

Cu/Cu₂O 催化剂的制备及其 电催化硝酸盐产氨性能研究

李松泽, 胡茂从*

(江汉大学柔性光电材料与技术教育部重点实验室, 湖北 武汉 430056)

摘要:以泡沫铜为基底,经预处理、空气煅烧制备 CuO 电极。通过原位电化学重构法,在电解液中分别于-1.0、-1.4、-1.6 V (vs. Ag/AgCl) 恒定电位下还原 60 min,成功制备 3 种 Cu/Cu₂O 复合催化剂。该催化剂由 Cu⁰ 和 Cu⁺ 共同组成,在电化学还原过程中发生表面价态变化与结构演变,其中由-1.4 V (vs. Ag/AgCl) 还原的 Cu/Cu₂O 复合催化剂表现出最优电催化硝酸盐还原制氨性能,氨产率达 5 704.6 μg/(h·cm²),法拉第效率高达 98.7%,为廉价高效制氨催化剂的设计提供了有效途径。

关键词:泡沫铜;原位电化学重构;Cu/Cu₂O 复合催化剂

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)07-0101-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.019

Synthesis of Cu/Cu₂O catalysts and their performance in electrocatalytic nitrate reduction to ammonia

LI Song-ze, HU Mao-cong*

(Key Laboratory of Flexible Optoelectronic Materials and Technology (Ministry of Education),
Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

Abstract: Using copper foam as the substrate, CuO electrodes were prepared through pretreatment and air calcination. Three types of Cu/Cu₂O composite catalysts were successfully fabricated via an in-situ electrochemical reconstruction method by reducing the electrodes at constant potentials of -1.0 V, -1.4 V, and -1.6 V (vs. Ag/AgCl) in an electrolyte for 60 min. The catalysts consist of both Cu⁰ and Cu⁺ species, undergoing surface valence changes and structural evolution during the electrochemical reduction process. Among them, Cu/Cu₂O-2 composite catalyst reduced at -1.4 V (vs. Ag/AgCl) exhibits optimal electrocatalytic performance for nitrate reduction to ammonia, achieving an ammonia production rate of 5 704.6 μg/(h·cm²) and a Faradaic efficiency of 98.7%. This work provides an effective strategy for designing low-cost and highly efficient ammonia synthesis catalysts.

Key words: copper foam; in-situ electrochemical reconstruction; Cu/Cu₂O composite catalyst

氨(NH₃)是工业生产中含氮产品(如化肥、制冷剂、染料和塑料^[1])使用最广泛的化学品^[2-3]。Haber-Bosch(H-B)工艺是目前工业合成氨的主流方法,该工艺在高温(400~600℃)和高压(>40 MPa)下以N₂与H₂为原料合成氨,反应条件苛刻且产生大量温室气体CO₂^[4]。而工业废水、农田水和城市污水中含有大量硝酸盐,造成生态环境中氮氧化物等物质含量增多,影响自然界中氮循环并危害人类健康^[5]。电催化硝酸盐还原制氨(NO₃RR)可将废水中硝酸盐(NO₃⁻)转化成氨NH₃,不仅实现低耗能生成NH₃,而且解决环境中NO₃⁻的污染问题,促进生态系统中“氮循环”,实现绿色可持续发展^[6-7]。用于制氨的硝酸盐还原反应涉及8

电子和9质子偶联(NO₃⁻+6H₂O+8e⁻→NH₃+9OH⁻),在此过程中会产生各种副产物,如亚硝酸盐、一氧化氮、氧化亚氮、氮和羟胺等^[8],导致硝酸盐还原效率和氨选择性不足。同时,NO₃⁻的最低未占据分子轨道π*(LUMO π*)能量相对较高,导致电子注入的能量势垒较大^[9]。因此,大多数硝酸盐还原电催化剂必须在相对负的电位下工作,这会引发竞争性析氢反应(HER)而限制了氨生成的法拉第效率(FE)。同时过电位过大会导致能效比下降,过量H⁺供应还会进一步加剧副反应发生。因此,开发高效的催化剂依然是实现硝酸定向还原制氨的重要课题。

泡沫铜作为导电基底,兼具高导电性、大比表面

收稿日期:2026-01-21;修回日期:2026-05-06

基金项目:国家自然科学基金项目(52102256);湖北省自然科学基金项目(2023AFB1032)

作者简介:李松泽(2001-),男,硕士生,lisongze010914@stu.jhun.edu.cn;胡茂从(1982-),男,博士,副教授,研究方向为能源与环境催化研究,通讯联系人,maocong.hu@jhun.edu.cn。

积、良好机械稳定性及易于制备和表面修饰等特点,在电催化剂设计与合成中应用广泛^[10-12]。更重要的是,通过组分调控构建 Cu^0/Cu^+ 双价态体系,可利用 2 种价态物种的协同作用优化电子转移效率和中间体吸附-脱附能垒。 Cu^0 具有优异的电子传输性能, Cu^+ 则能精准调控 NO_3^- 及中间产物的吸附强度,二者协同可显著提升催化活性和氨选择性^[13-14]。基于此,本研究以泡沫铜为基底,通过预处理、空气煅烧及原位电化学重构法制备 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合催化剂,系统探究不同还原电位对催化剂物相结构、表面价态及电催化硝酸盐还原制氨性能的影响,旨在开发一种廉价高效的 NO_3RR 催化剂,为电催化硝酸盐还原制氨技术的实际应用提供理论支撑和技术参考。

1 实验

1.1 实验药品及主要仪器

商业泡沫铜(Cu foam),安徽泽升科技有限公司生产;硫酸钾($\geq 99\%$)、硝酸钾($\geq 99\%$)、盐酸(36%)、水杨酸($\geq 99.5\%$)、无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司生产;次氯酸钠($\geq 20\%$)、柠檬酸钠($\geq 98\%$),上海麦克林生化科技股份有限公司生产;亚硝基铁氰化钠($\geq 99\%$),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;H 型电解池,高仕睿联光电科技有限公司;铂片电极、 Ag/AgCl 电极、电极夹,天津镁创达科技有限公司生产。去离子水由超净化系统净化,购自武汉优普仪器设备有限公司;马弗炉,恪分科技公司;电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;紫外分光光度计,上海美谱达仪器有限公司。

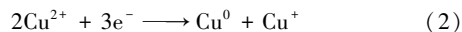
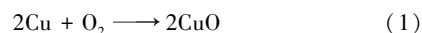
1.2 催化剂制备

泡沫铜的预处理:电极制备前,将商业泡沫铜裁剪成 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2\text{ mm}$ 的电极片。然后在超声作用下依次用 3 mol/L 盐酸、水和乙醇清洗 15 min ,以去除泡沫铜表面的油脂、污垢和氧化层等。最后,在 60°C 的真空干燥箱中干燥 8 h ,密封保存。

氧化铜电极的制备:将上述得到的泡沫铜电极置于马弗炉的瓷舟中,在空气条件下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,于 600°C 下加热 2 h ,得到 CuO 电极。

$\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 电极的制备:将 CuO 电极表面的 Cu^{2+} 还原为 Cu^0 和 Cu^+ ,得到 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 电极,该过程也被称之为原位重构过程,是构成电催化表面活性物质的关键。具体操作如下:采用标准的三电极体系,其中 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 为工作电极,铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极。在含有 0.1 mol/L 的 K_2SO_4 和 50 mg/L

的 KNO_3 溶液中,设置 -1.0 、 -1.4 、 $-1.6\text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$ 的恒定电位下进行电化学重构,持续 60 min ,洗涤干燥,最终分别记作 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-1$ 、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-2$ 、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-3$ 。制备过程涉及的化学反应方程式见式(1)和式(2)。



1.3 表征测试

采用扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S4800, 日本日立公司)研究材料的形貌和结构特征。使用 X'pert powder(荷兰马尔文帕纳科公司)在 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 范围内进行 X 射线衍射(XRD)分析,以确定晶体结构和化学成分,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\text{ nm}$)。通过日本岛津公司的 AXIS SUPRA+ 仪器进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析,观察材料表面元素的组成和价态。

1.4 电催化合成氨性能测试

本文所涉及样品的硝酸盐还原性能测试均采用三电极体系,以 Ag/AgCl 电极作参比电极,铂片作对电极,夹在电极夹上的片状 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 为工作电极(表面积控制在 4 cm^2)。阳极室注入 0.1 mol/L K_2SO_4 溶液(80 mL)、 0.1 mol/L KNO_3 (80 mL) 溶液作为硝酸根还原反应物添加到阴极室中。根据式(3)能斯特方程将所测得的电位值转换成可逆氢电极(RHE)电位。

$$E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag}/\text{AgCl}) + 0.059\text{pH} + 0.197\text{ V} \quad (3)$$

在硝酸盐电还原试验之前,在 $0 \sim -1.8\text{ V vs. RHE}$ 范围内以 5 mV/s 的扫描速率进行线性扫描伏安(LSV)曲线测试,直到极化曲线达到稳态。之后在不同测试电位(例如 -0.39 、 -0.59 、 -0.79 、 -0.89 、 -0.99 V vs. RHE)下进行恒电位电催化合成氨性能测试,反应时间为 1 h ,搅拌速度为 350 r/min 。反应结束后,从阴极室取出 $500\text{ }\mu\text{L}$ 电解液,通过紫外-分光光度计测定其 655 nm 处的吸光度来定量测定反应过程中的氨产量^[15],并按公式(4)和(5)分别计算氨产率及法拉第效率。

氨产率:

$$\text{Yield}_{\text{NH}_3} = (C_{\text{NH}_3} \times V) / (t \times S) \quad (4)$$

法拉第效率(FE):

$$\text{FE} = [(8F \times C_{\text{NH}_3} \times V) / (14 \times Q)] \times 100\% \quad (5)$$

式中, $\text{Yield}_{\text{NH}_3}$ 为氨产率, $\mu\text{g}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$; C_{NH_3} 为 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的生成浓度, $\mu\text{g/mL}$; t 为电解时间(1 h); V 为阴极室中电解液的体积(80 mL); S 为工作电极的面积(4 cm^2); FE 为法拉第效率,%; F 为法拉第常数

(96 485 C/mol); Q 为通过电极的总电量。

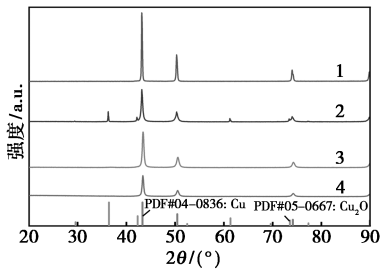
2 结果与讨论

2.1 Cu/Cu₂O 的结构表征分析

通过 X 射线衍射技术对 Cu/Cu₂O-1、Cu/Cu₂O-2、Cu/Cu₂O-3 和商业泡沫铜进行了表征,结果如图 1 所示。所有样品在 $2\theta = 43.3^\circ$ 、 50.4° 、 74.3° 处均呈现显著衍射峰,分别对应 Cu 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。Cu/Cu₂O-2、Cu/Cu₂O-3 的谱图没有明显的 Cu₂O 衍射峰偏移,这可能是由于样品表面的 Cu₂O 含量较低所致。Cu/Cu₂O-1 出现了微弱的 Cu₂O 特征峰 (PDF#04-0836),说明表面发生了氧化,但物相仍以金属 Cu 为主。Cu/Cu₂O-2、Cu/Cu₂O-3 的金属 Cu 的衍射强度相比商业泡沫铜强度显著降低,表明通过晶面工程调控催化剂物理化学性质,可改变晶面尺寸,进而能够最大限度地暴露活性位。结合表 1 谢乐公式计算结果可进一步发现,不同电位下制备的 Cu/Cu₂O 催化剂尺寸存在显著差异,其中 Cu/Cu₂O-2 在 (111)、(200)、(220) 晶面的晶粒尺寸分别为 20.5、15.5、18.1 nm,均小于其他催化剂,且远小于原始泡沫铜,这一结果进一步证实电化学原位重构有效打破了原始泡沫铜的规整晶体堆积结构,显著增加了催化剂表面的活性晶面暴露程度,进而可为电催化反应提供更丰富活性位点,为其后续优异 NO₃RR 催化性能提供结构基础。

表 1 不同样品的晶粒尺寸

样品	晶粒尺寸/nm		
	(111)	(200)	(220)
Cu foam	40.4	32.0	30.8
Cu/Cu ₂ O-1	24.1	17.4	25.8
Cu/Cu ₂ O-2	20.5	15.5	18.1
Cu/Cu ₂ O-3	22.0	17.1	17.3

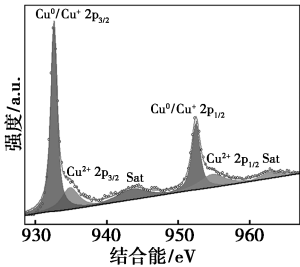


1—泡沫铜;2—Cu/Cu₂O-1;3—Cu/Cu₂O-2;4—Cu/Cu₂O-3

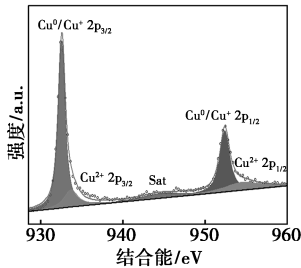
图 1 泡沫铜和 Cu/Cu₂O 的 XRD 结果

用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析了不同样品

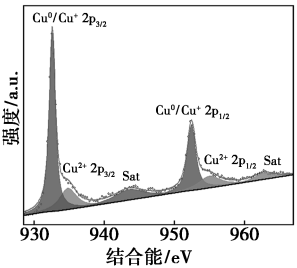
的表面化学成分,从 Cu/Cu₂O 的 Cu 2p XPS 谱图可以看出,932.6 eV 和 952.6 eV 结合能处的主峰分别对应 Cu⁰/Cu⁺ 的 2p_{3/2}。此外 934.9 eV 和 955.3 eV 结合能处的主峰分别对应 Cu²⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2},但峰强极弱,表明原位电化学重构已将大部分 Cu²⁺ 还原为 Cu⁰/Cu⁺。其中,Cu/Cu₂O-1[图 2(a)]的混合价态峰偏向 Cu⁰ 特征,Cu⁺ 占比不足。Cu/Cu₂O-3[图 2(c)]的混合价态峰宽化,物种团聚导致价态分布不均。而 Cu/Cu₂O-2[图 2(b)]的混合价态峰形对称、强度适宜,Cu⁰ 与 Cu⁺ 比例均衡,能高效协同优化电子传输与中间体吸附。



(a) Cu/Cu₂O-1 XPS 谱图



(b) Cu/Cu₂O-2 XPS 谱图



(c) Cu/Cu₂O-3 XPS 谱图

图 2 Cu/Cu₂O 的 XPS 结果

采用 SEM 观察 CuO 向 Cu/Cu₂O 转化过程中电极表面的形貌变化,如图 3 所示。从图 3(a)、(b)可知,通过化学氧化法,泡沫铜基底上生长长度为 1 μm 片状的 CuO,聚集为长度 200~300 μm 的网状结构。图 3(c)、(d)为 Cu/Cu₂O-2 电极的 SEM 图,明显可以看出,电化学还原后,电极表面的 CuO 还原为片状 Cu/Cu₂O 混合相。这主要是由于在电化学还原过程中,对电极材料施加负压,破坏了电极材料原本的热力学关系,使原本稳定的材料发生结构变化。目前已报道的电催化剂重构主要有表面价态变化和表面拓扑结构变化,前者主要依赖电位发生氧化还原过程^[16],同时会伴随着物质组成和结构变化;后者则主要是因为电催化剂表面原子与中间体之间的强相互作用引起原来的界面能量扰动。Cu/Cu₂O-2 表面的细片状分散形貌,前述 XRD 证实的最小晶粒尺寸、XPS 揭示的最优 Cu⁰/Cu⁺ 比例,三者

协同减小了晶粒尺寸、增多活性位点,同时优化电子传输与中间体吸附,可为其优异的 NO_3RR 性能提供了结构与价态双重保障。

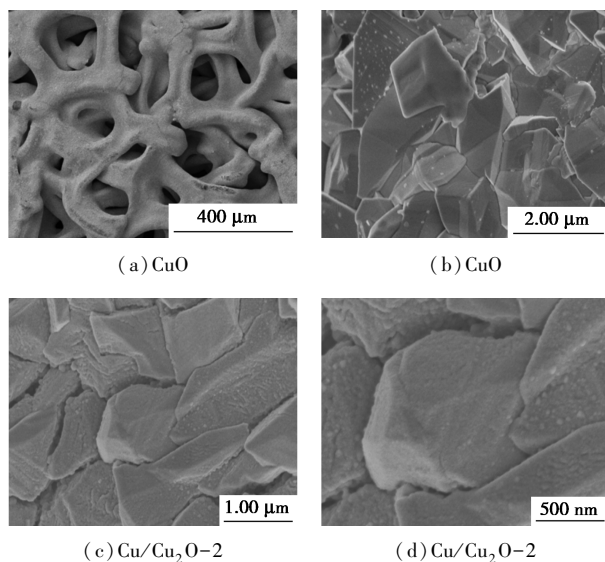
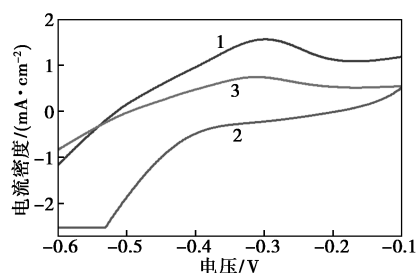


图 3 电化学处理前后 SEM 结果

2.2 电催化硝酸盐合成氨性能分析

线性扫描伏安(LSV)曲线是表征电催化剂在硝酸盐还原制氨反应中活性与反应选择性的关键手段。图 4 呈现了 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 系列催化剂的阴极电流响应规律,结合析氢反应(HER)的竞争行为分析,可进一步凸显 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-2$ 催化剂的性能优势。从阴极电流的启动与增长趋势来看,催化剂 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-2$ 在电位负移至 -0.6 V vs. RHE 时,即出现显著的阴极电流跃升,且在 $-0.1\sim-0.6\text{ V}$ 电位窗口内,其电流密度绝对值均显著高于 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-1$ 和 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-3$ 。在 -0.6 V 时, $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-2$ 的电流密度约 $-2.5\text{ mA}/\text{cm}^2$,而另两个催化剂上电流密度仍处 $-1\text{ mA}/\text{cm}^2$ 左右,表明 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-2$ 对硝酸盐还原反应的催化动力学更优,可在较正电位下启动还原反应,体现出更突出的本征催化活性。

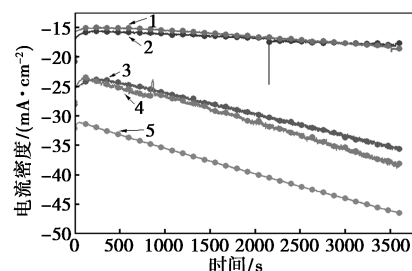


1— $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-1$; 2— $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-2$; 3— $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-3$

图 4 不同样品的 LSV 曲线

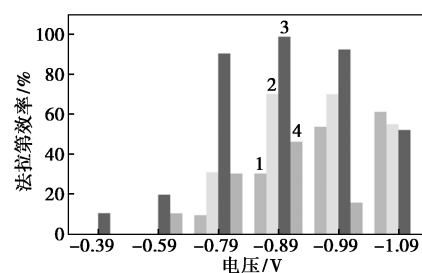
为了全面研究 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 催化剂电催化还原硝

酸盐制氨,在不同电势 -0.39 、 -0.59 、 -0.79 、 -0.89 、 -0.99 V vs. RHE 下电化学还原 NO_3^- 。由图 5(a) 计时电流曲线可知,在 -0.89 V vs. RHE 电位下, $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-2$ 的电流密度稳定且数值较高。该电位既避免了偏正电位(如 -0.39 V)下电子注入不足、 NO_3^- 还原动力学缓慢的问题,又规避了过负电位(如 -0.99 V)引发的竞争性析氢反应(HER)加剧,同时与催化剂最优 Cu^0/Cu^+ 价态比例、细化晶粒结构形成协同,实现了氨产率与法拉第效率的最大化。不同样品 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-1$ 、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-2$ 、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-3$ 和商品泡沫铜 4 种催化剂的电催化硝酸盐制氨的法拉第效率如图 5(b) 所示,相较 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-1$ 和 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-3$,由于具有丰富的活性位点, $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-2$ 阴极可以有效地去除溶液中的 NO_3^- 并实现高效合成氨,这可归因为原位电化学制备条件的不同进而导致 3 种催化剂的不同结构。 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-1$ 因还原电位偏正, Cu^{2+} 还原不完全, Cu^+ 占比不足且晶粒偏大,活性位



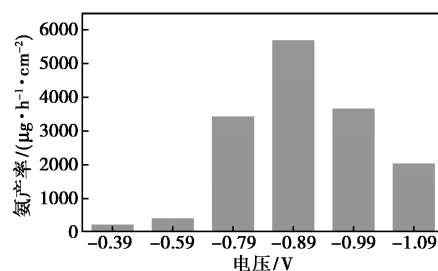
1— -0.59 V ; 2— -0.39 V ; 3— -0.79 V ; 4— -0.99 V ; 5— -0.89 V

(a) $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-2$ 在不同电位下的计时电流曲线



1—泡沫铜; 2— $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-1$; 3— $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-2$; 4— $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-3$

(b) 不同样品的法拉第效率



(c) $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}-2$ 的氨产率

图 5 NO_3RR 性能测试结果

点少。Cu/Cu₂O-3 的还原电位过负导致物种团聚、价态分布不均,电子传输受阻。商品泡沫铜晶粒粗大、无 Cu⁰/Cu⁺ 协同作用,故二者催化性能均不及 Cu/Cu₂O-2。图 5(c) 为 Cu/Cu₂O-2 在不同电位还原下的氨产率。从图中可得知 Cu/Cu₂O-2 的部分电位下氨产率有 2 000 μg/(h·cm²) 以上,其中在 -0.89 V vs. RHE 氨产率最高,达到了 5 704.6 μg/(h·cm²),并且在该电位下 FE 效率达到了 98.7% [图 5(b)]。

3 结论

本研究以泡沫铜为基底,经预处理、空气煅烧及原位电化学重构法,在不同电位下制备了一系列 Cu/Cu₂O 的片状复合催化剂,合成方法简单。通过一系列形貌、结构和表面价态表征,揭示了电化学硝酸根还原过程中 Cu₂O 的原位转化机制,其中 -1.4 V (vs. Ag/AgCl) 还原制备的 Cu/Cu₂O-2 具有最优的双价态比例与均匀分散性、最小的晶粒尺寸和更多的活性位点,既保证了 Cu⁰ 的高效电子传输,又借助 Cu⁺ 精准调控中间体吸附强度。电化学性能测试显示, Cu/Cu₂O-2 在 -0.89 V vs. RHE 电位下表现出最优电催化硝酸盐还原制氨性能,氨产率达 5 704.6 μg/(h·cm²),法拉第效率高达 98.7%。这一优异性能源于价态协同、晶粒细化、形貌优化的三重优势,加速了硝酸盐还原动力学进程。本研究通过电位调控实现催化剂结构与价态的精准优化,为廉价高效 NO₃RR 催化剂的设计提供了新思路与技术参考。

参考文献

- [1] Liang J, Liu P, Li Q, *et al.* Amorphous boron carbide on titanium dioxide nanobelt arrays for high-efficiency electrocatalytic NO reduction to NH₃ [J]. *Angewandte Chemie International edition*, 2022, 61 (18): e202202087.
- [2] 范旭卓, 赵家玮, 吕安晨, 等. 高熵层状氢氧化物纳米片的制备及电催化氮气还原合成氨的研究 [J]. *现代化工*, 2025, 45 (12): 109-116.
- [3] 王金, 王碧霞, 单铃, 等. 硫修饰瓜子壳衍生碳材料增强电催化合成氨性能研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44 (8): 86-92.
- [4] 黄凤林, 李楠楠, 刘锦阳, 等. 电催化硝酸盐合成氨催化剂研究进展 [J]. *现代化工*, 2024, 44 (8): 80-85.
- [5] 曹欢攀, 许海涛. 空心纳米合金 NiPdCu 催化硝酸盐电还原合成氨的研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44 (3): 103-109.
- [6] 张梦娇, 杨凯翔, 郭超, 等. 基于高效氧化剂的氨法脱硝亚硝酸盐氧化实验研究 [J]. *现代化工*, 2025, 45 (7): 199-206.
- [7] 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.
- [8] Zhang Y, Chen X, Wang W, *et al.* Electrocatalytic nitrate reduction to ammonia on defective Au₁Cu (111) single-atom alloys [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 310: 121346.
- [9] Garcia-Segura S, Lanzarini-Lopes M, Hristovski K, *et al.* Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 236: 546-568.
- [10] Deng X, Yang Y, Wang L, *et al.* Metallic Co nanoarray catalyzes selective NH₃ production from electrochemical nitrate reduction at current densities exceeding 2 A·cm⁻² [J]. *Advanced Science*, 2021, 8 (7): 2004523.
- [11] Wang C, Liu Z, Hu T, *et al.* Metasequoia-like Nanocrystal of Iron-doped copper for efficient electrocatalytic nitrate reduction into ammonia in neutral media [J]. *ChemSusChem*, 2021, 14 (8): 1825-1829.
- [12] Saljooghi F, Rezaei B, Saeidi S, *et al.* Improvement of electrocatalytic properties of copper nanofoam modified by coral reef-like nickel-cobalt electrocatalyst for water splitting [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 954: 170078.
- [13] 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.
- [14] Gou F, Wang H, Fu M, *et al.* Boron-induced electron localization in Cu nanowires promotes efficient nitrate reduction to ammonia in neutral media [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 612: 155872.
- [15] Hu X, Sun Y, Guo S, *et al.* Identifying electrocatalytic activity and mechanism of Ce_{1/3}NbO₃ perovskite for nitrogen reduction to ammonia at ambient conditions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119419.
- [16] Zhang W, Yang Y, Tang Y, *et al.* In-situ reconstruction of catalysts in cathodic electrocatalysis: New insights into active-site structures and working mechanisms [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 70: 414-436. ■