

铜钌纳米颗粒电催化硝酸盐 还原合成氨的研究

程志远, 张佳乐, 郑亚荣*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 电化学硝酸盐还原反应($e\text{-NO}_3\text{RR}$)作为一种绿色的合成氨路径,可利用可再生能源将工业废水和生活污水中的硝酸盐转化为氨。然而, $e\text{-NO}_3\text{RR}$ 催化剂常面临活性与稳定性不足等挑战。在此,通过简单的焦耳热方法合成一种负载于碳黑的 CuRu 纳米颗粒(CuRu/C),利用多种表征手段对催化剂的形貌结构进行分析。电化学测试结果表明,在 -0.4 V 相对于可逆氢电极(vs.RHE)时,CuRu/C 表现出最优的 NH_3 产率和法拉第效率(FE)。且在 6 次循环电解实验中性能无明显衰减,FE 保持高于 75%。受 CuRu/C 优良产氨性能启发,将其应用于 Zn-NO_3^- 电池阴极材料,功率密度最高可达 5.407 mW/cm^2 ,展现出能源转换与存储的应用潜力。

关键词: 电催化;硝酸盐还原反应;合成氨;铜钌; Zn-NO_3^- 电池

中图分类号: TQ426;TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)07-0158-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.028

Study of copper-ruthenium nanoparticles electrocatalysts for nitrate reduction to ammonia

CHENG Zhi-yuan, ZHANG Jia-le, ZHENG Ya-rong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: As a green alternative, the electrochemical nitrate reduction reaction ($e\text{-NO}_3\text{RR}$) enables the conversion of nitrates from industrial wastewater and domestic sewage into ammonia using renewable energy. However, $e\text{-NO}_3\text{RR}$ catalysts often face challenges such as insufficient activity and stability. Herein, copper ruthenium nanoparticles supported on carbon black (CuRu/C) were synthesized by a simple Joule heating method. The morphology, composition and structure of the catalyst were investigated by various characterization methods. The electrochemical test show that CuRu/C exhibits the optimal NH_3 yield rate and faradaic efficiency (FE) at -0.4 V versus reversible hydrogen electrode (vs. RHE). Furthermore, there is no obvious attenuation of the performance and FE is above 75% after 6 cycles of electrolysis experiment. Encouraged by its excellent ammonia yield, the CuRu/C electrode was employed as a cathode to assemble a Zn-nitrate battery, which achieved a power density of 5.407 mW/cm^2 , indicating its promising potential in energy conversion and storage.

Key words: electrocatalysis; nitrate reduction reaction; ammonia synthesis; copper-ruthenium; Zn-NO_3^- battery

近年来,随着工业废水和农业污水的大肆排放,水体中富含大量的含氮物质例如硝酸盐,容易造成水体富营养化。这一现象严重危害着河流生态系统,造成水生生物大量死亡。同时,饮用含有硝酸盐的水对人体健康容易造成不良影响,世界卫生组织规定饮用水的硝酸盐含量需低于 10 mg/L 。在微生物作用下硝酸盐容易转变为公认的致癌物质亚硝酸盐,对人体危害极大。为了解决这一问题,硝酸盐的转化和去除成为研究重点^[1-2]。电催化硝酸盐还原合成氨因其操作条件温和且环境友好,应用前景广阔。

为提升电催化剂的电化学硝酸盐还原反应($e\text{-NO}_3\text{RR}$)催化活性,研究者们提出多种设计策略:杂原子掺杂^[3-5]、串联反应^[6-8]、载体效应^[9-11]、提高原子利用率^[12-14]等。由于铜基催化剂廉价易得,具有可控的电子结构,广泛用于 $e\text{-NO}_3\text{RR}$ 。理论研究表明 Cu 3d 轨道的最高占据分子轨道与 NO_3^- 的 π 反键轨道能量对齐,这种电子协同作用有利于 Cu 将电子直接注入 NO_3^- 的氮氧键,有效促进 NO_3^- 活化转化为 NO_2^- ^[15-16]。然而,由于 NO_3RR 反应涉及复杂的八电子九质子转移反应,单一活性位点难以实现高催化活性。利用组分效应,双金属催化剂具有多

收稿日期:2025-09-22;修回日期:2026-04-30

基金项目:中央高校基本科研业务费(JZ2022HGPA0308,JZ2023YQTD0074);安徽省留学归国人员创新创业支持计划(2022LCX033);国家自然科学基金(22275047)

作者简介:程志远(2000-),男,硕士生,研究方向为电催化合成氨,zhiyuanc@mail.hfut.edu.cn;郑亚荣(1990-),男,博士,教授,研究方向为低维纳米材料和能源转换,通讯联系人,yrzhang@hfut.edu.cn。

个活性位点,常用于催化复杂反应^[17-18]。金属 Ru 可以促进 H_2O 的解离,提供大量的活性氢作为质子源,有利于硝酸盐还原反应的多步加氢过程^[19-21]。因此,CuRu 双金属催化剂对于电还原硝酸盐合成氨反应极具潜力。

焦耳热法作为新兴的材料合成方法,可简便快速合成功能催化材料。通常施加高电压使得安培级大电流通过材料,具有极高的加热速率(可达 105 K/s)。快速的反应速率和极短的反应时间有利于避免长时间反应中材料的进一步氧化和活性位点的团聚^[22-23]。此外,高温下有助于金属材料转变为液态合金,实现多种金属之间的相溶性。通过改变焦耳热过程的参数,例如导电时间和导通电压,容易得到特定结构的功能材料,建立构效关系^[24-25]。因此,通过焦耳热方法可以便捷开发出高性能 NO_3RR 催化剂。

鉴于此,本文采用焦耳热方法合成负载于碳黑的双金属催化剂 CuRu/C,考察催化剂的 NO_3RR 性能,且将制备的复合材料应用于 $\text{Zn}-\text{NO}_3^-$ 电池。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

水合氯化钨、硝普钠、次氯酸钠(4%有效氯)、磺胺、盐酸萘乙二胺、 $^{15}\text{NaNO}_3$ 、 d_6 -DMSO,上海麦克林生化科技公司生产;Cabot 碳黑,苏州晟尔诺科技有限公司生产;水杨酸、柠檬酸钠、氯化铵、氢氧化钾、磷酸、阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;二水合氯化铜、乙醇、异丙醇、硝酸钠、硝酸、硫酸、盐酸、过氧化氢,国药集团化学试剂有限公司生产;氩气、氢气、氙气、马来酸,Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司生产;Nafion,北京百灵威科技有限公司生产;超纯水,实验室自制。所有试剂均为分析纯试剂,直接使用未进一步纯化。

1.2 仪器

KNT-16-10 型精密型超纯水机,合肥科宁特水处理设备有限公司生产;XA105DU 型分析天平,梅特勒-托利多科技有限公司生产;RT10 型多点磁力搅拌器,广州仪科实验室技术有限公司生产;KQ-250DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;CIS-JH3.3-P 型焦耳热反应装置,合肥原位科技有限公司生产;Talos F200X G2 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、HT-7700 型透射电子显微镜,日本株式会社日立制作所生产;X'Pert PRO MPD 型 X-射线衍射仪(XRD),荷兰帕纳科公司生

产;ESCALAB250Xi 型 X-射线光电子能谱仪(XPS),赛默飞世尔科技公司生产;PGSTAT302N Autolab 型电化学工作站,瑞士万通生产;R-210 型旋转蒸发仪,瑞士步琦生产;UV-2600 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),日本岛津公司生产;VNMR600 型超导核磁共振波谱仪(NMR),美国安捷伦科技公司生产。

2 实验方法

2.1 CuRu/C 催化剂制备

CuRu-C 前驱体制备:将 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol)、 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mmol)、Cabot XC-72 碳黑(7 mmol)和去离子水(30 mL)加入烧杯中,超声分散 2 h,然后置于磁力搅拌器上搅拌 12 h 得到分散均匀的混合溶液。接着,在 75℃、200 mbar 的真空度下进行旋转蒸发,3 h 以后取出干燥粉末研磨后即可得到 CuRu-C 焦耳热前驱体。

CuRu/C 制备:取 10 mg 上述制备的 CuRu-C 前驱体放入石墨管中,两端用石墨棒封装。随后,将其安装于焦耳热平台上,抽真空至 -0.05 MPa,然后通入 H_2/Ar 至 0.13 MPa,循环两次后使样品处于 H_2/Ar 氛围中并保持压力维持在 0.1 MPa。选择快速脉冲模式,温度限定为 3200℃,时间限定为 5 s,电压设置为 40 V,电流设置为 500 A。设定 3 个脉冲,每个脉冲导通时间为 150 ms,截止时间为 50 ms。运行程序后记录反应过程的最高温度,在 900℃左右。待其降温后取出石墨管中粉末即可获得 CuRu/C。

2.2 三电极电催化性能测试

工作电极制备:取 2 mg 催化剂加入到 480 μL 的异丙醇和 30 μL Nafion 中,连续超声 1 h 以上,等待其分散均匀且经过短暂静置没有沉淀后用于后续电化学测试。配制 1 mol/L H_2SO_4 溶液,将裁剪好的碳纸(1 cm×1 cm)置于其中超声 5 min,然后再将碳纸置于乙醇中超声 5 min,最后干燥备用。取经过硫酸和乙醇处理过的 1 cm×1 cm 干燥碳纸,将分散液使用喷枪均匀喷涂在碳纸上,其中碳纸表面的催化剂载量为 1 mg/cm^2 。

电化学测试方法:利用 Autolab 电化学工作站上进行性能测试,使用铂片电极夹夹住负载有催化剂的碳纸作为工作电极,汞氧化汞电极(1 mol/L KOH)和铂片电极分别为参比电极和对电极。所有的测试均在标准的三电极 H 型电解池中(H-cell)进行,每个腔室容积为 50 mL,两腔室之间使用质子

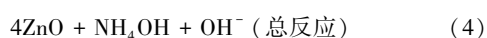
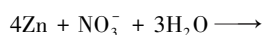
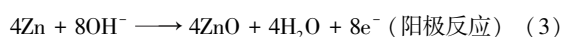
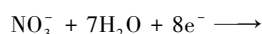
交换膜 N211 分隔开以避免阴阳极反应物质相互干扰。测试开始前,将 N211 质子交换膜(昇尔诺)于超纯水中 60℃ 加热 1 h,在阴极室加入 40 mL 1 mol/L KOH 与 0.1 mol/L NaNO_3 的混合溶液并通氩气 0.5 h 去除溶液中的溶解氧和其他气体分子,并且在之后的测试过程阴极室一直保持通气状态;在阳极室加入 40 mL 1 mol/L KOH。测试线性扫描伏安曲线(LSV)之前先扫描几圈循环伏安曲线(CV),活化催化剂使其达到稳定状态。CV 扫描速率设置为 50 mV/s,LSV 扫描速度设置为 5 mV/s,扫描电压范围在 -1.0~0.4 V vs.RHE。所有施加和测量的电位均是指相对于可逆氢电极(RHE)电位,未进行溶液内阻补偿,电位换算公式如式(1)所示。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.0591 \times \text{pH} + 0.098 \quad (1)$$

式中, E_{RHE} 为可逆氢电极电位,V; $E_{\text{Hg/HgO}}$ 为 Hg/HgO 参比电极实测电位,V;0.098 为 Hg/HgO 电极相对标准氢电极的基准电位偏移常数,V;0.0591 为能斯特方程常温系数,V/pH。

2.3 Zn- NO_3^- 电池性能测试

电池组装在 H-Cell 上进行,碳纸(河森)负载的 CuRu/C 电极(1 cm×1 cm,催化剂负载量为 1 mg/cm²)和锌片(1 cm×2 cm,厚度为 0.5 mm)分别作为 Zn- NO_3^- 电池的阴极和阳极材料。锌片用作电极材料前使用砂纸预打磨,除去表面氧化层。然后,采用 Nafion 211 膜将 40 mL 阳极电解液[6 mol/L KOH+0.2 mol/L $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$]与 40 mL 阴极电解液(1 mol/L KOH+0.1 mol/L KNO_3)隔开。组装好后,使用万用表连接正负极电极夹测得 Zn- NO_3^- 电池开路电压(OCV),开路电压曲线、放电极化曲线(扫速:5 mV/s)及功率密度曲线和循环充放电曲线均在 DH7003B(东华)工作站进行测试。功率密度计算方程式为 $P=I \times V$,其中 I 和 V 分别表示放电电流密度和放电电压(vs.Zn/ Zn^{2+})。Zn- NO_3^- 电池的反应式如式(2)~式(4)所示。



2.4 硝酸盐还原产物检测

2.4.1 NH_3 的检测

吡啶酚蓝显色法:首先配制溶液 A,称取 2.5 g 水杨酸、2.5 g 柠檬酸钠与 2 g 氢氧化钠溶解于 50 mL 去离子水中;溶液 B 为含有 5%有效氯的次氯

酸钠溶液;称取 100 mg 硝普钠溶解于 10 mL 去离子水中得到溶液 C。取 2 mL 标准溶液或稀释后的电解液于离心管中,加入 2.5 mL A 溶液、300 μL B 溶液和 300 μL C 溶液。摇晃均匀,然后避光保存 2 h。利用紫外-可见光分光光度计(UV-Vis)对溶液的吸光度进行检测,波长范围选择 500~800 nm,记录特征峰的位置和强度。通过标准曲线拟合的方程计算得到 NH_3 产率和法拉第效率(FE)。

核磁共振波谱法:取 0.5 mL 经 1 mol/L H_2SO_4 酸化后的电解液或标准溶液加入核磁管,加入 100 μL 的氘代试剂 d_6 -DMSO 与 10 μL 3.6 mmol/L 的内标物质马来酸,混合均匀后进行核磁(NMR)检测。选择 ^1H NMR,首先进行水峰压制,然后进行 64 次氢谱扫描得到核磁谱图。通过标准曲线拟合的方程计算目标样品的 NH_3 浓度,计算得到样品的 NH_3 产率与 FE。

2.4.2 NO_2^- 的检测

N-(1-萘基)盐酸乙二胺显色法:首先配制 Griess 试剂,称取 0.1 g 盐酸萘乙二胺、1 g 磺胺与 2.94 mL 磷酸溶于 50 mL 去离子水中。取 1 mL 标准溶液或稀释后的电解液于离心管中,加入 2 mL 0.1 mol/L HCl 酸化,再加入 1 mL Griess 试剂,避光静置 20 min。利用 UV-Vis 对显色后的样品进行检测,波长范围选择 400~650 nm,记录特征峰位置和峰强。与标准曲线拟合比对得到待测样品 NO_2^- 的产率和 FE。

2.4.3 相关计算公式

产率和 FE 是衡量 NO_3RR 电催化剂性能的重要指标与关键参数。除了期望的目标产物 NH_3 ,通常还有一定的副产物 NO_2^- ,相应的 FE 与产率计算公式如式(5)、式(6)所示。

$$FE = (n \times F \times c \times V) / (m \times Q) \quad (5)$$

$$R_{\text{NH}_3} = (c \times V) / (m \times t \times S) \quad (6)$$

其中, n 为电催化反应中转移的电子数,当产物为 NH_3 时 n 为 8,产物为 NO_2^- 时 n 为 2; F 为法拉第常数,96 485 C/mol; c 为产物浓度; V 为阴极电解液体积; m 为产物摩尔质量; Q 为恒电压电解过程中转移的总电荷量,即电流对时间的积分; t 为恒电压持续时间; S 为碳纸横截面积 1 cm×1 cm。

3 结果与分析

3.1 催化剂的形貌和结构表征

如图 1(a)所示,从 TEM 图像可以看出纳米颗粒均匀负载于碳黑载体上,CuRu/C 中纳米颗粒明

显可见,而图 1(b)中 Cu/C 颗粒尺寸较小。

从图 1(c)得知 CuRu/C 纳米颗粒的平均粒径为 6.12 nm,整体呈正态分布。暗场 HRTEM 图像中清晰可见纳米颗粒负载于碳黑载体上,未发现孤立的纳米颗粒。从图 1(d)可以看出,纳米颗粒的晶格条纹清晰可见,经过测量其间隔间距,可知 2.008 Å 属于载体 C(104)晶面,2.013 Å 属于 RuO₂(210)晶面。说明纳米颗粒与载体紧密结合,有利于提升催化剂的稳定性。图 2(a)显示 CuRu/C 的 HADDF 图

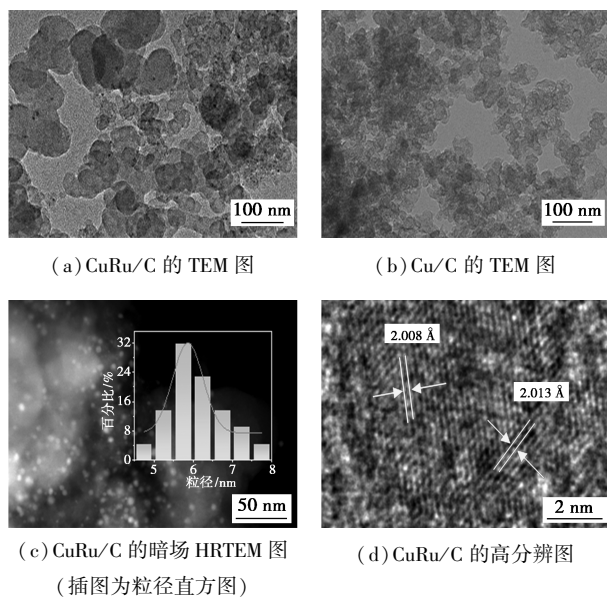


图 1 催化剂的形貌表征

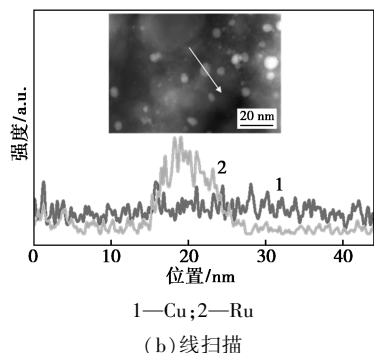
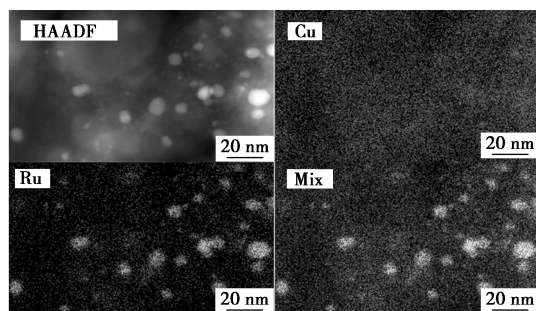
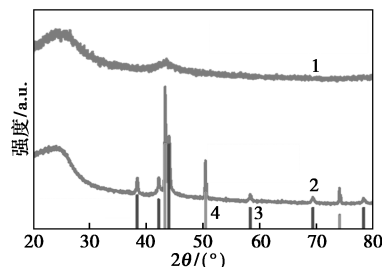


图 2 CuRu/C 的 EDS 表征

像与 Cu 和 Ru 两种元素的能量色散 X 射线光谱 (EDS) 元素映射,从高倍 HAADF 图像可以看出纳米颗粒衬度较高,碳黑载体衬度较低。同时,结合图 2(b)穿过单个纳米颗粒的 EDS 线扫描图像,可以得知纳米颗粒的主体为 Ru,而 Cu 分布于 Ru 纳米颗粒周围。

对样品进行形貌表征后,接下来利用 XRD 对催化剂材料的物相进行表征。从图 3 中可以看出 Ru/C 在约 43.5°处有 1 个宽峰,对应于六方密堆积 (hcp) 结构的金属 Ru 的 (101) 晶面。CuRu/C 催化剂衍射峰明显,存在金属 Cu 和金属 Ru 两种物相,对应的标准卡片分别为 JCPDS: 85—1326 和 88—1734。证明 2 种金属前驱物在 H₂/Ar 氛围中均被还原为金属态,结晶性良好。



1—Ru/C; 2—CuRu/C; 3—Ru#88—1734; 4—Cu#85—1326

图 3 CuRu/C 与 Ru/C 的 XRD 谱图

如图 4 所示,为了进一步探究 CuRu/C 催化剂的元素组成与价态分布,对材料进行 XPS 分析。

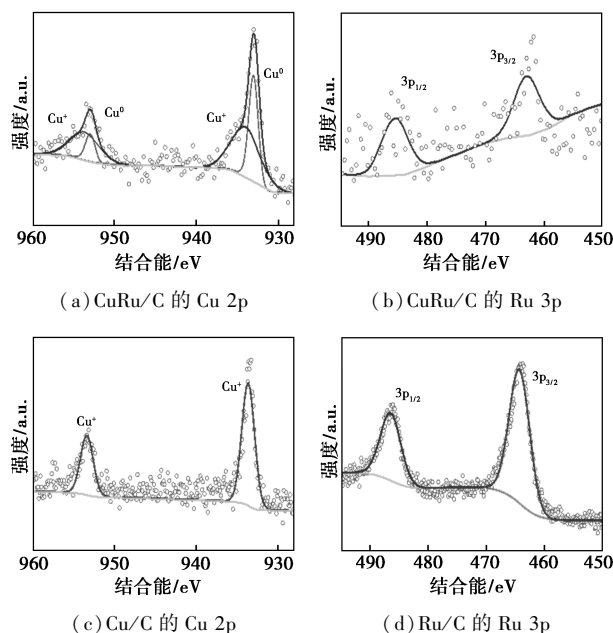


图 4 不同催化剂的 XPS 能谱

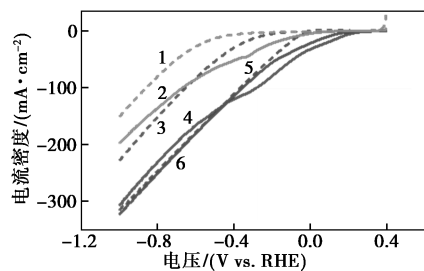
从图 4(a)得知 CuRu/C 的结合能为 932.92 eV 和 952.85 eV、933.86 eV 和 953.52 eV 处的 2 对峰

分别对应于 Cu^0 和 Cu^+ , 说明催化剂中 Cu 被部分氧化。CuRu/C 的 Ru $3p_{3/2}$ 和 Ru $3p_{1/2}$ 结合能分别为 462.88 eV 和 485.53 eV [图 4(b)], 对应于 Ru^{n+} 。Cu/C 的结合能为 933.54 eV 和 953.33 eV 处的双峰对应于 Cu^+ [图 4(c)], 与 CuRu/C 对比未发现 Cu^0 的峰。说明 Ru 与 Cu 之间发生电子转移, Cu 得到电子。Ru/C 的 Ru $3p_{3/2}$ 和 Ru $3p_{1/2}$ 结合能分别为 464.14 eV 和 486.38 eV [图 4(d)], 对应于 Ru^{4+} 。上述结果说明 Ru 的引入优化了 Cu 的电子结构。

3.2 催化剂的电化学性能表征

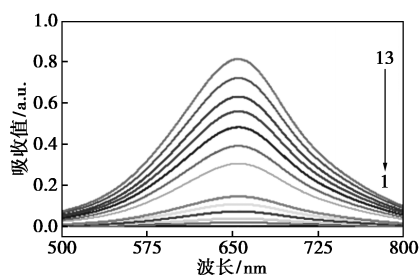
为了表征催化剂的电化学活性, 研究了 CuRu/C、Cu/C 和 Ru/C 在 Ar 饱和的 1 mol/L KOH 和 0.1 mol/L NaNO_3 混合电解液中的 NO_3RR 电化学性能。

测试结果如图 5 所示, 从各催化剂的 LSV 曲线可以得知 Cu/C 的电流密度最低, 添加 NO_3^- 后与电解液中不含 NO_3^- 时的电流密度相比明显提升, 证明 Cu/C 具有良好的 NO_3RR 催化活性。Ru/C 的电流密度在 3 个催化剂当中最高, 然而不含 NO_3^- 与含 NO_3^- 相比电流密度无明显区别, 说明 Ru/C 的 NO_3RR 催化活性较低, 可能的原因是 Ru/C 催化剂更倾向于 HER 的发生, 而 NO_3RR 的选择性不高。在电解液中含 NO_3^- 时 CuRu/C 的电流密接近于



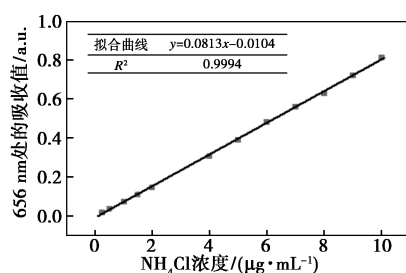
1—Cu/C 不含 NO_3^- ; 2—Cu/C 含 NO_3^- ; 3—CuRu/C 不含 NO_3^- ;
4—CuRu/C 含 NO_3^- ; 5—Ru/C 不含 NO_3^- ; 6—Ru/C 含 NO_3^-

图 5 不同催化剂的 LSV 图

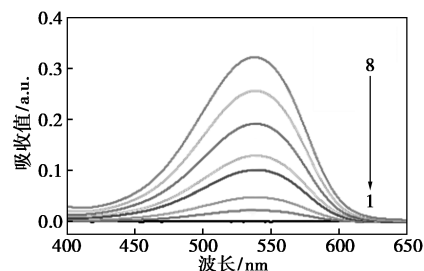


1—基线; 2—0.25 mg/L; 3—0.5 mg/L; 4—1 mg/L;
5—1.5 mg/L; 6—2 mg/L; 7—4 mg/L; 8—5 mg/L; 9—6 mg/L;
10—7 mg/L; 11—8 mg/L; 12—9 mg/L; 13—10 mg/L

(a) 不同浓度 NH_4Cl 标准曲线

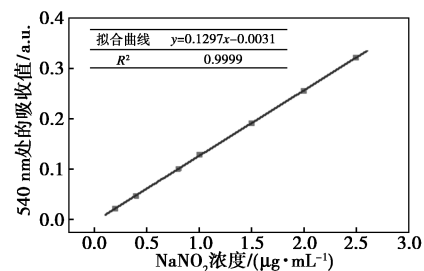


(b) 拟合标准曲线



1—基线; 2—0.2 mg/L; 3—0.4 mg/L; 4—0.8 mg/L; 5—1 mg/L;
6—1.5 mg/L; 7—2 mg/L; 8—2.5 mg/L

(c) 不同浓度 NaNO_2 标准曲线



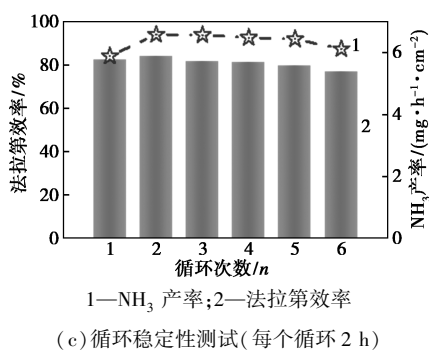
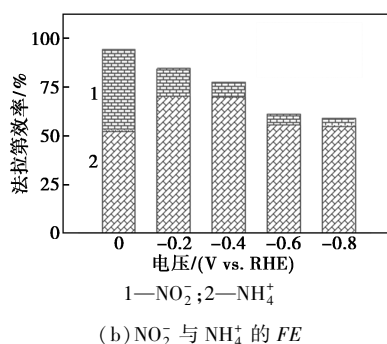
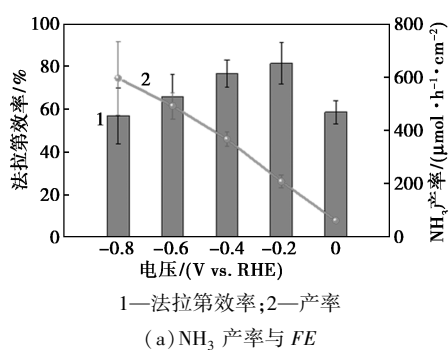
(d) 拟合标准曲线

图 6 UV-Vis 检测硝酸盐还原产物

Ru/C, 与不含 NO_3^- 相比电流密度显著提升, 说明 CuRu/C 催化剂具有可观的 NO_3RR 活性。

LSV 测试后, 对催化剂的产氨性能进行测试 (图 6)。在 1 mol/L KOH 和 0.1 mol/L NaNO_3 混合电解液中恒电压电解 1 800 s, 然后采集阴极电解液进行检测分析。分别通过吡咯酚蓝显色法和 N-(1-萘基) 盐酸乙二胺显色法检测电解液中的 NH_3 和 NO_2^- (图 7)。设计一系列标准溶液, 与相应显色试剂反应后检测紫外吸光度, 并对其进行拟合得到标准方程, NH_4Cl 与 NaNO_2 两种产物拟合的标准方程 R^2 分别为 0.999 4 和 0.999 9, 说明拟合曲线线性度非常好。将待测电解液的吸光度代入标准方程, 即可计算得到 FE 和产率。

如图 7(a) 所示, 为避免偶然性误差, 通过 3 组独立的恒电压电解实验得到 CuRu/C 对 NH_3 的 FE 和产率误差棒图。随着电位正向增加, FE 逐渐增加, 产率逐渐降低在工作电位为 -0.2 V 和 -0.4 V vs. RHE 时, FE 均接近 80%, 对 NH_3 选择性较高。

图 7 CuRu/C 的 NO_3RR 性能

为了探究硝酸盐还原产物的分布情况,对电解液中 NO_2^- 同步检测,结果如图 7(b)所示。从柱状堆积图中可以看出,较正电压下(0、-0.2 V vs. RHE)还原产物含有较多 NO_2^- ,说明低过电势下 CuRu/C 无法将 NO_3^- 还原为 NO_2^- ,材料对 NO_2^- 选择性较高;在较负电压下(-0.6、-0.8 V vs. RHE)还原产物中 NO_2^- 极少,说明高过电势下 CuRu/C 能够克服 NO_3^- 还原为 NO_2^- 的能垒。同时,随着电位负向增加, NO_2^- 和 NO_3^- 的总体 FE 逐渐降低,推测可能的原因为竞争性 HER 活性逐渐增强。综合来看,当工作电位为-0.4 V vs. RHE 时 CuRu/C 对 NH_3 的选择性和产率最优。

如图 7(c)所示,在-0.4 V vs. RHE 的最优电位下,于 1 mol/L KOH 和 0.1 mol/L NaNO_3 混合电解液中对 CuRu/C 进行循环电解实验。经过 6 个电解循环共计 12 h 后催化剂的 FE 和产率未见明显衰

减,说明催化剂具有良好的稳定性。此外,为避免环境 NH_3 的干扰,进行 ^{15}N 同位素追踪实验。如图 8 所示,分别采用 $^{15}\text{NaNO}_3$ 和 $^{14}\text{NaNO}_3$ 作为氮源,在 CuRu/C 催化剂上以恒定电压进行电解,并且在电解前后各取出一定量电解液进行 ^1H NMR 检测。分析检测结果,电解实验前电解液均未观测到 NH_4^+ 的核磁特征峰,排除了环境 NH_3 的干扰;电解实验后 $^{15}\text{NaNO}_3$ 电解液中检测出 $^{15}\text{NH}_4^+$ 特征双峰, $^{14}\text{NaNO}_3$ 电解液中检测出 $^{14}\text{NH}_4^+$ 特征 3 峰,证明电解产物 NH_3 中的氮元素完全来自于电解液中的 NaNO_3 。

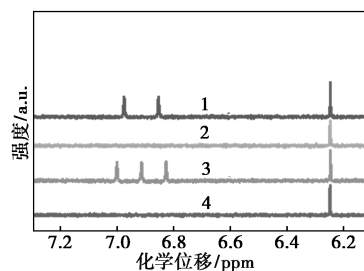
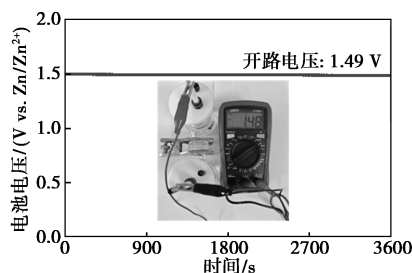
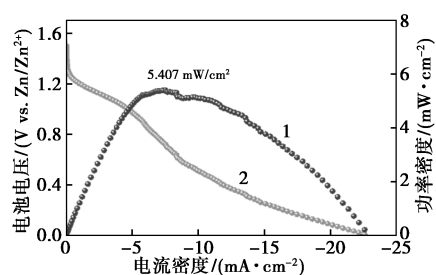


图 8 不同电解液的 NMR 图谱

为探索 CuRu/C 催化剂用于实际能源转换与存储的可能性,将其应用于 $\text{Zn}-\text{NO}_3^-$ 电池。其中, CuRu/C 和锌片分别作为阴极和阳极材料,组装水系 $\text{Zn}-\text{NO}_3^-$ 电池。与传统锌-空气电池相比, $\text{Zn}-\text{NO}_3^-$ 电池耦合 NO_3RR 反应免受气液传质影响。如图 9(a)所示,基于 CuRu/C 的 $\text{Zn}-\text{NO}_3^-$ 电池表现出恒定的开路电压,持续 3 600 s 稳定在 1.49 V vs. Zn/Zn^{2+} ,与万用表测得数值一致。从图 9(b)可以看出 $\text{Zn}-\text{NO}_3^-$ 电池的放电极化曲线显示放电电流密度随着电池电压的降低而增加,其间功率密度最高为 $5.407 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。为了探究电池在不同电流密度下的放电稳定性,在 $1 \sim 5 \text{ mA cm}^{-2}$ 范围内进行恒电流放电测试。如图 9(c)所示,组装的 $\text{Zn}-\text{NO}_3^-$ 电池在各个电流密度下电池电压均保持稳定 30 min 以上,显示出电池反应过程高效的电子和质量传递过程。此外,为了验证 $\text{Zn}-\text{NO}_3^-$ 电池的循环耐久性,对电池

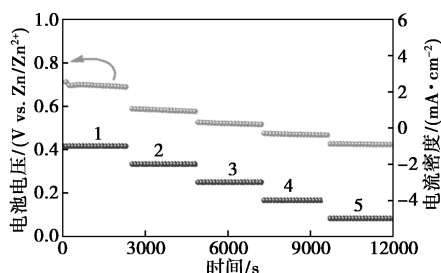


(a) 开路电压曲线(插图为万用表读数)



1—电池电压;2—功率密度

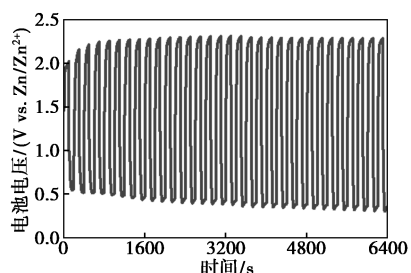
(b) 放电极化曲线与功率密度曲线



1—1 mA/cm²; 2—2 mA/cm²; 3—3 mA/cm²;

4—4 mA/cm²; 5—5 mA/cm²

(c) 不同电流密度下的放电曲线



(d) 电流密度为 5 mA/cm² 时的循环充放电曲线

图9 CuRu/C 组装的 Zn-NO₃⁻ 电池性能测试

进行循环充放电测试。如图9(d)所示,经过32个充放电循环后电池电压无明显衰减,表明该电池体系具备良好的稳定性。

4 结论

采用快速脉冲焦耳热的方法合成了负载于碳黑上的双金属催化剂 CuRu/C。结果表明,纳米颗粒与碳黑载体结合暴露出丰富的催化活性位点,Ru优化了Cu的电子结构,利于提升材料的NO₃RR活性。在-0.4 V vs. RHE下CuRu/C表现出最优的产氨活性,FE最高可达82.4%,NH₃产率为397 μmol/(h·cm²)。同时,循环稳定性测试中经过12 h的恒电压电解后CuRu/C的FE和NH₃产率未见明显衰减,稳定性良好。此外,CuRu/C催化剂成功应用于Zn-NO₃⁻电池阴极材料,开路电压稳定在1.49 V vs. Zn/Zn²⁺,功率密度最高可达5.407 mW/cm²,且经过32个充放电循环电池电压无明显衰减。制备的双

金属催化剂 CuRu/C 为环境中硝酸盐的去除和能源转换提供了一种潜在的解决方案。

参考文献

- [1] Liu Y, Chen M, Zhao X, *et al.* Unlocking the potential of sub-nanometer-scale copper via confinement engineering: A remarkable approach for electrochemical nitrate-to-ammonia conversion in wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146176.
- [2] Sun W J, Ji H Q, Li L X, *et al.* Built-in electric field triggered interfacial accumulation effect for efficient nitrate removal at ultra-low concentration and electroreduction to ammonia[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(42): 22933-22939.
- [3] Song Q, Zhang S, Hou X, *et al.* Efficient electrocatalytic nitrate reduction via boosting oxygen vacancies of TiO₂ nanotube array by highly dispersed trace Cu doping[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 438: 129455.
- [4] Cui Y, Dong A, Zhou Y, *et al.* Interfacially engineered nanoporous Cu/MnO_x hybrids for highly efficient electrochemical ammonia synthesis via nitrate reduction[J]. *Small*, 2023, 19: 2207661.
- [5] Yang W, Chang Z, Yu X, *et al.* Cu-Co dual sites tandem synergistic effect boosting neutral low concentration nitrate electroreduction to ammonia[J]. *Advanced Science*, 2025, 12: 2416386.
- [6] Chen F, Wu Z, Gupta S, *et al.* Efficient conversion of low-concentration nitrate sources into ammonia on a Ru-dispersed Cu nanowire electrocatalyst[J]. *Nature Nanotechnology*, 2022, 17(7): 759-767.
- [7] Han S, Li H, Li T, *et al.* Ultralow overpotential nitrate reduction to ammonia via a three-step relay mechanism[J]. *Nature Catalysis*, 2023, 6(5): 402-414.
- [8] 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: 2202952.
- [9] Wang Z, Sun C, Bai X, *et al.* Facile Synthesis of carbon nanobelts decorated with Cu and Pd for nitrate electroreduction to ammonia[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2022, 14(27): 30969-30978.
- [10] Cong Y, Kang X, Wu Z, *et al.* Self-reconstruction induced electronic metal-support interaction for modulated Cu⁺ sites on TiO₂ nanofibers in electrocatalytic nitrate conversion[J]. *Small*, 2024, 20: 2407554.
- [11] Tian L, Hao R, Zhou Y, *et al.* Lignin-derived ordered mesoporous carbon-supported bimetallic Cu-Co nanoparticles for enrichment and electroreduction of nitrate to ammonia[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2023, 11(44): 15865-15875.
- [12] Wang H, Yao Y, Zhan J, *et al.* P-modified single-atom Cu catalyst boosting electrocatalytic performance of NO₃⁻ reduction to NH₃[J]. *ChemCatChem*, 2023, 15: e202201633.
- [13] Zhao X, Jia X, He Y, *et al.* Two-dimensional BCN matrix inlaid with single-atom-Cu driven electrochemical nitrate reduction reaction to achieve sustainable industrial-grade production of ammonia[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 25: 101206.
- [14] Yang S, Wei H, Xia H, *et al.* Bimetallic Interface of RuCu hollow nanostructures combined with B₄C for enhancing electrocatalysis on nitrate reduction[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2024, 12(8): 3355-3363.

(下转第172页)

- [6] Norouzi F, Javanshir S. Magnetic $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{Sh} @ \text{Cu}_2\text{O}$: An efficient solid-phase catalyst for reducing agent and base-free click synthesis of 1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles [J]. *BMC Chemistry*, 2020, 14 (62): 1–19.
- [7] 孙大成, 刘保森, 王永磊, 等. 高级氧化技术降解水中双酚 A 研究进展 [J]. *应用化工*, 2025, 54: 1024–1030.
- [8] Aken P, Broeck R, Degève J, *et al.* The effect of ozonation on the toxicity and biodegradability of 2, 4-dichlorophenol-containing wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 728–736.
- [9] Li X, Zhao W, Zhao J. Visible light-sensitized semiconductor photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol [J]. *Science China Chemistry*, 2002, 45: 421–425.
- [10] Zhang Z, Hu Y, Ruan W, *et al.* Highly improved dechlorination of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution by Fe/Ni nanoparticles supported by polystyrene resin [J]. *Chemosphere*, 2021, 266: 128976.
- [11] Ghobashy M M, Younis S A, Elhady M A, *et al.* Radiation induced in-situ cationic polymerization of polystyrene organogel for selective absorption of chlorophenols from petrochemical wastewater [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 210: 307–315.
- [12] Zhao M, Shi J, Zhao Z, *et al.* Enhancing chlorophenol biodegradation: Using a co-substrate strategy to resist photo- H_2O_2 stress in a photocatalytic-biological reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 255–261.
- [13] Wang J, Li Y, Li Z, *et al.* A novel synthesis of oleophilic Fe_2O_3 /polystyrene fibers by γ -Ray irradiation for the enhanced photocatalysis of 4-chlorophenol and 4-nitrophenol degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 379: 120806.
- [14] Alafif Z O, Anjum M, Kumar R, *et al.* Synthesis of CuO-GO/TiO_2 visible light photocatalyst for 2-chlorophenol degradation, pretreatment of dairy wastewater and aerobic digestion [J]. *Applied Nanoscience*, 2019, 9: 579–591.
- [15] Jung C H. Sintering characterization of Li_2TiO_3 ceramic breeder powders prepared by the solution combustion synthesis process [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, 341: 148–152.
- [16] Yu C, Yanagisawa Y, Sumio K, *et al.* Monoclinic Li_2TiO_3 nano-particles via hydrothermal reaction; Processing and structure [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 1901–1908.
- [17] Wu X, Wen Z, Lin B, *et al.* Sol-gel synthesis and sintering of nano-size Li_2TiO_3 powder [J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 837–839.
- [18] Yang H, Kan K, Ouyang J, *et al.* Solvothermal synthesis and optical properties of Mn^{2+} -doped SrTiO_3 powders [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 485: 351–355.
- [19] Xie Y, Wang Q, Gu F, *et al.* The electro-chemical properties and intercalation mechanism of low strain Li_2TiO_3 as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 893: 162348.
- [20] Luo X, Zhu P, Zeng J, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation by the preparation of a stable La-doped FeTiO_3 photocatalyst; Experimental and DFT study [J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63: 14425–14437.
- [21] Xu Y, Xu H, Shan L, *et al.* Photocatalysis meets piezoelectricity in a type-I oxygen vacancy-rich $\text{BaTiO}_3/\text{BiOBr}$ heterojunction; Mechanism insights from characterizations to DFT calculations [J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63: 6500–6513.
- [22] Chen R, Wang Z, Chen S, *et al.* Optimizing intermediate adsorption on Pt sites via triple-phase interface electronic exchange for methanol oxidation [J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63: 4364–4372.
- [23] Tan G, Hu X, Wang S, *et al.* A process for fabrication of Li_2TiO_3 ceramic pebbles with high mechanical properties via non-hydrolytic sol-gel method [J]. *Ceramics International*, 2020, 46: 27686–27694.
- [24] Xie Z, Feng Y, Wang F, *et al.* Construction of carbon dots modified $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of tetracycline [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2018, 229: 96–104. ■
-
- (上接第164页)
- [15] Zhao Y, Liu Y, Zhang Z, *et al.* Flower-like open-structured polycrystalline copper with synergistic multi-crystal plane for efficient electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia [J]. *Nano Energy*, 2022, 97: 107124.
- [16] Song Z, Liu Y, Zhong Y, *et al.* Efficient electroreduction of nitrate into ammonia at ultralow concentrations via an enrichment effect [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34 (36): 2204306.
- [17] Wang J, Feng J, Soyol-Erdene T O, *et al.* Electrodeposited NiCoP on nickel foam as a self-supported cathode for highly selective electrochemical reduction of nitrate to ammonia [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 320: 124155.
- [18] Wang Y, Zhang L, Wang C, *et al.* Co-engineering of Fe-Mn nano-clusters with porous carbon for enhanced electrocatalytic ammonia synthesis [J]. *Chemical Communications*, 2025, 61 (22): 4399–4402.
- [19] Luo S, Guo H, Li T, *et al.* Ruthenium-induced hydrolysis effect on Fe_2O_3 nanoarrays for high-performance electrochemical nitrate reduction to ammonia [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 351: 123967.
- [20] Li X, Shen P, Li X, *et al.* Sub-nm RuO_x clusters on Pd metallene for synergistically enhanced nitrate electroreduction to ammonia [J]. *ACS Nano*, 2023, 17 (2): 1081–1090.
- [21] Cui Y, Sun C, Ding G, *et al.* Synergistically tuning intermediate adsorption and promoting water dissociation to facilitate electrocatalytic nitrate reduction to ammonia over nanoporous Ru-doped Cu catalyst [J]. *Science China Materials*, 2023, 66 (11): 4387–4395.
- [22] Zhao Z, Ren G, Zhang Z, *et al.* Rapid Joule heating synthesis of Pt clusters on C_3N_4 with abundant nitrogen vacancies for highly-efficiently photocatalytic H_2 production [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125393.
- [23] Zhao Z, Sun J, Li X, *et al.* Joule heating synthesis of NiFe alloy/ MoO_2 and in-situ transformed (Ni, Fe) OOH/MoO_2 heterostructure as effective complementary electrocatalysts for overall splitting in alkaline seawater [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123277.
- [24] Zhang Z, Liu Y, Su X, *et al.* Electro-triggered Joule heating method to synthesize single-phase CuNi nano-alloy catalyst for efficient electrocatalytic nitrate reduction toward ammonia [J]. *Nano Research*, 2023, 16 (5): 6632–6641.
- [25] Tao W, Wang P, Li H, *et al.* Engineering sulfur vacancies optimization in $\text{Ni}_3\text{Co}_6\text{S}_8$ nanospheres toward extraordinarily efficient nitrate electroreduction to ammonia [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122193. ■