitrate reduction on rhodium surfaces [J]. Angewandte Chemie, 2020,59(26):10479-10483.

[5] Yao F, Yang Q, Zhong Y, et al. Indirect electrochemical reduction of nitrate in water using zero-valent titanium anode: Factors, kinetics, and mechanism [J]. Water Research, 2019,157:191-200.

[6] Zeng Y, Priest C, Wang G, et al. Restoring the nitrogen cycle by electrochemical reduction of nitrate: progress and prospects [J]. Small Methods, 2020,4(12):2000672.

[7] Zhang J, Huang L, Tjiu W W, et al. Evidence for distinct active sites on oxide-derived cu for electrochemical nitrate reduction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024,146(44):30708-30714.

[8] Du H, Guo H, Wang K, et al. Durable electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia over defective pseudobrookite Fe_2TiO_5 nanofibers with abundant oxygen vacancies [J]. Angewandte Chemie, 2023, 135(5):202215782.

[9] Fang Z, Jin Z, Tang S, et al. Porous two-dimensional iron-cyano nanosheets for high-rate electrochemical nitrate reduction [J]. ACS Nano, 2021,16(1):1072-1081.

[10] Fu Y, Wang S, Wang Y, et al. Enhancing electrochemical nitrate reduction to ammonia over cu nanosheets via facet tandem catalysis [J]. Angewandte Chemie, 2023,62(26):202303327.

[11] Hua Y, Song N, Wu Z, et al. Cu–Fe synergistic active sites boost kinetics of electrochemical nitrate reduction [J]. Advanced Functional Materials, 2024,34(21):2314461.

[12] Huang H, Peramaiah, Huang K W. Rethinking nitrate reduction: redirecting electrochemical efforts from ammonia to nitrogen for realistic environmental impacts [J]. Energy & Environmental Science, 2024,17(8):2682-2685.

[13] Jiang Y, Kong D, Huang L, et al. Refining the active phases of silver/nickle-based catalysts achieves a highly-selective reduction of nitrate to ammonium at low overpotential [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024,356:124224.

[14] Gao W, Yan Z, Tian S, et al. Modulate the strength of *H adsorption by changing the spin state over Cu/Co dual-active sites accelerating ammonia electrochemical synthesis kinetics [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025,377:125495.

[15] Li Y, Lu Z, Zheng L, et al. The synergistic catalysis effect on electrochemical nitrate reduction at the dual-function active sites of the heterostructure [J]. Energy & Environmental Science, 2024,17(13): 4582-4593.

[16] Liu H, Lang X, Zhu C, et al. Efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia with copper-supported rhodium cluster and single-atom catalysts [J]. Angewandte Chemie, 2022,61(23):e202202556.

[17] Lu X, Song H, Cai J, et al. Recent development of electrochemical nitrate reduction to ammonia: A mini review [J]. Electrochemistry Communications, 2021,129:107094.

[18] Meng X, Tan X, Ma Y, et al. Recent progress in cobalt-based electrocatalysts for efficient electrochemical nitrate reduction reaction [J]. Advanced Functional Materials, 2025,35(14):2418492.

[19] Xie L, Hao Q, Wu Y, et al. Asymmetric coordination engineering accelerates the electrochemical nitrate reduction kinetics on metal-organic frameworks [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025,375:125428.

[20] Xu M, Dong S, Guo H, et al. Defective perovskite supported palladium-nickel nanocatalyst for effective electrochemical nitrate reduction [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025, 375:125433.

[21] Murphy E, Liu Y, Matanovic I, et al. Elucidating electrochemical nitrate and nitrite reduction over atomically-dispersed transition metal sites [J]. Nature Communications, 2023,14(1):4554.

[22] Ni J, Yan J, Li F, et al. Atomic Co-P catalytic pair drives efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia [J]. Advanced Energy Materials, 2024,14(28):2400065.

[23] Sarkar S, Adalder A, Paul S, et al. Iron phthalocyanine hollow architecture enabled ammonia production via nitrate reduction to achieve 100% faradaic efficiency [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024,343: 123580.

[24] Su L, Li K, Zhang H, et al. Electrochemical nitrate reduction by using a novel Co_3O_4/Ti cathode [J]. Water Research, 2017,120:1-11.

[25] Sun L, Liu B. Mesoporous PdN alloy nanocubes for efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia [J]. Advanced Materials, 2023,35(1):2207305.

[26] Ullah S, Wang S, Ahmad M S, et al. Investigating the role of oxygen vacancies in metal oxide for enhanced electrochemical reduction of NO_3^- to NH_3: mechanistic insights [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2023,10(22): 6440-6488.

[27] Ke S W, Lv Y, Gu Y, et al. Dual-enzyme-mimicking sites in covalent organic frameworks enable highly efficient relay electrosynthesis of ammonia [J]. JACS Au, 2025,5(6):2523-2532.

[28] 齐 鲁,陈思哲,丁素莹,等.NiFe LDHs 的制备及其吸附去除废水中硝酸盐的性能和机理分析 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):6068-6078.
Qi L, Chen S, Ding S, et al. Preparation of NiFe LDHs and its adsorption performance and mechanism analyses of removing nitrate from wastewater [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):6068-6078.

[29] Wang J, Wu D, Li M, et al. Bismuth ferrite as an electrocatalyst for the electrochemical nitrate reduction [J]. Nano Letters, 2022,22(13):5600-5606.

[30] Wu Z Y, Karamad M, Yong X, et al. Electrochemical ammonia synthesis via nitrate reduction on Fe single atom catalyst [J]. Nature Communications, 2021,12(1):2870.

[31] Xiong Y, Wang Y, Tsang C C, et al. Metal doped unconventional phase irni nanobranches: tunable electrochemical nitrate reduction performance and pollutants upcycling [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(24):10863-10873.

[32] Xiong Y, Wang Y; Zhou J, et al. Electrochemical nitrate reduction: ammonia synthesis and the beyond [J]. Advanced Materials, 2024, 36(17):2304021.

[33] Yao F, Jia M, Yang Q, et al. Highly selective electrochemical nitrate reduction using copper phosphide self-supported copper foam electrode: Performance, mechanism, and application [J]. Water Research, 2021,193:116881.

[34] Zhang S, Wu J, Zheng M, et al. Fe/Cu diatomic catalysts for electrochemical nitrate reduction to ammonia [J]. Nature Communications, 2023,14(1):3634.

[35] Zhang W D, Dong H, Zhou L, et al. Fe single-atom catalysts with pre-organized coordination structure for efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2022,317:121750.

[36] Huang Y, Liang Y, Jiang H, et al. Enrichment of active hydrogen on nanoporous Ru/Co_2P for enhanced electrocatalytic nitrate to ammonia [J]. Chemical Engineering Journal, 2025,516:164046.

[37] Liu M, Yang F, Zhao H, et al. Enabling kinetics matching in electrocatalytic ammonia synthesis by leveraging spatially-confined Cu/Fe_2O_3 heterointerfaces to maximize *H supply and utilization [J]. Chemical Engineering Journal, 2025,516:164148.

[38] Ma C, Zhang H, Yang Y, et al. Computation-guided design of Ru-based intermetallic catalysts enabling nearly 100% selectivity for electrocatalytic ammonia synthesis at ultra-low potential [J]. Advanced Functional Materials, 2025,35(42):2506817.

[39] Wang Y, Wang C, Li M, et al. Nitrate electroreduction: mechanism insight, in situ characterization, performance evaluation, and challenges [J]. Chemical Society Reviews, 2021,50(12):6720−6733.

[40] Ba J, Dong H, Odziomek M, et al. Red carbon mediated formation of Cu_2O clusters dispersed on the oxocarbon framework by fehling's route and their use for the nitrate electroreduction in acidic conditions [J]. Advanced Materials, 2024,36(25):2400396.

[41] Feng C, Bo K, Wan J, et al. Triple synergy engineering via metal−free dual−atom incorporation for self−sustaining acidic ammonia electrosynthesis [J]. Angewandte Chemie, 2025,64(27):202505211.

[42] Zhou J, Zhu Y, Wen K, et al. Efficient and selective electrochemical nitrate reduction to N_2using a flow−through zero−gap electrochemical reactor with a reconstructed $Cu(OH)_2$ cathode: insights into the importance of inter−electrode distance [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(10):4824−4836.

[43] Xie F, Wu Z, Yang J. Valorizing nitrate in electrochemical nitrogen cycling: copper−based catalysts from reduction to C−N coupling [J]. Small, 2025,21(20):2500833.

[44] Zhang J, Xing C, An S, et al. $NaBH_4$−assisted reconstruction of binary micro−domains on Cu electrode for the selective production of green ammonia [J]. Green Chemistry, 2025,27:7129−7136.

[45] Thani E S, Yang Y T, Du Q Y, et al. Porous Cu nanosheets for efficient ammonia production via nitrate electroreduction [J]. Materials Chemistry Frontiers, 2025,9:2243−2249.

[46] He Z, Zhou Q, Zi X, et al. Unlocking ampere−level nitrate electroreduction to ammonia via the built−in electric field in monometallic catalysts [J]. Nano Letters, 2025,25(23):9221–9228.

[47] Jin T, Wang J, Gong Y, et al. Mechanochemical−tuning size dependence of iridium single atom and nanocluster toward highly selective ammonium production [J]. Chem Catalysis, 2023,3(1):100477.

[48] Zhang N, Zhang G, Shen P, et al. Lewis acid Fe−V pairs promote nitrate electroreduction to ammonia [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(13):2211537.

[49] Zhang F, Luo J, Chen J, et al. Interfacial assembly of nanocrystals on nanofibers with strong interaction for electrocatalytic nitrate reduction [J]. Angewandte Chemie, 2023,135(38):202310383.

[50] Huang Y, He C, Cheng C, et al. Pulsed electroreduction of low−concentration nitrate to ammonia [J]. Nature Communications, 2023,14(1):7368.

[51] Li J, Li M, An N, et al. Atomically dispersed Fe atoms anchored on S and N−codoped carbon for efficient electrochemical denitrification [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021,118(33): e2105628118.

[52] Liang X, Fu N, Yao S, et al. The progress and outlook of metal single−atom−site catalysis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2022,144(40):18155−18174.

[53] Liu C, Sheng B, Zhou Q, et al. Manipulating *d*−band center of nickel by single−iodine−atom strategy for boosted alkaline hydrogen evolution reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024,146(39):26844−26854.

[54] Jin J, Wicks J, Min Q, et al. Constrained C_2adsorbate orientation enables CO−to−acetate electroreduction [J]. Nature, 2023,617(7962): 724−729.

[55] Osorio−Tejada J, Escriba−Gelonch M, Vertongen R, et al. CO_2 conversion to CO via plasma and electrolysis: a techno−economic and energy cost analysis [J]. Energy & Environmental Science, 2024,17 (16):5833−5853.

[56] Wang X, Wang J J, Hu H, et al. Harnessing spin−lattice interplay in metal nitrides for efficient ammonia electrosynthesis [J]. Advanced Materials, 2025,37(29):2504505.

[57] Wu Y, Zhuang Z, Chen C, et al. Atomic−level regulation strategies of single−atom catalysts: Nonmetal heteroatom doping and polymetallic active site construction [J]. Chem Catalysis, 2023,3(7):100586.

[58] Yu J, Gao R T, Guo X, et al. Electrochemical nitrate reduction to ammonia on AuCu single−atom alloy aerogels under wide potential window [J]. Angewandte Chemie, 2025,64(4):202415975.

[59] Zhang X, Liu X, Huang Z F, et al. Regulating intermediate adsorption and H_2O dissociation on a diatomic catalyst to promote electrocatalytic nitrate reduction to ammonia [J]. Energy & Environmental Science, 2024,17(18):6717−6727.

[60] Tschitschko B, Esti M, Philippi M, et al. Rhizobia−diatom symbiosis fixes missing nitrogen in the ocean [J]. Nature, 2024,630(8018):899−904.

[61] Yadav D K, Latiyan S, Devan R S, et al. Breaking barriers: synergistic interactions between pt single atoms and nitrogen−rich g−C_3N_4 for maximized photocatalytic hydrogen production [J]. Small, 2025,21 (30):2503843.

[62] Lu X, Wu J, He X, et al. Ordered single active sites for cascade hydrogenation and hydroformylation reactions [J]. Nature Catalysis, 2025,8:536–547.

[63] Zhang Q, Guan J. Single−atom catalysts for electrocatalytic applications [J]. Advanced Functional Materials, 2020,30(31):2000768.

[64] Li L, Chang X, Lin X, et al. Theoretical insights into single−atom catalysts [J]. Chemical Society Reviews, 2020,49:8156−8178.

[65] Li Y, Sun Q. Recent advances in breaking scaling relations for effective electrochemical conversion of CO_2 [J]. Advanced Energy Materials, 2016,6(17):1600463.

[66] Zhang J, Guo S, Li T, et al. Unravelling the high−valence iridium single−atoms on $MnCoO_x$ clusters for proton exchange membrane water electrolyzer [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025,377:125518.

[67] Huang C, Wang Q, Wei X, et al. Microenvironment−coordinated P_1CoN_3 single−atom sites for selective photocatalytic CO_2 reduction to C_2 products [J]. Journal of Catalysis, 2025,450:116245.

[68] Wang T, Wang J, Lu C, et al. Single−atom anchored curved carbon surface for efficient CO_2 electro−reduction with nearly 100% co selectivity and industrially−relevant current density [J]. Advanced Materials, 2023,35(35):2205553.

[69] Jin Z, Yang M, Dong Y, et al. Atomic dispersed hetero−pairs for enhanced electrocatalytic CO_2 reduction [J]. Nano-Micro Letters, 2023,16(4):1-13.

[70] Hu Q, Qi S, Huo Q, et al. Designing efficient nitrate reduction electrocatalysts by identifying and optimizing active sites of Co−based spinels [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024,146(5): 2967−2976.

[71] Dai P, Lang J, Huang W, et al. Spin state modulation via magnetic fields in fe single atom catalysts for high−performance aqueous zinc−sulfur batteries [J]. ACS Nano, 2025,19(22):21083–21094.

[72] Yuan J, Chen F, Feng W, et al. Dynamic switching spin state of Fe single atoms for piezoelectric−mediated overall nitrogen fixation photosynthesis [J]. Advanced Materials, 2025,37(32):e2504015.

[73] Li Q, Luo L, Guo X, et al. Modulation of the second−beyond coordination structure in single−atom electrocatalysts for confirmed promotion of ammonia synthesis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2025,147(2):1884−1892.

[74] Wu X, Nazemi M, Gupta S, et al. Contrasting capability of single atom palladium for thermocatalytic versus electrocatalytic nitrate reduction

reaction [J]. ACS Catalysis, 2023,13(10):6804−6812.

[75] 杨 鑫,韩春秋,曹玥晗,等.金属氧化物电催化硝酸盐还原合成氨研究进展 [J]. 无机材料学报, 2024,39(9):1−13.
Yang X, Han C, Cao Y, et al. Recent advances in electrocatalytic nitrate reduction to ammonia using metal oxides [J]. Journal of Inorganic Materials, 2024,39(9):1−13.

[76] 韩 晶,廖润华,邓文强,等.铜掺杂氮化碳电催化硝酸盐产氨性能研究 [J]. 化学学报, 2024,82:295−302.
Han J, Liao R, Deng W, et al. Study on performance of copper doped carbon nitride electrocatalyzing nitrate to produce ammonia [J]. Acta Chim. Sinica, 2024,82:295−302.

[77] 梁彩凤,赵 港,吴 琪.铜基催化剂在电催化硝酸根还原制氨中的应用 [J]. 材料导报, 2025,39(15):205−212.
Liang C, Zhao G, Wu Q. Application of copper−based catalysts in electrocatalytic nitrate reduction to ammonia [J]. Materials Reports, 2025,39(15):205−212.

[78] 董亚男,赵长盛,陈庆锋,等.铜基材料电催化还原硝酸盐制氨研究进展 [J]. 精细化工, 2024,41:762.
Dong Y, Zhao C, Chen Q, et al. Advances in electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia over copper−based catalysts [J]. Fine Chemicals, 2024,41:762.

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

[80] Foster S L, Bakovic S I P, Duda R D, et al. Catalysts for nitrogen reduction to ammonia [J]. Nature Catalysis, 2018,1(7):490−500.

[81] Cheng N, Zhang L, Doyle−Davis K, et al. Single−atom catalysts: from design to application [J]. Electrochemical Energy Reviews, 2019, 2(4):539−573.

[82] Wang A, Li J, Zhang T. Heterogeneous single−atom catalysis [J]. Nature Reviews Chemistry, 2018,2(6):65−81.

[83] Yang J, Qi H, Li A, et al. Potential−driven restructuring of Cu single atoms to nanoparticles for boosting the electrochemical reduction of nitrate to ammonia [J]. Journal of the American Chemical Society, 2022,144(27):12062−12071.

[84] Sun P, Liu S, Zheng X, et al. Challenges and opportunities of atomic−scales reactive sites in thriving electrochemical CO_2 reduction reaction [J]. Nano Today, 2024,55:102152.

[85] You X, Guo Z, Jiang Q, et al. Magnetic−field−induced spin transition in single−atom catalysts for nitrate electrolysis to ammonia [J]. Nano Letters, 2025,25(21):8704−8712.

[86] Sun P, Gracia−Espino E, Tan F, et al. Treasure−bowl style bifunctional site in cerium–tungsten hetero−clusters for superior solar−driven hydrogen production [J]. Materials Horizons, 2024,11(16):3892−3902.

[87] Ajmal S, Kumar A, Mushtaq M A, et al. Uniting synergistic effect of single-Ni site and electric field of B−bridged−N for boosted electrocatalytic nitrate reduction to ammonia [J]. Small, 2024,20(32):2310082.

[88] Xu J, Zhang S, Liu H, et al. Breaking local charge symmetry of iron single atoms for efficient electrocatalytic nitrate reduction to ammonia [J]. Angewandte Chemie, 2023,135(39):e202308044.

[89] Xiang T, Liu X, Wang Z, et al. Boosting active hydrogen generation via ruthenium single atoms for efficient electrocatalytic nitrate reduction to ammonia [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025,365:124943.

[90] Li J, Li M, An N, et al. Boosted ammonium production by single cobalt atom catalysts with high faradic efficiencies [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2022,119(29):e2123450119.

[91] Zhang Y, Chen X, Wang W, et al. Electrocatalytic nitrate reduction to ammonia on defective Au_1Cu (111) single−atom alloys [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2022,310:121346.

[92] 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 [J]. Nature Energy, 2020,5(8):605−613.

[93] Lim J, Liu C Y, Park J, et al. Structure sensitivity of Pd facets for enhanced electrochemical nitrate reduction to ammonia [J]. ACS Catalysis, 2021,11(12):7568−7577.

[94] Gao W, Xie K, Xie J, et al. Alloying of Cu with Ru enabling the relay catalysis for reduction of nitrate to ammonia [J]. Advanced Materials, 2023,35(19):2202952.

[95] Zhang B, Yang C, Jia Y, et al. Spin modulation of single Fe atoms with thiolate−poisoned Pd nanoclusters for highly efficient ammonia synthesis [J]. AIChE Journal, 2024,70(7):e18449.

[96] Dou F, Guo F, Li B, et al. Pulsed electro−catalysis enables effective conversion of low−concentration nitrate to ammonia over Cu_2O@Pd tandem catalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,472:134522.

[97] Zhang M, Song K, Liu C, et al. Electron−rich Au nanocrystals/Co_3O_4 interface for enhanced electrochemical nitrate reduction into ammonia [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023,650:193−202.

[98] Zhou B, Zhan G, Yao Y, et al. Renewable energy driven electroreduction nitrate to ammonia and in−situ ammonia recovery via a flow−through coupled device [J]. Water Research, 2023,242:120256.

[99] Huang T, Liang T, You J, et al. Coordination environment−tailored electronic structure of single atomic copper sites for efficient electrochemical nitrate reduction toward ammonia [J]. Energy & Environmental Science, 2024,17(21):8360−8367.

[100] Cao H, Liang B, Ye S, et al. Constructing Ru single−atomic sites through potential−induced self−reconstruction to accelerate electrocatalytic nitrate reduction for ammonia production [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,490:151883.

[101] Yang W, Chang Z, Yu X, et al. Triple regulations via Fe redox boosting nitrate reduction to ammonia at industrial current densities [J]. Angewandte Chemie, 2025,137(3):e202415300.

[102] Wu S, Yan J, Zhao D, et al. Three−dimensional RuCo alloy nanosheets arrays integrated pinewood−derived porous carbon for high−efficiency electrocatalytic nitrate reduction to ammonia [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024,668:264−271.

[103] Li P, Jin Z, Fang Z, et al. Single−site iron catalyst with preoccupied active centers that achieves selective ammonia electrosynthesis from nitrate [J]. Energy & Environmental Science, 2021,14(6):3522−3531.

[104] Zhao Z L, Yang S, Wang S, et al. Isolated rhodium atoms activate porous TiO_2 for enhanced electrocatalytic conversion of nitrate to ammonia [J]. Advanced Science, 2024,12(2):2411705.

[105] Wan J, Yang J, Yang N, et al. Axial chlorine−induced symmetry−breaking iron single−atom catalyst for electrochemical ammonia synthesis [J]. ACS Catalysis, 2025,15(6):4507−4518.

[106] Li L X, Sun W J, Zhang H Y, et al. Highly efficient and selective nitrate electroreduction to ammonia catalyzed by molecular copper catalyst@$Ti_3C_2T_x$ Mxene [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021,9(38):21771−21778.

[107] Zhang S, Zha Y, Ye Y, et al. Oxygen−coordinated single Mn sites for efficient electrocatalytic nitrate reduction to ammonia [J]. Nano-Micro Letters, 2023,16(9):1−13.

[108] Li H, Gan K, Li R, et al. Highly dispersed NiO clusters induced electron delocalization of Ni−N−C catalysts for enhanced CO_2 electroreduction [J]. Advanced Functional Materials, 2023,33(1):2208622.

[109] Li Y, Pei Z, Luan D, et al. Superhydrophobic and conductive wire

membrane for enhanced CO_2 electroreduction to multicarbon products [J]. Angewandte Chemie, 2023,62(19):e202302128.

[110] Gawande M B, Fornasiero P, Zbořil R. Carbon-based single-atom catalysts for advanced applications [J]. ACS Catalysis, 2020,10(3): 2231-2259.

[111] Cui Y, Ren C, Li Q, et al. Hybridization state transition under working conditions: activity origin of single-atom catalysts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024,146(22):15640-15647.

[112] Dong C, Gao Z, Li Y, et al. Fully exposed palladium cluster catalysts enable hydrogen production from nitrogen heterocycles [J]. Nature Catalysis, 2022,5(6):485-493.

[113] Gu Z, Zhang Y, Fu Y, et al. Coordination desymmetrization of copper single-atom catalyst for efficient nitrate reduction [J]. Angewandte Chemie, 2024,136(38):e202409125.

[114] Liu Y, Qiu W, Wang P, et al. Pyridine-N-rich Cu single-atom catalyst boosts nitrate electroreduction to ammonia [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024,340:123228.

[115] Long X, Huang F, Zhong T, et al. One-step strategy to maximize single-atom catalyst utilization in nitrate reduction via bidirectional optimization of mass transfer and electron supply [J]. Environmental Science & Technology, 2025,59(17):8555-8567.

[116] Sun P, Li C, Xu J, et al. Effect of Sn element on optimizing thermoelectric performance of Te nanowires [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2018,2(12):2636-2643.

[117] Sun P, Zhou Y, Li H, et al. Round-the-clock bifunctional honeycomb-like nitrogen-doped carbon-decorated Co_2P/Mo_2 C-heterojunction electrocatalyst for direct water splitting with 18.1% STH efficiency [J]. Applied Catalysis B: Environment, 2022,310:121354.

[118] Yu S, Kang H, Jee S, et al. MOF-based single-atom and metal cluster catalysts by room-temperature synthesis for tumor therapy [J]. Advanced Healthcare Materials, 2025,14(18):2501058.

[119] Jiang S, Xue J, Liu T, et al. Visualization of the distance-dependent synergistic interaction in heterogeneous dual-site catalysis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024,146(42):29084-29093.

[120] Sun P, Zheng X, Chen A, et al. Constructing amorphous-crystalline interfacial bifunctional site island-sea synergy by morphology engineering boosts alkaline seawater hydrogen evolution [J]. Advanced Science, 2024,11(24):2309927.

[121] Tan F, Zhou Y, Zhang H, et al. Improving the hydrogen evolution reaction activity of molybdenum-based heterojunction nanocluster capsules via electronic modulation by erbium-nitrogen-phosphorus ternary doping [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,454:140079.

[122] Wang S, Wang L, Wang D, et al. Recent advances of single-atom catalysts in CO_2 conversion [J]. Energy & Environmental Science, 2023,16(7):2759-2803.

[123] Zhou B, Tong Y, Yao Y, et al. Reversed I_1Cu_4single-atom sites for superior neutral ammonia electrosynthesis with nitrate [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2024,121(37):e2405236121.

[124] Xu J, Zhang S, Liu H, et al. Breaking local charge symmetry of iron single atoms for efficient electrocatalytic nitrate reduction to ammonia [J]. Angewandte Chemie, 2023,135(39):e202308044.

[125] Sun L, Reddu V, Wang X. Multi-atom cluster catalysts for efficient electrocatalysis [J]. Chemical Society Reviews, 2022,51(21):8923-8956.

[126] Yue C, Yang X, Zhang X, et al. Secondary coordination sphere engineering of single-Sn-atom catalyst via P doping for efficient CO_2 electroreduction [J]. Advanced Energy Materials, 2024,14(38):2401448.

[127] Yin L, Zhang S, Sun M, et al. Heteroatom-driven coordination fields altering single cerium atom sites for efficient oxygen reduction reaction [J]. Advanced Materials, 2023,35:e2302485.

[128] H Wu, B Tian, W Xu, et al. Pressure-dependent CO_2 electroreduction to methane over asymmetric $Cu–N_2$ single-atom sites [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024,146:22266-22275.

[129] C.D. Koolen J K, Pedersen B, Zijlstra, et al. Scalable synthesis of Cu-cluster catalysts via spark ablation for the electrochemical conversion of CO_2 to acetaldehyde [J]. Nature Synthesis, 2025,4(3):336-346.

[130] Shim J, Sung Y E. Unlocking iron spin states for oxygen reduction [J]. Nature Catalysis, 2025,8(5):417-419.

[131] Xu Z, Gao M, Wei Y, et al. Pt migration-lockup in zeolite for stable propane dehydrogenation catalyst [J]. Nature, 2025,643:691–698.

[132] Yang L, Wang C, Li Y, et al. Frustrated lewis pairs on Zr single atoms supported N-doped TiO_{2-x} catalysts for electrochemical nitrate reduction to ammonia [J]. Advanced Functional Materials, 2024,34 (36):2401094.

[133] Xie T, Chen S, Yue Y, et al. Biomimetic phthalocyanine-based covalent organic frameworks with tunable pendant groups for electrocatalytic CO_2 reduction [J]. Angewandte Chemie, 2024,63, e202411188.

[134] Dai T Y, Wang T H, Wen Z, et al. Recent progress on computation-guided catalyst design for highly efficient nitrogen reduction reaction [J]. Advanced Functional Materials, 2024,34(34):2400773.

[135] Lv L, Shen Y, Liu J, et al. Computational screening of high activity and selectivity $TM/g-C_3N_4$ single-atom catalysts for electrocatalytic reduction of nitrates to ammonia [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(45):11143-11150.

[136] Wen X, Geng X, Su G, et al. Machine learning-driven design of single-atom catalysts for carbon dioxide valorization to high-value chemicals: a review of photocatalysis, electrocatalysis, and thermocatalysis [J]. Green Chemistry, 2025,27(18):4898-4925.

[137] Yu Q, Ma N, Leung C, et al. AI in single-atom catalysts: a review of design and applications [J]. Journal of Materials Informatics, 2025, 5(1):9.

作者简介：孙彭亮(1997-),男,甘肃天水人,博士研究生,主要从事电催化小分子高值化转化研究.发表论文 8 篇.sunpengliang29@163.com.