

电化学合成羟胺的研究进展

林 轩

浙江师范大学先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华

收稿日期: 2026年3月24日; 录用日期: 2026年4月14日; 发布日期: 2026年4月28日

摘 要

羟胺(NH_2OH)是农业和化学工业的重要原料, 广泛应用于药物合成、农药生产等领域, 目前主要通过酮肟水解法和拉希法生产。然而, 传统制备方法受到复杂程序、恶劣反应条件和严重污染的阻碍。电化学合成 NH_2OH 具有反应条件温和、能耗低和环境友好等特点, 在羟胺合成领域引起了人们的广泛关注。然而, 通过这种途径选择性生产羟胺往往会受到氨和氢气的竞争反应的影响。为了应对这一挑战, 设计先进的电催化剂来精确控制NO还原的产物选择性具有重要意义。

关键词

羟胺合成, 一氧化氮还原, 单原子催化剂, 电化学合成方法

Research Progress on Electrochemical Synthesis of Hydroxylamine

Xuan Lin

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: March 24, 2026; accepted: April 14, 2026; published: April 28, 2026

Abstract

Hydroxylamine (NH_2OH) is an important raw material in the agricultural and chemical industries, widely used in fields such as pharmaceutical synthesis and pesticide production. Currently, it is primarily produced via the ketoxime hydrolysis method and the Raschig process. However, traditional preparation methods are hindered by complex procedures, harsh reaction conditions, and severe pollution. The electrochemical synthesis of NH_2OH features mild reaction conditions, low energy consumption, and environmental friendliness, thus attracting considerable attention in the field of hydroxylamine production. Nevertheless, the selective production of hydroxylamine via this route is often compromised by competing reactions that yield ammonia and hydrogen. To address this

challenge, it is of great significance to design advanced electrocatalysts for precisely controlling the product selectivity in the reduction of NO.

Keywords

Hydroxylamine Synthesis, Nitric Oxide Reduction, Single Atom Catalyst, Electrochemical Synthesis Method

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氮是地球大气层中最丰富的元素(约占体积分数的 78%), 氮循环是维持地球生态系统生产力与功能的核心过程之一[1][2]。在复杂的氮循环网络中, 羟胺(NH_2OH)起着不可或缺的作用, 它是无机物向有机物转变的关键桥梁[3], 在医疗、农业、纺织、电子元件等领域有着广泛的应用[4]。在硝化作用中, 羟胺是氨氧化细菌将 NH_3 氧化为亚硝酸盐过程的首要中间产物[5]。这种化学与生物的双重重要性, 使得羟胺的研究不仅关乎化工生产, 也深化了我们对全球氮循环机制的理解。目前, 工业上生产羟胺的主流方法主要包括酮肟水解法和 Raschig 法等工艺[6][7]。然而, 传统工艺(图 1)虽产业链成熟, 但存在反应流程复杂、副反应多、原子经济性低等问题[8][9], 这些问题成为制约羟胺合成领域发展的主要瓶颈。并且这些工艺伴随着大量亚硝酸盐和二氧化硫废物, 对环境造成了大量污染。另外, 这些工艺严重依赖化石资源和严苛的反应条件, 导致严重的能源消耗、高成本和巨大的碳排放[7][10]。随着全球化工产业对绿色、高效合成路线需求的日益增长, 开发经济可行且环境友好的羟胺制备技术已成为学术界与工业界的研究热点。

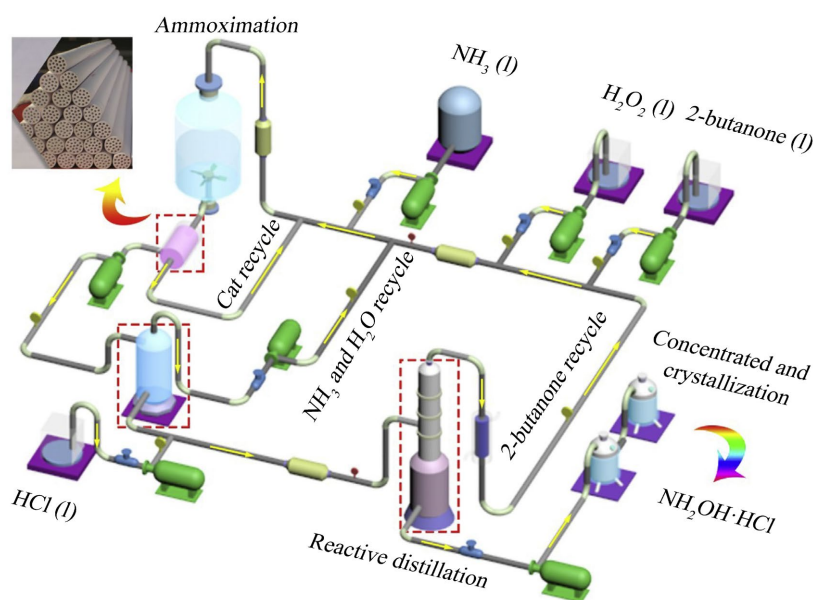


Figure 1. Industrial process flow diagram of traditional process for synthesizing hydroxylamine [6]

图 1. 传统工艺合成羟胺的工业流程图[6]

2. 电化学合成 NH_2OH

在可再生能源(太阳能、风能等)的绿色电力驱动下,常温电化学合成是合成有机和无机领域各种附加值产品的最有前景的方法[11]-[13]。目前,氮氧化物(NO_x)的排放引发了许多环境问题,如酸雨、光化学烟雾等等。如果能够以 NO_x 作为羟胺合成原料,不仅能够减轻环境负担,还能获得经济效益[14]。目前许多研究报道了将包括硝酸盐、亚硝酸盐和 NO 在内的氮氧化物的电还原为氨(NH_3),其中通常存在 NH_2OH 作为中间体[15][16]。与 NH_3 相比, NH_2OH 具有更高的经济价值。因此, NO_x 的电还原为就地生产氢氧化铵提供了一种可持续的策略。

目前,电化学合成 NH_2OH 的方法主要有两类:间接电还原法和直接电还原法[17]。如图 2 所示,间接电合成法通过与醛/酮的自发脎化反应原位捕获 NH_2OH 中间体($^*\text{NH}_2\text{OH}$),再经脎解得到 NH_2OH [18],直接电合成法则是选择性加氢 NO_x 的电还原直接合成羟胺[19]。下文将对两种合成方法进行描述。

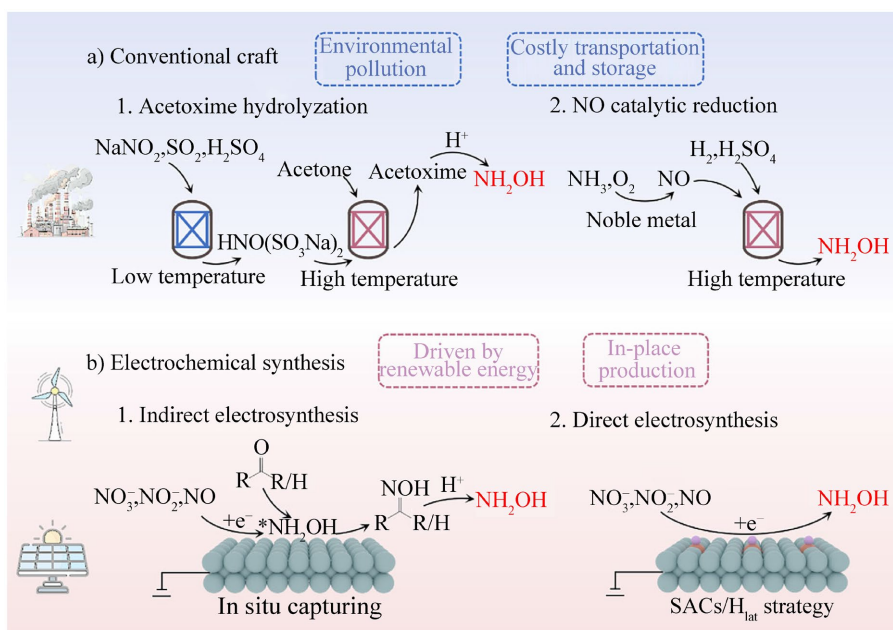


Figure 2. Schematic diagram of electrochemical synthesis of hydroxylamine [17]

图 2. 电化学合成羟胺示意图[17]

2.1. 间接电还原法合成 NH_2OH

电还原氮氧化物反应(NO_xRR)虽然为在温和条件下合成 NH_2OH 提供了一种可持续的替代方案,同时将有空气污染物转化为增值化学品[20]。然而,通过这种途径选择性生产羟胺往往会受到产生氨和氢气竞争反应的限制[21][22]。间接电合成法的核心策略在于绕过游离羟胺易在电极表面发生过度还原(生成氨)或氧化的稳定性难题。该方法的原理是利用电极反应生成羟胺活性物种后,使其与溶液中预先加入的醛或酮(如丙酮、甲醛等)发生迅速且自发进行的亲核加成反应,生成相应的脎[23],反应机理如图 3 所示。这个过程本质上是一个原位捕获反应,通过化学转化将不稳定的羟胺中间体($^*\text{NH}_2\text{OH}$)以脎的稳定形式固定下来,随后在独立的化学水解步骤中重新释放出羟胺,从而有效抑制其进一步的副反应。

目前在该反应过程中对碳基产物的选择性几乎达到 100%,但对含氮产物(尤其是 NH_2OH)选择性仍然较低。研究发现,通过提高捕捉剂(醛或酮)在电解液中的浓度,可以显著改善对含氮产物的捕获效率。然而,捕捉剂浓度的增加,导致了碳基产物的选择性降低[17],使得该方法陷入了典型的选择性权衡困境。

因此，目前研究人员的重点已转向直接电还原法合成 NH_2OH 。

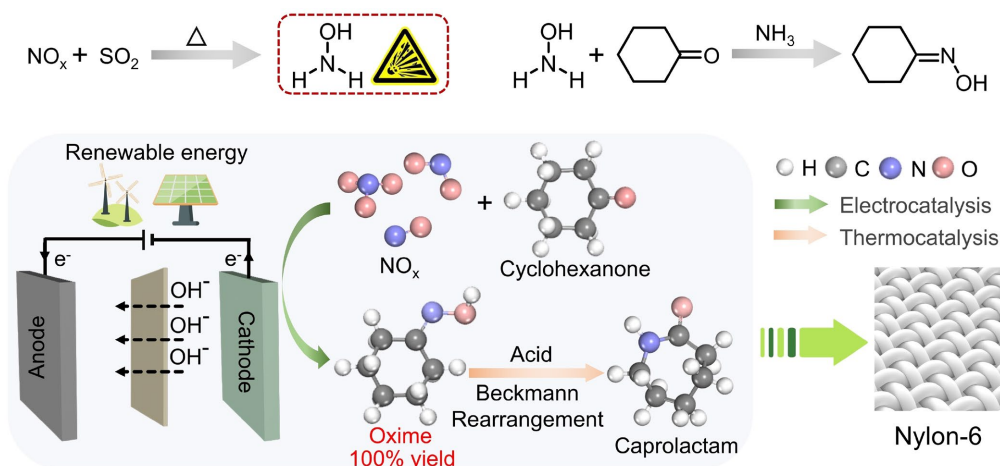


Figure 3. Process flow diagram of indirect electro-reduction method for synthesizing hydroxylamine [23]

图 3. 间接电还原法合成羟胺流程图[23]

2.2. 直接电还原法合成 NH_2OH

相比于间接电还原法，直接电还原法则致力于在一个更简洁的电化学池内，一步完成目标产物的合成。该方法的核心是设计和开发高选择性的催化材料，直接以氮氧化物(NO_x ，包括 NO 、 NO_2^- 、 NO_3^- 等)为原料，通过可控的质子耦合电子转移过程，实现选择性加氢生成羟胺。由于这些氮氧化物表现出相对较弱的化学键或表现出不成对的电子，因此从热力学的角度来看，相对于其他氮源，如氮气和一氧化二氮(N_2O)，它们更容易被激活[24] [25]。

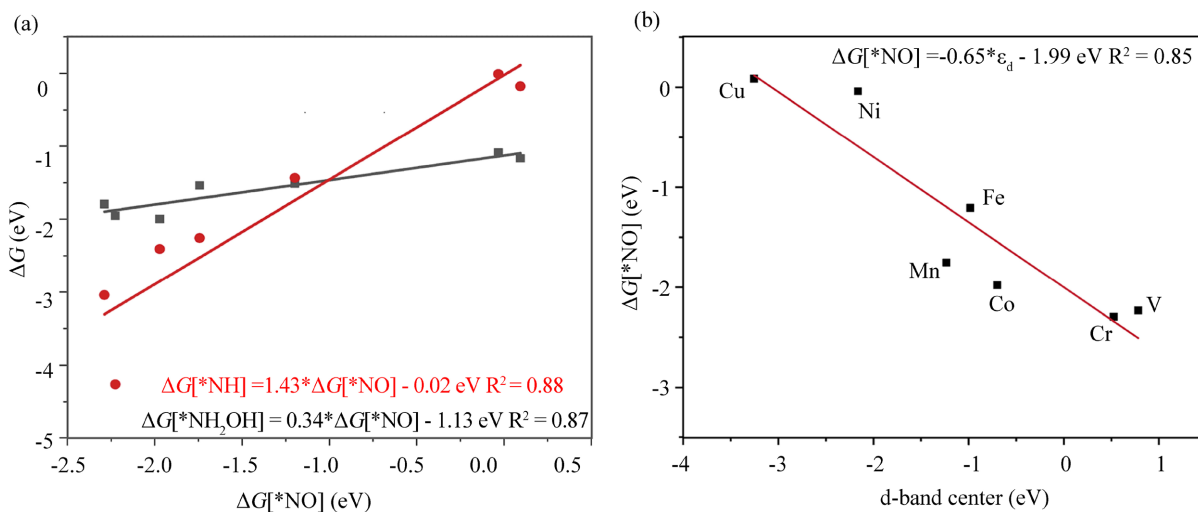


Figure 4. (a) Scaling relationship between $\Delta G[*\text{NO}]$ and $\Delta G[*\text{NH}_2\text{OH}]/\Delta G[*\text{NH}]$ on M-N4 catalysts; (b) Scaling relationship between $\Delta G[*\text{NO}]$ and d-band center for M-N4 catalysts [27]

图 4. (a) $\Delta G[*\text{NO}]$ 与 $\Delta G[*\text{NH}_2\text{OH}]/\Delta G[*\text{NH}]$ 在 M-N4 催化剂上的标度关系；(b) M-N4 催化剂 $\Delta G[*\text{NO}]$ 与 d 带中心的标度关系[27]

亚硝酸盐可以以固体形式存在，具有的易于储存和运输方面的优势[26]。Zheng 等人[27]通过 DFT 计算筛选出用于高效亚硝酸盐电还原为 NH_2OH 的 Ni-N4 和 Cu-N4 催化剂。研究了 NO_2^- 电还原过程中 $3d$ 轨

道占有率与中间体吸附强度的关系。其中 $*NH/*NH_2OH$ 的吸附能与 $*NO$ 的吸附能呈线性关系(图 4(a))。同时, NO 的吸附能与 $M-N_4$ 催化剂的 d 带中心的移动有关(图 4(b)), 研究发现, 完全占据 d 轨道的 $Ni-N_4$ 和 $Cu-N_4$ 对 $*NO$ 中间体的吸附较差。DFT 计算结果表明, $Ni-N_4$ 和 $Cu-N_4$ 催化剂上的 NH_2OH 途径比其他 $M-Ni_4$ 催化剂更有利。

作为 N 最高价态的离子, NO_3^- 在水溶液中可以稳定地与 H^+ 、 OH^- 和绝大多数金属离子共存[28]。因此, 与亚硝酸盐类似, 以硝酸盐为原料也同样可以大大降低储存和运输成本。电还原 NO_3^- 制备羟胺涉及一个 6 电子转移过程[29], 因此, 从竞争反应的角度来看, 它经历了形成 NH_2OH 最复杂的过程。Kong 等人[30]开发了一种等离子体 - 电化学联级途径直接由环境空气和水合成氢氧化铵的方法。在对环境空气和水进行等离子体处理后, 得到浓度高达 120.1 mM 的硝酸溶液。随后, 使用 Bi 基催化剂将获得的硝酸选择性电还原为羟胺。羟胺的法拉第效率在 -1.0 V vs RHE 时达到 81.0%。为了探讨 NH_2OH 和 NH_3 选择性竞争的内在机理, 采用自旋极化密度泛函理论计算了 NH_2OH 的脱附和解离能。对于该 Bi 基催化剂, 解离能与脱附能之差为正值。这一结果表明, NH_2OH 在 Bi 基催化剂上的高选择性主要归因于 $*NH_2OH$ 在催化剂表面的脱附比在催化剂表面的解离更容易。

关于 NO_xRR 合成 NH_2OH 的反应途径大致可分为两个基本反应过程, 即脱氧过程和加氢过程。图 5 说明了用于电合成 NH_2OH 及其不同含氮物种的衍生物的反应网络和反应中间体。在各种反应中间体中, $*NO$ 中间体是连接两个基本反应区的最重要的桥梁中间体, 无论 NO_xRR 采用任何反应途径都绕不开 $*NO$ 中间体, 深入研究 $*NO$ 中间体对于揭示 NH_2OH 合成机理是至关重要的。因此, 一氧化氮还原反应(NORR)是整个羟胺电合成体系中的决定性环节。

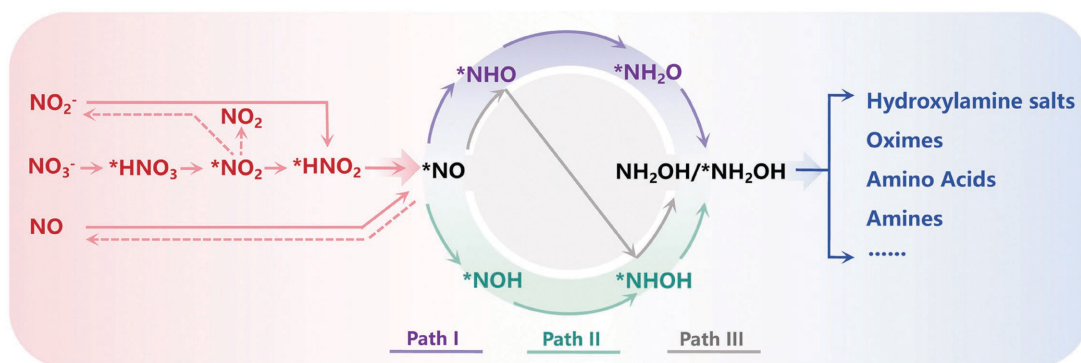


Figure 5. Schematic diagram of the reaction process for direct electro-reduction of nitrogen oxides to synthesize NH_2OH [25]
图 5. 氮氧化物直接电还原法合成 NH_2OH 反应过程示意图[25]

过渡金属催化剂由于其独特的电子结构(部分填充的 d 轨道)和丰富的活性位点, 而在电催化领域展现出显著优势。部分过渡金属在 NORR 过程中能有效活化 NO 并降低氢化步骤的能垒, 表现出优异的催化性能[31]。然而, 目前针对该类催化剂的 NORR 研究主要以 NH_3 为主要产物[32] [33], 而对羟胺选择性的关注相对较少。因此, 合理调控催化剂设计对于实现 NORR 高选择性合成羟胺具有重要意义。

Sheng 等人[34]制备了 FePc 或 FeSalen 两种具有四配体的铁配合物作为电催化剂在 H_2-NO 燃料电池中还原 NO 生成羟胺的情况, 当 NO 浓度为 18% 时, 活性碳负载的 FeSalen 络合物电催化剂的性能最佳。在实验中发现气体进料中 NO 浓度增加时观察到的羟胺选择性降低, 结合 DFT 计算结果推测, 较好的选择性归因于属于两个相邻络合物的金属之间较大的距离, 从而抑制了副反应的发生。

在 $*NO$ 质子化过程中, Rosca 等人[35]的工作证明了选择性形成 $*NHO$ 而非 $*NOH$ 是 NH_2OH 合成的关键步骤。Yang 等人[20]建立了 $*NHO$ 中间体的吸附自由能 G_{ad} ($*NHO$)作为性能描述符来帮助催化剂确

定反应是有利于 $^*\text{NHO}$ 路径还是 $^*\text{NOH}$ 路径进行。从理论上筛选了 Mn-Fe、Mn-Co、Mn-Zn、Co-Zn、Fe-Zn 和 Fe-Co GACs。结果显示, Mn-Co GACs 是更有前景的电催化剂, 因为 Co 和 Mn 原子之间的协同作用降低了 $^*\text{NHO}$ 的吸附能力, 促进了 NH_2OH 的形成。

这种选择性形成 $^*\text{NHO}$ 的本质是 N-O 键强度的变化[36], 具体地说, 当单个活性中心与 $^*\text{NO}$ 相互作用时, N-O 键很难解离, 有利于生成 NH_2OH 。相反, 多个活性中心和 $^*\text{NO}$ 中间体之间的相互作用促进了 N-O 键的解离, 导致了 NH_3 的形成。Guo 等人[37]设计了一组对比实验, 分别采用了六方密堆积(*hcp*)钴、面心立方(*fcc*)钴以及钴单原子催化剂(Co-SAC), 系统考察了三种催化剂的 NORR 性能。如图 6 所示, 在 *hcp*-Co 和 *fcc*-Co 上, $^*\text{NO}$ 第一步质子化更有利于产生 $^*\text{NOH}$, 而 Co-SAC 上更倾向于产生 $^*\text{NHO}$ 。Co-SAC 对羟胺的特殊选择性是由于其修饰的电子结构, 即带正电的活性中心。单原子催化剂(SAC)凭借其独特的“孤立活性中心”构型, 为 NORR 高选择性合成羟胺开辟了新途径。

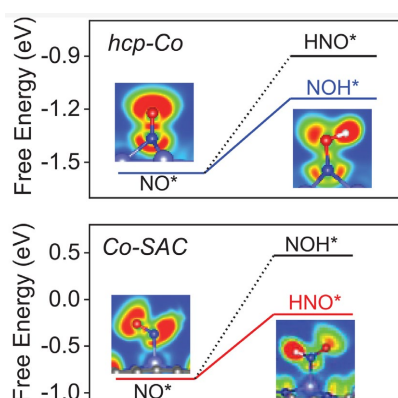


Figure 6. Comparison of Gibbs free energy for the first protonation step of $^*\text{NO}$ on *hcp*-Co and Co-SAC [37]
图 6. *hcp*-Co 和 Co-SAC 上 $^*\text{NO}$ 第一步质子化的吉布斯自由能对比图[37]

3. 过渡金属单原子催化剂

3.1. 单原子催化剂概述

自 2011 年“单原子催化剂”(SACs)这一术语首次被提出以来[38], 这类催化剂在全世界范围内引起了广泛的关注。SACs 凭借其高金属利用率、突出的催化性能和成本经济性等优势[39] [40], 广泛应用于析氢反应(HER)、 CO_2 还原反应(CO_2RR)以及氮气还原反应(NRR)等领域[41]-[43]。此外, 孤立的金属原子与载体之间的强相互作用有助于实现 SACs 的良好稳定性, 而 SACs 中高度分散的金属位置有助于准确地识别和表征活性中心, 从而深入了解特定催化反应的结构与性质的关系[44]。

3.2. 单原子催化剂在 NORR 方面的应用

SACs 独特的结构配置有利于优化反应物和中间体的吸附行为, 在 NORR 应用中展现出巨大潜力。Chen 等人[45]将 *p* 区 Sb 单原子锚定于无定形 MoO_3 中, 构建了 $\text{Sb}_1/\text{a-MoO}_3$ 作为高效的 NORR 催化剂, 并证实其优异的性能源于孤立的 Sb_1 位点。其中, $^*\text{NO}$ 和 NHO 中间体的优先吸附有效降低了反应能垒。竞争反应 HER 性能与 H_2O 的吸附/解离自由能($G_{^*\text{H}_2\text{O}}$)及 H 原子的生成自由能($G_{^*\text{H}}$)密切相关。 Sb_1 位点表现出正的 $G_{^*\text{H}_2\text{O}}$ (0.04 eV)和 $G_{^*\text{H}}$ (0.65 eV), 以及负的 $G_{^*\text{NO}}$ (-0.38 eV), 说明 Sb_1 位点在 NORR 过程中有利于吸附 NO 而排斥 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}$, 从而在 $\text{Sb}_1/\text{a-MoO}_3$ 上有效抑制竞争反应 HER。

Tao 等人[46]将 Au 表面在 CO_2 还原的初始阶段进行重组, 使得 $^*\text{CO}$ 得以桥位形态吸附在表面, 证实了通过调控催化剂的原子结构可有效控制吸附构型。Zhou 等人[47]将其应用于探究 NORR 的选择性机理,

在碳纳米管上分别设计了钴单原子(Co-SAC)和钴纳米颗粒(Co-NPS)催化剂。研究表明, NO 在 Co-SAC 位点上转化为 NH_2OH 的 FE 达到 81.3%。反应机理的研究(图 7)进一步揭示, NO 在 Co-SAC 位点上保持垂直吸附, 这种构型保证了质子化过程中 N-O 键的完整, 从而促进了通过 $^*\text{NHO}$ 和 $^*\text{NH}_2\text{O}$ 中间体生成 NH_2OH ; 而 NO 在 Co-NPS 中相邻 Co 位点以桥位状态吸附, 随后裂解 N-O 键而生成氨。这些结果表明, 调控 NO 的吸附构型对于提高 NH_2OH 选择性至关重要。

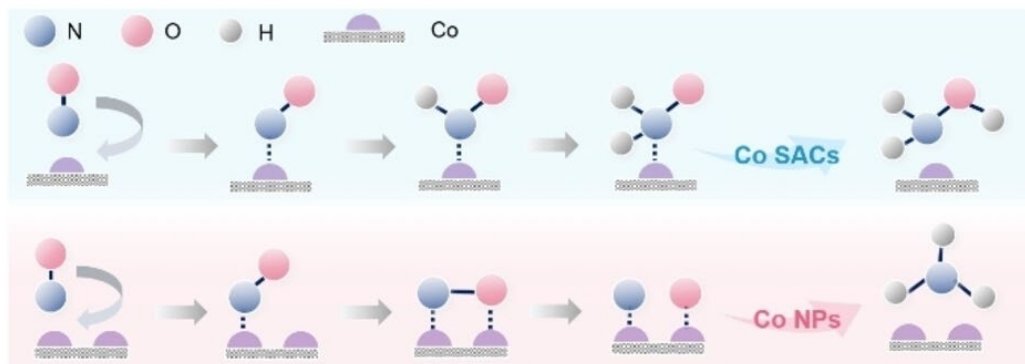


Figure 7. Pathway diagram of electrocatalytic NORR to NH_2OH and NH_3 on Co-SAC and Co-NPS [47]
图 7. Co-SAC 和 Co-NPS 上分别电催化 NORR 生成 NH_2OH 和 NH_3 的途径图[47]

4. 总结与展望

电化学合成 NH_2OH 的方法利用可再生能源生产的电力驱动, 并以污染物作为氮源合成羟胺, 不仅能够减轻环境负担, 还能获得经济效益, 因此该方法逐渐引起人们的关注。尽管目前已有一定的研究进展, 但受限于反应活性低及羟胺选择性差等问题, 处于探索阶段的电化学合成方法仍面临着许多挑战。其中, 最关键的问题之一在于开发能够有效抑制析氢及产氨等竞争反应的高选择性催化剂。 $^*\text{NO}$ 中间体的还原是整个羟胺电合成体系中的决定性环节, 提高 NORR 的活性对于提高 NH_2OH 合成的选择性至关重要。单原子催化剂由于具有可调控反应中间体吸附构型的功能, 有助于维持 N-O 键, 从而提高羟胺的选择性。因此构建单原子催化剂用于羟胺合成是实现高选择性电还原为 NH_2OH 的一种有前景的策略。

参考文献

- [1] Stevens, C.J. (2019) Nitrogen in the Environment. *Science*, **363**, 578-580. <https://doi.org/10.1126/science.aav8215>
- [2] Gruber, N. and Galloway, J.N. (2008) An Earth-System Perspective of the Global Nitrogen Cycle. *Nature*, **451**, 293-296. <https://doi.org/10.1038/nature06592>
- [3] Jia, S., Wu, L., Liu, H., Wang, R., Sun, X. and Han, B. (2024) Nitrogenous Intermediates in NO_x -Involved Electrocatalytic Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202400033. <https://doi.org/10.1002/anie.202400033>
- [4] Paudyal, M.P., Adebisin, A.M., Burt, S.R., Ess, D.H., Ma, Z., Kürti, L., *et al.* (2016) Dirhodium-Catalyzed C-H Arene Amination Using Hydroxylamines. *Science*, **353**, 1144-1147. <https://doi.org/10.1126/science.aaf8713>
- [5] Soler-Jofra, A., Pérez, J. and van Loosdrecht, M.C.M. (2021) Hydroxylamine and the Nitrogen Cycle: A Review. *Water Research*, **190**, Article 116723. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116723>
- [6] Yu, H., Shang, F., Chu, Q., Wang, P., Wang, M., Zhu, H., *et al.* (2020) Cleaner and Atomic Economy Production of Hydroxylamine Hydrochloride under Solvent-Free Conditions through Process Intensification. *Journal of Cleaner Production*, **269**, Article 122187. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122187>
- [7] Mokaya, R. and Poliakov, M. (2005) A Cleaner Way to Nylon? *Nature*, **437**, 1243-1244. <https://doi.org/10.1038/4371243a>
- [8] Roffia, P., Leofanti, G., Cesana, A., *et al.* (1990) Cyclohexanone Ammoxidation: A Break through in the 6-Caprolactam Production Process. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 43-52.

- [9] Lewis, R.J., Ueura, K., Liu, X., Fukuta, Y., Davies, T.E., Morgan, D.J., *et al.* (2022) Highly Efficient Catalytic Production of Oximes from Ketones Using in Situ-Generated H₂O₂. *Science*, **376**, 615-620. <https://doi.org/10.1126/science.abl4822>
- [10] Thomas, J.M. and Raja, R. (2005) Design of a “green” One-Step Catalytic Production of E-Caprolactam (Precursor of Nylon-6). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **102**, 13732-13736. <https://doi.org/10.1073/pnas.0506907102>
- [11] Wang, M., Cheng, J., Xu, W., Zhu, D., Zhang, W., Wen, Y., *et al.* (2024) Self-Cleaning Electrode for Stable Synthesis of Alkaline-Earth Metal Peroxides. *Nature Nanotechnology*, **20**, 67-74. <https://doi.org/10.1038/s41565-024-01815-x>
- [12] Zhu, Z., Jiang, Y., Xu, L., An, Q., Nga, T.T.T., Chen, J., *et al.* (2024) Highly Efficient Synthesis of α -Amino Acids via Electrocatalytic C-N Coupling Reaction over an Atomically Dispersed Iron Loaded Defective TiO₂. *Advanced Materials*, **37**, Article 2409864. <https://doi.org/10.1002/adma.202409864>
- [13] Wiebe, A., Gieshoff, T., Möhle, S., Rodrigo, E., Zirbes, M. and Waldvogel, S.R. (2018) Electrifying Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 5594-5619. <https://doi.org/10.1002/anie.201711060>
- [14] Ouyang, L., Liang, J., Luo, Y., Zheng, D., Sun, S., Liu, Q., *et al.* (2023) Recent Advances in Electrocatalytic Ammonia Synthesis. *Chinese Journal of Catalysis*, **50**, 6-44. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(23\)64464-x](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(23)64464-x)
- [15] Han, S., Li, H., Li, T., Chen, F., Yang, R., Yu, Y., *et al.* (2023) Ultralow Overpotential Nitrate Reduction to Ammonia via a Three-Step Relay Mechanism. *Nature Catalysis*, **6**, 402-414. <https://doi.org/10.1038/s41929-023-00951-2>
- [16] Liu, J., Guo, H., Xiong, Y., Chen, X., Yu, Y. and Wang, C. (2024) Rational Design of Pt-Anchored Single-Atom Alloy Electrocatalysts for No-to-NH₃ Conversion by Density Functional Theory and Machine Learning. *Chinese Journal of Catalysis*, **62**, 243-253. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(24\)60078-1](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(24)60078-1)
- [17] Guo, M., Zhang, Y., Guo, C. and Yu, Y. (2025) Electrochemical Synthesis of Hydroxylamine. *Angewandte Chemie International Edition*, **64**, e202509053. <https://doi.org/10.1002/anie.202509053>
- [18] Xiang, R., Wang, S., Liao, P., Xie, F., Kang, J., Li, S., *et al.* (2023) Electrocatalytic Synthesis of Pyridine Oximes Using in Situ Generated NH₂OH from NO Species on Nanofiber Membranes Derived from NH₂-MIL-53(AI). *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202312239. <https://doi.org/10.1002/anie.202312239>
- [19] Stroka, J.R., Kandemir, B., Matson, E.M. and Bren, K.L. (2020) Electrocatalytic Multielectron Nitrite Reduction in Water by an Iron Complex. *ACS Catalysis*, **10**, 13968-13972. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03600>
- [20] Yang, R., Wang, Y., Li, H., Zhou, J., Gao, Z., Liu, C., *et al.* (2024) Descriptor-Based Volcano Relations Predict Single Atoms for Hydroxylamine Electrosynthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202317167. <https://doi.org/10.1002/anie.202317167>
- [21] Wan, H., Bagger, A. and Rossmeis, J. (2021) Electrochemical Nitric Oxide Reduction on Metal Surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 21966-21972. <https://doi.org/10.1002/anie.202108575>
- [22] Zhao, R., Ma, Z., Yu, Y., Xia, X., Song, B., Zhou, T., *et al.* (2023) Theoretical Investigation on NO Reduction Electro-Catalyzed by Transition-Metal-Anchored SnOSe Nanotubes. *Nano Research*, **16**, 8533-8541. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5619-9>
- [23] Wu, Y., Chen, W., Jiang, Y., Xu, Y., Zhou, B., Xu, L., *et al.* (2023) Electrocatalytic Synthesis of Nylon-6 Precursor at Almost 100 % Yield. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202305491. <https://doi.org/10.1002/anie.202305491>
- [24] Li, L., Xu, L., Wang, H., Wei, H., Tang, C., Li, G., *et al.* (2024) Electrocatalytic Nitrogen Cycle: Mechanism, Materials, and Momentum. *Energy & Environmental Science*, **17**, 9027-9050. <https://doi.org/10.1039/d4ee03156c>
- [25] Gu, C., Zhu, J., Kong, X. and Geng, Z. (2025) Recent Development and Future Perspectives for the Electrosynthesis of Hydroxylamine and Its Derivatives. *Chemical Society Reviews*, **54**, 10140-10155. <https://doi.org/10.1039/d5cs00366k>
- [26] Yuan, J., Yin, H., Jin, X., Zhao, D., Liu, Y., Du, A., *et al.* (2023) A Practical FeP Nanoarrays Electrocatalyst for Efficient Catalytic Reduction of Nitrite Ions in Wastewater to Ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, **325**, Article 122353. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122353>
- [27] Zheng, W., Fan, D., Yang, Y. and Chen, Q. (2025) Theoretical Insights into the Selectivity of Nitrite Reduction to NH₂OH on Single-Atom Catalysts. *Nano Letters*, **24**, 9011-9016. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c02127>
- [28] Sun, M., Wang, H., Feng, Y., Ren, J., Wang, L. and Yuan, Z. (2024) Electrodegradation of Nitrogenous Pollutants in Sewage: From Reaction Fundamentals to Energy Valorization Applications. *Chemical Society Reviews*, **53**, 11908-11966. <https://doi.org/10.1039/d4cs00517a>
- [29] Wang, Y., Wang, C., Li, M., Yu, Y. and Zhang, B. (2021) Nitrate Electroreduction: Mechanism Insight, in Situ Characterization, Performance Evaluation, and Challenges. *Chemical Society Reviews*, **50**, 6720-6733. <https://doi.org/10.1039/d1cs00116g>
- [30] Kong, X., Ni, J., Song, Z., Yang, Z., Zheng, J., Xu, Z., *et al.* (2024) Synthesis of Hydroxylamine from Air and Water via

- a Plasma-Electrochemical Cascade Pathway. *Nature Sustainability*, **7**, 652-660. <https://doi.org/10.1038/s41893-024-01330-w>
- [31] de Vooy, A.C.A., Koper, M.T.M., van Santen, R.A. and van Veen, J.A.R. (2001) Mechanistic Study on the Electrocatalytic Reduction of Nitric Oxide on Transition-Metal Electrodes. *Journal of Catalysis*, **202**, 387-394. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3275>
- [32] Zhang, Y., Xiang, J., Chen, K., Guo, Y., Ma, D. and Chu, K. (2023) Palladium Metallene for Nitric Oxide Electroreduction to Ammonia. *Chemical Communications*, **59**, 8961-8964. <https://doi.org/10.1039/d3cc00131h>
- [33] Wang, D., Chen, Z., Gu, K., Chen, C., Liu, Y., Wei, X., *et al.* (2023) Hexagonal Cobalt Nanosheets for High-Performance Electrocatalytic NO Reduction to NH₃. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 6899-6904. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c00276>
- [34] Sheng, X., Alvarez-Gallego, Y., Dominguez-Benetton, X., Baert, K., Hubin, A., Zhao, H., *et al.* (2018) Carbon-Supported Iron Complexes as Electrocatalysts for the Cogeneration of Hydroxylamine and Electricity in a NO-H₂ Fuel Cell: A Combined Electrochemical and Density Functional Theory Study. *Journal of Power Sources*, **390**, 249-260. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.040>
- [35] Rosca, V. and Koper, M.T.M. (2005) Mechanism of Electrocatalytic Reduction of Nitric Oxide on Pt(100). *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 16750-16759. <https://doi.org/10.1021/jp052961b>
- [36] Liao, P., Kang, J., Xiang, R., Wang, S. and Li, G. (2023) Electrocatalytic Systems for No_x Valorization in Organonitrogen Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202311752. <https://doi.org/10.1002/anie.202311752>
- [37] Guo, P., Luan, D., Li, H., Li, L., Yang, S. and Xiao, J. (2024) Computational Insights on Structural Sensitivity of Cobalt in NO Electroreduction to Ammonia and Hydroxylamine. *Journal of the American Chemical Society*, **146**, 13974-13982. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c01986>
- [38] Qiao, B., Wang, A., Yang, X., Allard, L.F., Jiang, Z., Cui, Y., *et al.* (2011) Single-Atom Catalysis of CO Oxidation Using Pt1/FeOx. *Nature Chemistry*, **3**, 634-641. <https://doi.org/10.1038/nchem.1095>
- [39] Zhang, Q. and Guan, J. (2021) Applications of Single-Atom Catalysts. *Nano Research*, **15**, 38-70. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3479-8>
- [40] Liu, P., Zhao, Y., Qin, R., Mo, S., Chen, G., Gu, L., *et al.* (2016) Photochemical Route for Synthesizing Atomically Dispersed Palladium Catalysts. *Science*, **352**, 797-800. <https://doi.org/10.1126/science.aaf5251>
- [41] Wu, H., Li, X., Zhang, R. and Yang, J. (2019) Proposal of a Stable B₃S Nanosheet as an Efficient Hydrogen Evolution Catalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 3752-3756. <https://doi.org/10.1039/c8ta11797g>
- [42] Jiang, J., Chen, J., Zhao, M., Yu, Q., Wang, Y. and Li, J. (2022) Rational Design of Copper-Based Single-Atom Alloy Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction. *Nano Research*, **15**, 7116-7123. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4476-2>
- [43] Lin, L., Wei, F., Jiang, R., Huang, Y. and Lin, S. (2022) The Role of Central Heteroatom in Electrochemical Nitrogen Reduction Catalyzed by Polyoxometalate-Supported Single-Atom Catalyst. *Nano Research*, **16**, 309-317. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4800-x>
- [44] Xiong, Y., Wang, S., Chen, W., Zhang, J., Li, Q., Hu, H., *et al.* (2021) Construction of Dual-Active-Site Copper Catalyst Containing Both Cu-N₃ and Cu-N₄ Sites. *Small*, **17**, Article 2006834. <https://doi.org/10.1002/smll.202006834>
- [45] Chen, K., Zhang, Y., Xiang, J., Zhao, X., Li, X. and Chu, K. (2023) P-Block Antimony Single-Atom Catalysts for Nitric Oxide Electroreduction to Ammonia. *ACS Energy Letters*, **8**, 1281-1288. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c02882>
- [46] Tao, Z., Pearce, A.J., Mayer, J.M. and Wang, H. (2022) Bridge Sites of Au Surfaces Are Active for Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 8641-8648. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c01098>
- [47] Zhou, J., Han, S., Yang, R., Li, T., Li, W., Wang, Y., *et al.* (2023) Linear Adsorption Enables NO Selective Electroreduction to Hydroxylamine on Single Co Sites. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202305184. <https://doi.org/10.1002/anie.202305184>