

# CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 电催化合成尿素研究进展

陈红梅, 杨泽群, 陈搏实, 李敏瑜, 李海龙

(中南大学 能源科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** CO<sub>2</sub> 的过度排放是 21 世纪人类面临的重大环境问题之一, 严重威胁人类社会的可持续发展。在各种实现碳捕集和转化的方法中, 通过电催化方法将 CO<sub>2</sub> 转化为高值附加产品能有效缓解环境保护和工业生产的压力, 提高碳资源的利用率, 助力实现碳中和目标。相较于在高温高压条件下实现工业尿素合成, 电催化共还原 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 生产尿素反应条件温和、能耗低、二次污染小, 是一种具有工业化应用前景的 CO<sub>2</sub> 利用方式。本论文综述了 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 电催化合成尿素的研究进展, 重点从催化剂的设计合成以及 C—N 耦合机制两方面讨论了尿素在不同催化剂上的形成过程及其内在机制。设计可以共吸附并还原 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的材料是电催化合成尿素所面临的的关键挑战。前期研究表明引入缺陷和/或掺杂异质原子等方式是改善催化剂电子结构, 实现 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 共吸附, 提升尿素合成效率的有效方式。针对尿素合成的机理, 报道最多的是由 \*CO 和 \*NH<sub>2</sub> 中间体或 \*COOH 和 \*NH<sub>2</sub> 中间体直接偶联生成尿素; C—N 耦合过程中间产物的确定对指导催化剂的设计具有重要意义。其中, 关键 N 中间体存在形式主要有 \*NH<sub>2</sub>、\*NH<sub>2</sub>OH、\*NH 和 \*NO<sub>2</sub>, 关键 C 中间体主要有 \*CO 和 \*COOH 两种。基于对催化剂设计合成和尿素形成机理的讨论, 本论文对相关领域未来的研究重点和难点进行了进一步的总结和展望。

**关键词:** CO<sub>2</sub>; 尿素; 电催化; C—N 耦合

中图分类号: X701

文献标识码: A

## Progress of urea electrocatalytic synthesis based on CO<sub>2</sub> and Nitrite/Nitrate

CHEN Hongmei, YANG Zequn, CHEN Boshi, LI Minyu, LI Hailong

(School of Energy Science & Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The excessive emission of CO<sub>2</sub> is one of the biggest environmental issues facing the 21st century, which seriously threatens the sustainable development of human society. In all kinds of ways to achieve carbon capture and transformation, converting CO<sub>2</sub> to high-value additional products based on electrocatalytic method is an effective way to relieve the pressure of environmental protection and industrial production, improve the utilization of carbon resources, and contribute to achieving the goal of carbon neutrality. Compared with industrial urea synthesis under high temperature and high pressure conditions, the electrocatalytic co-reduction of CO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> to urea under mild conditions with low energy consumption and low secondary pollution is a promising way for industrial CO<sub>2</sub> utilization. From this perspective, research progress toward electrocatalytic synthesis of urea by CO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> is reviewed based on the urea formation process and its intrinsic mechanism on different catalysts with the design and synthesis of catalyst and C—N coupling mechanism being highlighted. Designing materials that can co-adsorb and co-reduce CO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> is a key challenge for the electrocatalytic synthesis of urea. Previous research shows that introducing defects and/or doping heteroatoms is an effective way to improve the electronic structure of the catalyst, realize the co-adsorption of CO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and

收稿日期: 2022-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(22106183); 湖南省自然科学基金项目(2022JJ40575); 湖南省科技创新领军人才计划项目(2021RC4005)

第一作者: 陈红梅(1999—), 女, 湖南醴陵人, 硕士在读, 主要研究方向为电催化。E-mail: 1826655325@qq.com

通讯作者: 李海龙(1982—), 男, 湖南永州人, 教授, 从事二氧化碳捕集与利用、燃烧污染防治、固体废弃物资源/能源化、室内空气净化等方面研究。E-mail: hailong\_li@126.com

improve the efficiency of urea synthesis. For the mechanisms of urea synthesis, the most reported mechanism is that urea is generated by direct coupling of \*CO and \*NH<sub>2</sub> intermediates or \*COOH and \*NH<sub>2</sub> intermediates. The determination of intermediates in the C—N coupling process is important in guiding the design of catalysts. The forms of key N intermediates mainly include \*NH<sub>2</sub>, \*NH<sub>2</sub>OH, \*NH and \*NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, and the key C intermediates mainly include \*CO and \*COOH. Besides, the future research emphasis and difficulties in related fields are further summarized and proposed based on the discussion of the catalyst design synthesis and urea formation mechanisms.

**Keywords:** CO<sub>2</sub>; Urea; Electrocatalysis; C—N coupling

## 0 引言

工业革命以来,随着化石燃料的大量消耗,大气中 CO<sub>2</sub> 浓度逐年升高,温室效应加剧,引发了海平面上升、极端天气、物种灭绝等一系列生态环境问题<sup>[1]</sup>。为缓解环境保护压力,实现社会可持续发展,我国提出“碳中和”、“碳达峰”的双碳战略目标。在各种实现碳捕集和转化的方法中,电催化 CO<sub>2</sub> 还原以可再生电力为驱动,可以在较温和的条件下实现高附加值产品的高效和绿色合成,提高资源利用率<sup>[2]</sup>。虽然很多研究表明,以 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 为原料,可以生成 C<sub>1</sub> 或 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 产物<sup>[3-10]</sup>,但在该体系下进一步扩大产物范围的潜力有限<sup>[10-12]</sup>。最新研究报道,电催化 CO<sub>2</sub> 还原结合 N 原子可以合成更多具有广泛应用价值的有机氮化合物,如尿素<sup>[13-14]</sup>。

尿素是一种大宗工业产品也是一种重要的储能材料,对维持人类社会可持续发展具有重要意义。传统工业尿素的合成依赖于两个连续的反应,包括 N<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 反应形成 NH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> 与 CO<sub>2</sub> 反应生成尿素,二者均在高温高压条件下进行,每年消耗全球

约 2% 的能源<sup>[15-18]</sup>。而电催化合成尿素可将两个高能耗、高成本的工业步骤转化为一个可再生能源驱动的电催化过程,其反应条件温和,二次污染小,能耗低,是代替工业尿素合成的潜在途径。

N 集成 CO<sub>2</sub> 电催化还原合成尿素的氮源主要有 N<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>。其中 N<sub>2</sub> 是地球上最丰富和廉价的氮源,但由于自身惰性,其在催化剂表面吸附量较低,且 N≡N 三键难以断裂,导致反应速率慢,尿素产率低。相反地,采用 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 或 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 作为氮源与 CO<sub>2</sub> 共还原,可以显著提升尿素的合成效率。此外,工业废水排放至地表河流中的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量超标会严重污染环境,威胁人类健康<sup>[19-20]</sup>。将 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 进行电催化 C—N 偶联用于尿素的绿色合成,不仅可以实现废弃资源的最大化利用,还可以控制水体污染<sup>[19]</sup>。然而,虽然采用 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 做氮源可以较为高效地合成尿素,但现阶段其效率还很难达到工业化应用标准。鉴于此,本综述将深入探讨尿素在不同催化剂上的形成过程及其内在机制,以期进一步促进尿素合成电催化剂的开发利用,推进电催化尿素合成的工业化应用进程。

表 1 电催化 C—N 偶联合成尿素的性能

Table 1 Performance of electrocatalytic C—N coupling for urea synthesis

N 源	催化剂	电解池类型	电压/V	尿素产率	法拉第效率/%	电解液	参考文献
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cu	flow cell	-0.75 (vs SHE)	—	37	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>2</sub>	[21, 22]
	Ag	flow cell	-0.75 (vs SHE)	—	37	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>2</sub>	[21]
	Zn	flow cell	-1.0 (vs SHE)	—	55	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>2</sub>	[23]
	Au	flow cell	-1.6 (vs SHE)	—	—	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>2</sub>	[24]
	In	flow cell	-1.3 (vs SHE)	—	32	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>2</sub>	[25]
	Co-PC	flow cell	-0.75 (vs SHE)	—	25	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>2</sub>	[26]
	Ni-PC	flow cell	-1.5 (vs SHE)	—	41	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>2</sub>	[26]
	Pd-PC	flow cell	-1 (vs SHE)	—	23	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>2</sub>	[26]
	Cu-Pc	flow cell	-1 (vs SHE)	—	22	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>2</sub>	[26]
	Fe-Pc	flow cell	-0.75 (vs SHE)	—	25	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>2</sub>	[26]
	ZrB <sub>2</sub>	flow cell	-1.3 (vs SHE)	—	33	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>2</sub>	[27]
	Te-Pd NCS	H cell	-1.1	—	12.2	0.1 M KHCO <sub>3</sub> + 0.01 M KNO <sub>2</sub>	[28]
	AuCu SANFs	H cell	-1.45 (vs Ag/AgCl)	3 889.6 μg · h <sup>-1</sup> · mg <sup>-1</sup> <sub>cat</sub>	24.7	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>2</sub>	[29]
	ZnO-V	H cell	-0.79	5.52 mmol · h <sup>-1</sup> · cm <sup>-2</sup>	23.26	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.1 M NaNO <sub>2</sub>	[30]
Cu-TiO <sub>2</sub>	H cell	-0.4	20.8 μmol · h <sup>-1</sup>	43.1	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>2</sub>	[31]	

续表

N 源	催化剂	电解池类型	电压/V	尿素产率	法拉第效率/%	电解液	参考文献
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cu	flow cell	-0.75	—	10	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>3</sub>	[22]
	Zn	flow cell	-1.75	—	35	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>3</sub>	[32]
	Ag	flow cell	-2	—	10	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.02 M KNO <sub>3</sub>	[32]
	AuPd	H cell	-0.5	204.2 μg · mg <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	15.6	0.075M KHCO <sub>3</sub> + 0.025M KNO <sub>3</sub>	[33]
	Cu@Zn	H cell	-1.02	7.29 μmol · cm <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup>	9.28	0.2 M KHCO <sub>3</sub> + 0.1 M KNO <sub>3</sub>	[34]
	TiO <sub>2</sub> -Nafion	H cell	-0.52	—	40	0.1 M KNO <sub>3</sub>	[35]
	Fe(a)@C	H cell	-0.9	1 341.3 μg · h <sup>-1</sup> · mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	16.5	0.1 M KNO <sub>3</sub>	[36]
	-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CNTs	H cell	-0.90	4.3 nmol · s <sup>-1</sup> · cm <sup>-2</sup>	28	0.1 M KHCO <sub>3</sub> + 0.1 M KNO <sub>3</sub>	[37]
	Cu-N-C	H cell	-1.5 (vs Ag/AgCl)	20.2 mmol · h <sup>-1</sup> · g <sup>-1</sup>	17.8	0.1M KHCO <sub>3</sub> + 50mM KNO <sub>3</sub>	[38]
	B-FeNi-DASC	H cell	-0.6	533.1 μg · h <sup>-1</sup> · mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	53.4	0.1 M KNO <sub>3</sub>	[39]
	In(OH) <sub>3</sub> -S	H cell	-0.5	592.5 μg · h <sup>-1</sup> · mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	51	0.1 M KNO <sub>3</sub>	[40]
	InOOH-V	H cell	-0.65	6.36 mmol · h <sup>-1</sup> · g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	18	0.1 M KNO <sub>3</sub>	[41]
	F-doped CNTs	H cell	-0.65	6.36 mmol · h <sup>-1</sup> · g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	18	0.1 M KNO <sub>3</sub>	[41]

## 1 催化剂的设计与合成

在尿素的电合成过程中,催化剂的设计对提高尿素的选择性和产率至关重要。因此,要实现尿素电催化合成的工业化应用,需要开发具有更高活性的催化剂。目前已有很多研究利用单原子、合金、金属氧化物等催化剂成功制备出尿素,并通过掺杂、缺陷等方式调控催化剂的结构,进一步提高了尿素的产率。电催化 C—N 偶联合成尿素的性能如表 1 所示。

### 1.1 金属

1995 年,Shibata 等首次利用 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 通过电化学途径合成尿素。Shibata 等采用 Cu 气体扩散电极,同时电催化还原 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,在 -0.75 V (vs SHE) 的外加电压下,尿素生成的法拉第效率为 37%。然而,当以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为 N 源时,在相同电压下,尿素合成效率只有 10%。在此基础上,作者研究了 Zn、Cu、Ag 和 Au 气体扩散电极上 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 共还原合成尿素的情况<sup>[21, 23, 24]</sup>,发现 Zn 催化剂的催化性能要优于 Cu 催化剂。在 -1.0 ~ -2.4 V 的电位之间,Zn 催化剂上尿素生成的法拉第效率为 50%~55%。Cu 和 Ag 气体扩散电极在 -0.75 V 时产尿素的法拉第效率约为 37%,随着电位的增加,法拉第效率下降。当电位低于 -2.0 V 时,Au 催化剂的催化性能优于 Cu 和 Ag。

近年来,已有更多的电催化剂用于 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 电化学产尿素。例如 Feng<sup>[28]</sup> 等采用湿化学法制备了 Te 掺杂的 Pd 纳米晶 (Te-Pd NCS),通过耦合 CO<sub>2</sub> 还原和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原来促进尿素的合成。在 -1.1 V (vs RHE) 下,电化学合成尿素

的法拉第效率为 12.2%,N 原子的利用效率高达 88.7%,远高于纯 Pd NCS。机理研究和表征检测表明,Te 的掺杂促进了电子在 Pd 和 Te 之间的转移,在优化 CO<sub>2</sub>/CO 的吸附的同时也促进了 NH<sub>3</sub> 的生成,有利于 \*CO 中间体和类 NH<sub>2</sub> 中间体在催化剂上的结合,从而促进尿素的生成。

前期的研究中已发现金属 Au 和 Cu 均可用于尿素的电催化合成,将 Cu 与 Au 结合是否可以进一步提高尿素生产效率? 对于这一猜想,Liu<sup>[29]</sup> 等制备了具有 (111) 主导面的 Boerdijk-Coxeter 结构的超薄 AuCu 合金纳米线组成的自组装纳米纤维 (AuCu SANFs),在 -1.45 V (vs Ag/AgCl) 下,偶联 CO<sub>2</sub>RR 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>RR 电合成尿素的法拉第效率为 24.7%。通过改变 Au : Cu 前驱体的比例和控制反应温度,可以得到不同 Au : Cu 比例的 Au-Cu SANF,同时可以实现纳米纤维的自组装和拆卸。Boerdijk-Coxeter 结构可以产生晶格应变并调节 Au 与 Cu 的电子结构,同时 Au 与 Cu 之间的协同作用促进了 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附和活化,进而促进电催化 C—N 偶联生成尿素。

继 AuCu SANFs 之后,Wang<sup>[33]</sup> 等制备了 AuPd 合金用于 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 产尿素,且当合金中 Au 与 Pd 的原子含量为 9 : 1 时催化效果最好。在 -0.5 V (vs RHE) 的电位下,电催化 CO<sub>2</sub>RR 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>RR 合成尿素的产率为 204.2 μg · mg<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>。为讨论 Pd 的引入对催化效果的影响,作者对 CO 在 XC72R-Au、XC72R-Pd 和 XC72R-AuPd 上吸附进行了研究,发现 CO 在 Au 上的吸附能较低,但在 Pd 上有强烈的吸附。CO 在催化剂表面吸附太弱,不利于与活性中心结合,吸附太强则会导致

催化剂中毒。理论计算与实验结果表明,少量 Pd 掺入 Au 纳米晶后,有利于改善 CO 在催化剂表面的吸附,同时 Pd 位点对 CO 的活化降低了 CO 与  $\text{NH}_2\text{OH}$  之间的 C—N 偶联能垒,促进了尿素的生成。

除了原子调控,对催化剂的结构进行改变也可以提高尿素产率。如 Meng<sup>[34]</sup> 等通过电还原方法构建了自支撑核壳 Cu@Zn 纳米线,并在以  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_3^-$  为原料的尿素电合成中表现出优越的性能。在  $-1.02\text{ V}$  (vs RHE) 时,Cu@Zn 上的尿素产率为  $7.29\ \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Cu 和 Zn 功函数的差异导致电子由 Zn 壳层转移到 Cu 核,促进了 \*CO 和 \* $\text{NH}_2$  中间体的形成,增强了中间体偶联形成 C—N 键的机遇,进而提高了尿素的产率。

## 1.2 金属氧化物

Saravanakumar<sup>[35]</sup> 等使用  $\text{TiO}_2$ -Nafion 复合电极进行  $\text{CO}_2$  与  $\text{NO}_3^-$  共还原合成尿素,在  $-0.52\text{ V}$  处实现了 40% 的法拉第效率。催化剂的多孔结构有利于增大活性面积和活性位点的暴露。作者发现  $\text{TiO}_2$  对生成类氨 ( $\text{NH}_2$ ) 和类 CO 的前驱体具有很

高的活性,有利于促进尿素的生成。

Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  有利于提高电化物种在电极电位下的阴极还原。Palanisamy Siva<sup>[42]</sup> 等分别采用共沉淀法和微波法合成了纳米  $\text{FeTiO}_3$ 。一系列的表征说明发现微波合成的  $\text{FeTiO}_3$  比共沉淀合成的  $\text{FeTiO}_3$  具有更低的电阻,更均匀的结构形貌,对尿素官能团的吸附也明显更多,更有利于尿素的合成。

在电催化剂中引入氧空位是提高电化学性能的有效途径,可增加活性中心、改善原料的吸附和提高中间产物的稳定性<sup>[19]</sup>。Meng<sup>[30]</sup> 等采用电还原法制备了自支撑富氧空位的 ZnO 多孔纳米片 (ZnO-V),将其作为  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_2^-$  电合成尿素的催化剂。电化学电容法测得 ZnO-V 的电化学活性比表面积 (ECSA) 远高于 ZnO,表明 ZnO-V 中存在更多的活性位点。将 ECSA 归一化为尿素产率后,发现 ZnO-V 的尿素产率仍高于 ZnO (图 1c)。当电位为  $-0.79\text{ V}$  (vs RHE) 时,ZnO-V 的尿素法拉第效率和产率达到最大值,且均高于 ZnO (图 1a, b)。此电位下, ZnO-V 的法拉第效率为 23.26%,几乎是 ZnO 最大值的 3 倍。

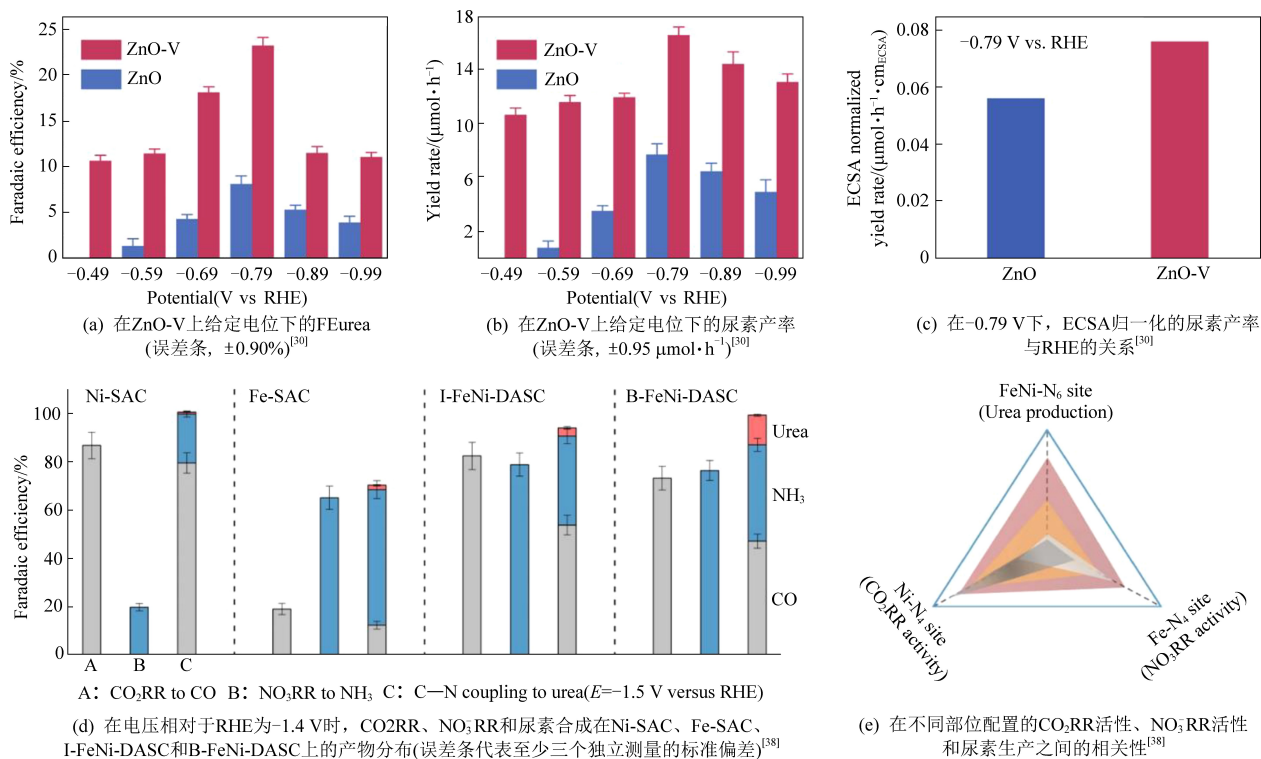


图 1 尿素合成的电催化性能

Fig. 1 Electrocatalytic performance of urea synthesis

通过杂原子的掺杂也可以在氧化物电催化剂中引入丰富的氧空位进入<sup>[19]</sup>。Cao<sup>[31]</sup> 等在  $\text{TiO}_2$  纳米管掺杂低价 Cu, 形成了具有丰富氧空位和

bi- $\text{Ti}^{3+}$  缺陷位的催化剂 ( $\text{Cu-TiO}_2$ )。该催化剂在  $-0.4\text{ V}$  (vs RHE) 的电位下电化学共还原  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_2^-$ , 合成尿素的法拉第效率高达 43.1%, 明显优

于未掺杂的  $\text{TiO}_2$ 。 $\text{Cu-TiO}_2$  催化剂由于存在较多的活性中心而表现出较高的催化活性,掺杂的低价  $\text{Cu}$  是  $\text{CO}_2$  的主要吸附位点,可将  $\text{CO}_2$  转化为 \*CO 中间物。 $\text{Cu-TiO}_2$  表面上局部吸附的 \* $\text{NH}_2$  和 \*CO,中间产物的紧密接触有利于随后进行 C—N 偶联生成尿素。

Geng<sup>[36]</sup> 等通过液相激光辐照法,在碳纳米管上制备石墨碳包裹的非晶态铁和氧化铁纳米粒子 ( $\text{Fe}(\text{@})\text{C-Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ )。激光辐照可诱导碳石墨化,而 Fe 的引入进一步促进了碳石墨化过程<sup>[43-44]</sup>,有利于提高催化剂的导电性。 $\text{Fe}(\text{a})\text{@C-Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$  具有介孔和微孔结构,有利于催化活性中心的暴露和电催化过程中的传质。 $\text{Fe}(\text{a})\text{@C-Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$  中存在  $\text{Fe}(\text{a})\text{@C}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  两种结构单元,其中  $\text{Fe}(\text{a})\text{@C}$  主要负责电催化还原  $\text{NO}_3^-$ ,而  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  更有利于电催化还原  $\text{CO}_2$ 。二者的协同作用为  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{CO}_2$  的吸附和活化提供了双重活性中心,从而生成了具有较低能垒的关键 \* $\text{NH}_2$  和 \*CO 中间体。

### 1.3 单原子

催化剂的尺寸很大程度上影响其活性,将催化剂尺寸降低至单原子分散级别能显著提高催化活性位点的暴露和原子利用率,进而提升催化活性<sup>[45-47]</sup>。单原子催化剂以孤立原子为催化活性中心,通过配位锚定在载体上,不存在金属原子聚集体,具有最大的原子利用率和明确的催化活性位点<sup>[48]</sup>。由于独特的电子结构和配位结构,单原子催化剂广泛用于  $\text{CO}_2$  还原或  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  还原<sup>[48]</sup>。

Leverett<sup>[37]</sup> 等首次报道了  $\text{Cu-N-C}$  单原子催化剂,用于同时电催化还原  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_3^-$  为尿素。作者在不同热解温度下制备了配位结构不同的  $\text{Cu-N}_4$  和  $\text{Cu-N}_{4-x}\text{-C}_x$  催化剂,以探究 Cu 配位结构对  $\text{CO}_2\text{RR}$  和  $\text{NO}_3^-\text{RR}$  的活性和选择性方面的影响。在这两种催化剂下分别进行  $\text{CO}_2\text{RR}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{RR}$  和  $\text{CO}_2$  与  $\text{NO}_3^-$  共还原,发现  $\text{Cu-N}_4$  位点对  $\text{CO}_2\text{RR}$  表现出更高的固有活性,而  $\text{Cu-N}_4$  和  $\text{Cu-N}_{4-x}\text{-C}_x$  位点均对  $\text{NO}_3^-\text{RR}$  具有活性。将  $\text{CO}_2\text{RR}$  和  $\text{NO}_3^-\text{RR}$  偶联,在  $\text{Cu-GS-800}$  催化剂的  $\text{Cu-N}_4$  位上,当外加电压为  $-0.9\text{ V}$  (vs RHE) 时,尿素产率为  $4.3\text{ nmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,法拉第效率为 28%。

为实现更高效的尿素生产,催化剂设计在满足反应物的共活化和还原的同时,还需要优化中间物种的吸附,构建有利于 C—N 偶联的高效位点。Chen<sup>[38]</sup> 等报道了一种具有 Fe—Ni 对键合的

双原子电催化剂 ( $\text{B-FeNi-DASC}$ ),与分离的双原子 ( $\text{I-FeNi-DASC}$ ) 和单原子催化剂 ( $\text{Fe-SAC}$ 、 $\text{Ni-SAC}$ ) 相比,尿素合成性能更高(图 1d)。在  $-1.5\text{ V}$  (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) 的电位下,已成功实现了  $20.2\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  的高尿素产率和 17.8% 的法拉第效率。Fe 和 Ni 位点的同时引入克服了单方面对碳反应物或氮反应物选择性吸附和活化的局限性。键合的 Fe—Ni 对是多种反应物协同吸附和活化的有效位点,实现了活性位点、活化位点和偶联位点的“三合一”,增强了 C—N 耦合。 $\text{CO}_2\text{RR}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{RR}$  以及尿素合成的电催化能力与活性中心构型密切相关,作者发现在该催化剂中,Ni 位点有利于  $\text{CO}_2$  的吸附和活化,而 Fe 位点则倾向于吸附  $\text{NO}_3^-$  (图 1d)。孤立的  $\text{Ni-N}_4$  和  $\text{Fe-N}_4$  位点分别对  $\text{CO}_2\text{RR}$  和  $\text{NO}_3^-\text{RR}$  有选择性(图 1e),诱发大量活化的 C 和 N 物种,提高了 C—N 成键的可能。双原子 Fe— $\text{N}_4$  和 Ni— $\text{N}_4$  的协同作用促进了尿素的合成。

### 1.4 其他

Shibata<sup>[26]</sup> 等研究了不同金属酞菁催化剂在气体扩散电极上同时还原  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_2^-$  的情况。发现在 8-14 族催化剂的气体扩散电极上,除 Al 和 Ge 外,均有尿素生成。在 4-7 族催化剂的气体扩散电极上没有观察到尿素。 $\text{Co-PC}$ 、 $\text{Ni-PC}$  和  $\text{Pd-PC}$  催化剂上尿素电流生成效率较高,其中 Ni-PC 催化剂在  $-1.5\text{ V}$  时,尿素生成的最大电流效率约为 40%。在不同的 M-PC 催化剂上,尿素的生成能力取决于 CO 和  $\text{NH}_3$  的生成效率,具有较高的 CO 和  $\text{NH}_3$  生成能力的催化剂会生成大量的类 CO 和类氨前驱体,并具有较高的尿素生成能力。由于 M-PC 催化剂的氨生成能力低于 Zn 催化剂,故在尿素电合成过程中 Zn 的催化性能比 M-PC 的催化性能更好。因此,在筛选催化剂时应选择高 CO 和  $\text{NH}_3$  的生成能力的催化剂。

催化剂的表面半导化行为可以抑制析氢反应,而  $\text{In}(\text{OH})_3$  具有 n 型半导化行为<sup>[39,49]</sup>。Lv<sup>[39-40]</sup> 等通过水热法制备了  $\text{In}(\text{OH})_3\text{-S}$  催化剂用于尿素的合成,在  $-0.6\text{ V}$  (vs RHE) 下,尿素的法拉第效率高达 53.4%。Mott-Schottky (M-S) 测量表明,在  $\text{CO}_2$  气氛下,表面吸收的  $\text{CO}_2$  通过捕获电子在催化剂表面引入空穴堆积层,从而使  $\text{In}(\text{OH})_3$  由 n 型半导体转化为 P 型。诱变后的 P 型  $\text{In}(\text{OH})_3$  上的空穴堆积层会排斥质子靠近催化剂,抑制 HER 过程,从而促进尿素的合成。在此

基础上,作者又利用缺陷技术制备了氧空位的  $\text{InOOH}$ 。在 VO 缺陷工程的驱动下,不饱和 In 原子上的 In—O 键优先断裂,降低了 PDS ( $*\text{CO}_2$   $\text{NH}_2$  中间体质子化)的能垒,从而提高了电催化尿素生产活性。

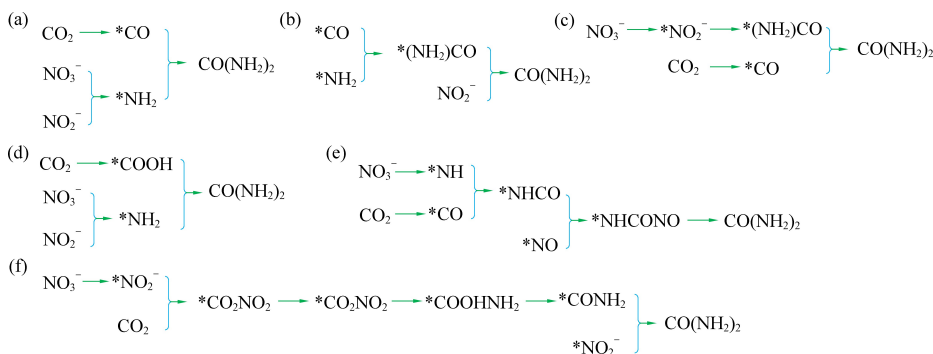
金属基催化剂成本高,在恶劣工作条件下不稳定,易受小分子毒害<sup>[41, 50]</sup>。相反,碳基非金属电催化剂地球资源丰富、成本低、稳定性好、结构可调性高,在尿素的电催化合成中具有广阔的应用前景<sup>[41]</sup>。已有研究报道,F 掺杂碳材料在促进电催化  $\text{CO}_2$ RR 或  $\text{N}_2$ RR 的同时可以抑制 HER 的活性<sup>[51-52]</sup>,这为电催化合成尿素提供了可能性<sup>[41]</sup>。Liu<sup>[41]</sup>等首次开发了富氟碳纳米管作为尿素合成的无金属催化剂。F 具有较高的电负性,能强烈地诱导碳骨架中相邻的碳原子带正电<sup>[41, 53]</sup>。且 F 掺杂石墨壳层提供了尿素合成的活性中心(“C—F<sub>2</sub>基团”),而完整的碳纳米管内壁具有高效的电荷转移和良好的延展性。在 -0.65 V 下,通过  $\text{CO}_2$  与  $\text{NO}_3^-$  电合成尿素的法拉第效率为 18%。

## 2 C—N 耦合机制

为了进一步提高  $\text{CO}_2$  与  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  合成尿素的效率,需要深入了解电催化合成尿素的反应机

理,尤其是 C—N 偶联反应。近年来关于电催化合成尿素的反应机理的研究已有报道,但对于 C—N 偶联的关键中间产物尚有争议。Feng 等的理论计算表明  $\text{CO}_2$ RR 与  $\text{NO}_2^-$ RR 生成的  $*\text{CO}$  与  $*\text{NH}_2$  是尿素合成的关键中间体,二者直接偶联产生尿素。而 Meng 等认为尿素是由  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_2^-$  还原生成的  $*\text{NH}_2$  和  $*\text{COOH}$  中间体偶联形成的。

尿素的电催化合成机理首次在 Shibata<sup>[21-22]</sup> 等的研究中被提及。Shibata 等采用气体扩散电极还原  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  与  $\text{CO}_2$  的过程中观察到尿素的生成,同时发现电催化剂可以促进  $\text{CO}_2$  还原成 CO 和  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  还原成  $\text{NH}_3$ 。但是当  $\text{CO}_2$  与  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  共还原时产生的 CO 低于  $\text{CO}_2$ RR 时的产率,且氨的生成也低于  $\text{NO}_2^-$ RR/ $\text{NO}_3^-$ RR 时的电流效率。尿素似乎是由 CO 与氨结合生成。为确认猜想,作者分别将 CO 替代  $\text{CO}_2$  与  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  反应,用氨替代  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  与  $\text{CO}_2$  反应,结果均未检测到尿素的生成。因此,作者认为尿素可能不是由 CO 与氨偶联产生,而是由  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  产生的类氨前驱体和  $\text{CO}_2$  产生的类 CO 前驱体在催化剂上反应生成。在之后的研究中,作者进一步确认了尿素合成的关键中间体为类  $\text{NH}_2$  和类 CO,即  $*\text{NH}_2$  和  $*\text{CO}$  (图 2a)<sup>[22, 25, 27]</sup>。

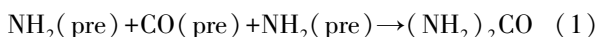


(a)  $*\text{CO} + *\text{NH}_2$  偶联机制<sup>[22, 25, 27]</sup>; (b) 修订的  $*\text{CO} + *\text{NH}_2$  偶联机制<sup>[26]</sup>  
 (c)  $*\text{NH}_2\text{OH} + *\text{CO}$  偶联机制<sup>[33]</sup>; (d)  $*\text{COOH} + *\text{NH}_2$  偶联机制<sup>[30]</sup>  
 (e)  $*\text{NH} + *\text{CO}$  偶联机制<sup>[38]</sup>; (f)  $*\text{CO}_2 + *\text{NO}_2$  偶联机制<sup>[39]</sup>

图 2  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  共还原电合成尿素的可能机理

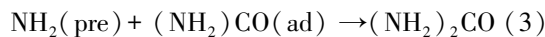
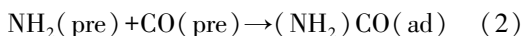
Fig. 2 Possible mechanisms of urea electrosynthesis from  $\text{CO}_2$  and  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  coreduction

后来,该作者又对这一机制进行了修正<sup>[26]</sup>。作者对不同的 M-PC 催化剂上  $*\text{NH}_2$  与  $*\text{CO}$  结合生成尿素的途径进行了探讨。



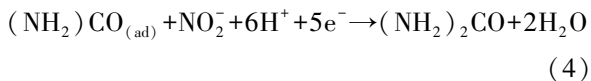
当反应 1 发生时,在不同的 M-PC 催化剂上尿素的生成能力与  $(\text{CE}_{\text{CO}} \times \text{CE}_{\text{NH}_3} \times \text{CE}_{\text{NH}_3})^{1/3}$  有关。但实验数据显示,对于不同的 M-PC 催化剂,

$\text{CE}_{\text{urea}}$  对  $(\text{CE}_{\text{CO}} \times \text{CE}_{\text{NH}_3} \times \text{CE}_{\text{NH}_3})$  立方根的线性关系存在一定的偏差。



当反应 3 发生时,生成尿素的能力与  $(\text{CE}_{\text{CO}} \times (\text{CE}_{\text{NH}_3})_3)^{0.25}$  有关,但实际测得的不同 M-PC 催化剂的  $\text{CE}_{\text{urea}}$  对  $(\text{CE}_{\text{CO}} \times (\text{CE}_{\text{NH}_3})_3)^{0.25}$  线性关系

也存在较大偏差。但当尿素生成途径按照反应 4 发生时,发现不同 M-PC 催化剂上的  $CE_{\text{urea}}$  与  $(CE_{\text{CO}} \times CE_{\text{NH}_3})^{0.5}$  之间的线性关系显著的。表明类  $\text{NH}_2$  前驱体和类  $\text{CO}$  前驱体将共存并相互反应。以  $* \text{CO}$  和  $* \text{NH}_2$  生成  $* (\text{NH}_2) \text{CO}$  是 C—N 偶联的关键步骤(图 2b)。



对于其他团队所报道的尿素电催化合成相关研究,Feng<sup>[28]</sup>等的理论计算结果表明,尿素是由  $* \text{CO}$  和  $* \text{NH}_2$  在 Te-Pd NCS 上直接偶联产生的<sup>[10]</sup>。Wang<sup>[33]</sup>等提出  $* \text{CO}$  和  $* \text{NH}_2\text{OH}$  是  $\text{CO}_2$

与  $\text{NO}_3^-$  在 AuPd 上 C—N 偶联合成尿素的关键中间体。为证实  $* \text{NH}_2\text{OH}$  是尿素生成的关键中间产物,作者分别以  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_3^-$  共还原过程中产生的  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_2\text{OH}$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4^+$  作为 N 源与  $\text{CO}_2$  进行反应。结果发现:(1)  $\text{CO}_2$  与  $\text{NO}_2^-$  电化学共还原过程中,在电解液中检测到  $\text{NH}_2\text{OH}$ 、尿素和  $\text{NH}_3$ ; (2)  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_2\text{OH}$  共还原后,检测到尿素和  $\text{NH}_3$ ; (3)  $\text{CO}_2$  与  $\text{NH}_3$  或  $\text{NH}_4^+$  共还原时,没有检测到尿素信号。实验结果验证了在 AuPd 催化剂上  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_3^-$  共还原生成尿素的过程为  $\text{NO}_3^- \rightarrow * \text{NO}_2^- \rightarrow * \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{尿素}$  或  $\text{NH}_3$ , 其中  $\text{NH}_2\text{OH}$  是生成尿素的关键中间体(图 2c)。

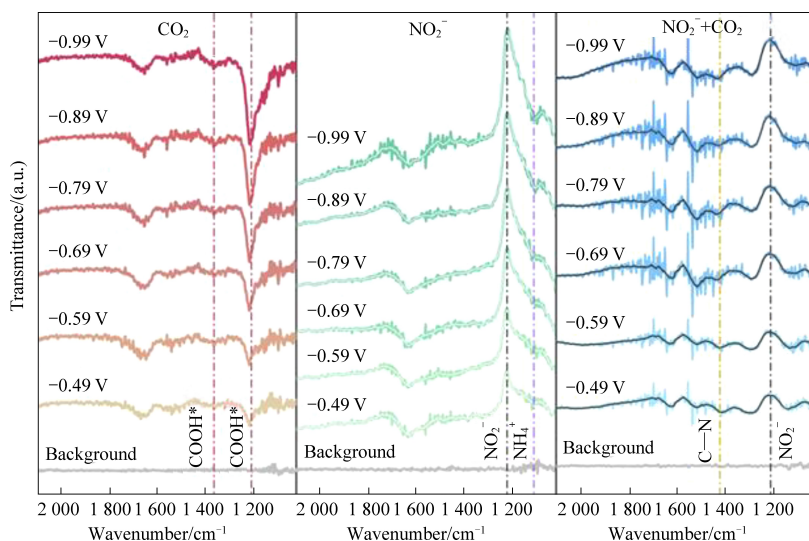


图 3 ZnO-V 在  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NaNO}_2$  和两者作用下的原位 ART-FTIR 光谱<sup>[30]</sup>

Fig. 3 In situ ART-FTIR spectra of ZnO-V under  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ , and both<sup>[30]</sup>

Meng<sup>[30]</sup>等在催化还原  $\text{CO}_2$  与  $\text{NO}_2^-$  过程中提出在富氧空位的 ZnO 上是由  $* \text{NH}_2$  和  $* \text{COOH}$  中间体偶联生成尿素(图 2d)。根据原位漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)的测量(图 3),发现在  $\text{CO}_2$  气氛中,  $* \text{COOH}$  中间体在  $1360 \text{ cm}^{-1}$  和  $1210 \text{ cm}^{-1}$  处出现信号峰,但在  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_2^-$  共存时,这两个峰消失,并在  $1440 \text{ cm}^{-1}$  处观察到 C—N 键的生成,说明  $* \text{COOH}$  在尿素生成过程中被消耗。尿素可能的反应途径为:(1)  $\text{NO}_2^-$  中的氧原子填充表面氧空位,经多步质子耦合后形成  $* \text{NH}_2$  中间体;(2)  $\text{CO}_2$  插入空位,经一步质子耦合后形成  $* \text{COOH}$  中间体;(3)  $* \text{NH}_2$  与  $* \text{COOH}$  中间体偶合形成尿素。

Zhang<sup>[38]</sup>等的 DFT 计算结果表明,在 Fe-Ni 双原子催化剂上,尿素电合成过程中  $\text{NO}_3^-$  还原为  $* \text{NH}$ ,  $\text{CO}_2$  还原为  $* \text{CO}$ (图 4)。在 Fe-Ni 双位点

上,  $* \text{NH}$  与相邻的  $* \text{CO}$  之间自发耦合形成  $* \text{NHCO}$ , 随后第二个  $\text{NO}$  分子会附着在新生成的 Ni 位点上。 $* \text{NHCO}$  和  $* \text{NO}$  迅速结合在一起,转化为关键中间体  $* \text{NHCONO}$ , 并发生连续的 PCET 过程,最终实现尿素的生成(图 2e)。

Yu<sup>[39]</sup>等提出了在  $\text{In}(\text{OH})_3$  催化下  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{CO}_2$  还原电合成尿素的另一个反应途径(图 2f)。DFT 计算表明  $* \text{CO}_2$  和  $* \text{NO}_2^-$  的早期偶联形成的  $* \text{CO}_2\text{NO}_2$  能垒比  $* \text{NO}_2^-$  质子化到  $* \text{HNO}_2$  的能垒低,随后  $* \text{CO}_2\text{NO}_2$  中间体经历多次电子和质子转移步骤生成  $* \text{CO}_2\text{NH}_2$ ,  $* \text{CO}_2\text{NH}_2$  中间体质子化为  $* \text{COOHNH}_2$  的过程被认为是尿素电合成过程中的潜在决定步骤(PDS)。与前面提到的研究相反,作者认为尿素合成的 N 和 C 中间体为  $* \text{NO}_2^-$  和  $* \text{CO}_2$  而不是  $* \text{NH}_2$  和  $* \text{CO}$ 。

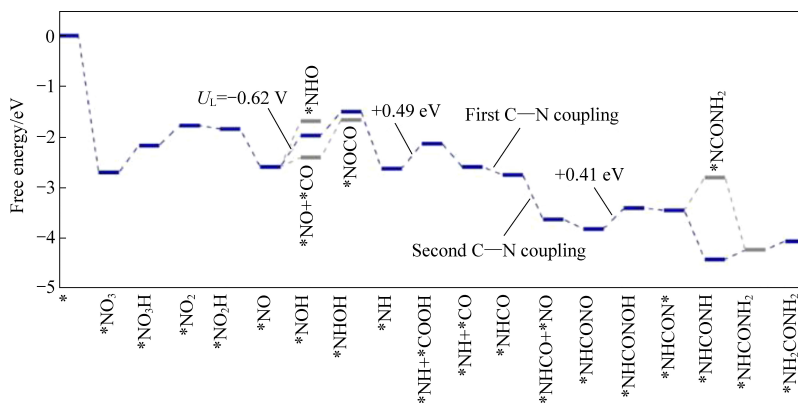


图 4 Fe-Ni 双原子催化剂尿素生产自由能图<sup>[38]</sup>

Fig. 4 Free energy diagram of urea production with Fe-Ni diatomic catalyst<sup>[38]</sup>

### 3 结论与展望

电催化 C—N 偶联合成尿素是一种高效利用 CO<sub>2</sub> 获取高附加值产品的策略,其合成过程节能环保,提高了碳资源利用率,减少了 CO<sub>2</sub> 的排放,有望代替传统工业化尿素生产过程。本综述主要总结了近年来 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 电化学合成尿素的实例和理论研究进展。结果表明:尿素可由 \*CO 和 \*NH<sub>2</sub> 中间体直接偶联产生,也可以通过 \*COOH 和 \*NH<sub>2</sub> 直接偶联生成,\*CO<sub>2</sub> 和 \*NO<sub>2</sub> 直接偶联过程也可以形成尿素。尿素合成过程中,关键 N 中间体存在形式有很多种,如 \*NH<sub>2</sub>、\*NH<sub>2</sub>OH、\*NH、\*NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 等,关键 C 中间体主要有 \*CO 和 \*COOH 两种。

虽然电催化合成尿素已经取得了一定成果,然而,尿素电合成的实际应用还面临很多挑战。目前尿素电合成的研究中,尿素的产率和法拉第效率比 CO、NH<sub>3</sub> 等副产物低,C—N 偶联效率有待提高。除此之外,尿素合成过程中的反应机理仍有争议,难以从理论上指导高效催化剂的设计。在此,对今后电催化合成尿素的难点和方向提出展望:(1) CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的共吸附和还原是尿素合成的前提,需要设计更多可以协同活化 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的催化剂来提高尿素产率;(2) 目前尿素合成的机理研究主要通过理论计算推导而来,缺乏直接的实验证据,因此,需要结合更多原位表征手段揭示催化过程中材料性质的变化规律和产物的生成规律;(3) N<sub>2</sub> 作为氮源来源广泛,价格低廉,具有很好的应用前景。然而,现阶段缺乏可以实现 N≡N 高效活化的催化剂,将来的研究可重点开发可以共催化转化 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的催化剂。

### 参考文献 (References) :

- [1] 王英杰,董辰,谢亚勃,等. MOF 基材料绿色催化 CO<sub>2</sub> 还原研究进展 [J]. 北京工业大学学报, 2022, 48(3): 261-272+305.  
WANG Yingjie, DONG Chen, XIE Yabo, et al. Research progress of CO<sub>2</sub> reduction catalyzed by MOF-based materials [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2022, 48(03): 261-272+305.
- [2] SOLOVEICHIK Grigori. Electrochemical synthesis of ammonia as a potential alternative to the Haber-Bosch process [J]. Nature Catalysis, 2019, 2(5): 377-380.
- [3] CAI Zhao, WU Yueshen, WU Zishan, et al. Unlocking bifunctional electrocatalytic activity for CO<sub>2</sub> reduction reaction by win-win metal-oxide cooperation [J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(11): 2816-2822.
- [4] LI Fengwang, LI Yuguang C, WANG Ziyun, et al. Cooperative CO<sub>2</sub>-to-ethanol conversion via enriched intermediates at molecule-metal catalyst interfaces [J]. Nature Catalysis, 2020, 3(1): 75-82.
- [5] TAO Zixu, WU Zishan, WU Yueshen, et al. Activating copper for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to formate via molecular interactions [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(16): 9271-9275.
- [6] WEI Xing, YIN Zhenglei, LYU Kangjie, et al. Highly selective reduction of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub><sup>+</sup> hydrocarbons at copper/polyaniline interfaces [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(7): 4103-4111.
- [7] WU Yueshen, JIANG Jianbing, WENG Zhe, et al. Electroreduction of CO<sub>2</sub> catalyzed by a heterogenized Zn-porphyrin complex with a redox-innocent metal center [J]. ACS central science, 2017, 3(8): 847-852.
- [8] WU Yueshen, JIANG Zhan, LU Xu, et al. Domino electroreduction of CO<sub>2</sub> to methanol on a molecular catalyst [J]. Nature, 2019, 575(7784): 639-642.
- [9] WU Yueshen, YUAN Xiaolei, TAO Zixu, et al. Bifunctional electrocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction via surface capping-dependent metal-oxide interactions [J]. Chemical Communications, 2019, 55(60): 8864-8867.
- [10] TAO Zixu, ROONEY Conor L, LIANG Yongye, et al. Access-



- ing organonitrogen compounds via C-N coupling in electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(47): 19630–19642.
- [11] CHANG Xiaoxia, MALKANI Arnav, YANG Xuan, et al. Mechanistic insights into electroreductive C-C coupling between CO and acetaldehyde into multicarbon products [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(6): 2975–2983.
- [12] TING Louisa Rui Lin, GARCIA-MUELAS Rodrigo, MARTIN Antonio J, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide to 1-butanol on oxide-derived copper [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(47): 21258–21265.
- [13] LIU Sisi, WANG Mengfan, CHENG Qiyang, et al. Turning waste into wealth: sustainable production of high-value-added chemicals from catalytic coupling of carbon dioxide and nitrogenous small molecules [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 17911–17930.
- [14] SUSLICK Kenneth S. Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology [J]. J Wiley & Sons: New York, 1998, 26: 517–541.
- [15] REDDY Subhakara, RAO Srinivas, CHARI Adharvana, et al. Synthesis and antibacterial activity of sulfonamide derivatives at C-8 alkyl chain of anacardic acid mixture isolated from a natural product cashew nut shell liquid (CNSL) [J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2012, 124(3): 723–730.
- [16] CHEN Chen, Zhu Xiaorong, WEN Xiaojian, et al. Coupling N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O to synthesize urea under ambient conditions [J]. *Nature Chemistry*, 2020, 12(8): 717–724.
- [17] LI Xianghong, LI Tingshuai, MA Yongjun, et al. Boosted electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction to NH<sub>3</sub> by defect-rich MoS<sub>2</sub> nanoflower [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(30): 1801357.
- [18] KYRIAKOU Vasileios, GARAGOUNIS Ioannis, VOURROS Anastasios, et al. An electrochemical haber-bosch process [J]. *Joule*, 2020, 4(1): 142–158.
- [19] CHEN Chen, HE Nihan, WANG Shuangyin. Electrocatalytic C-N coupling for urea synthesis [J]. *Small Science*, 2021, 1(11): 2100070.
- [20] LIU Yanan, MEI Shufang, IVA-SOU Djakaoulya, et al. Carbamazepine removal from water by dielectric barrier discharge: comparison of ex situ and in situ discharge on water [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2012, 56: 10–18.
- [21] SHIBATA Masami, YOSHIDA Kohji, FURUYA Nagakazu. Electrochemical synthesis of urea at gas-diffusion electrodes; Part II. Simultaneous reduction of carbon dioxide and nitrite ions at Cu, Ag and Au catalysts [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 442(1): 67–72.
- [22] SHIBATA Masami, YOSHIDA Kohji, FURUYA Nagakazu. Electrochemical synthesis of urea on reduction of carbon dioxide with nitrate and nitrite ions using Cu-loaded gas-diffusion electrode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, 387(1): 143–145.
- [23] SHIBATA Masami, YOSHIDA Kohji, FURUYA Nagakazu. Electrochemical synthesis of urea at gas-diffusion electrodes I. simultaneous reduction of carbon dioxide and nitrite ions at Zn catalysts [J]. *Denki Kagaku* 1996, 64(10): 1068–1073.
- [24] MEI Zongwei, ZHOU Yulong, LV Weiqiang, et al. Recent progress in electrocatalytic urea synthesis under ambient conditions [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(38): 12477–12496.
- [25] SHIBATA Masami, YOSHIDA Kohji, FURUYA Nagakazu. Electrochemical synthesis of urea at gas-diffusion electrodes; III. Simultaneous reduction of carbon dioxide and nitrite ions with various metal catalysts [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(2): 595.
- [26] SHIBATA Masami, FURUYA Nagakazu. Electrochemical synthesis of urea at gas-diffusion electrodes; Part VI. Simultaneous reduction of carbon dioxide and nitrite ions with various metallophthalocyanine catalysts [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 507(1): 177–184.
- [27] SHIBATA Masami, YOSHIDA Kohji, FURUYA Nagakazu. Electrochemical synthesis of urea at gas-diffusion electrodes V. Simultaneous reduction of carbon dioxide and nitrite ions with various boride catalysts [J]. *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 1998, 66(6): 584–589.
- [28] FENG Yonggang, YANG Hao, ZHANG Ying, et al. Te-doped Pd nanocrystal for electrochemical urea production by efficiently coupling carbon dioxide reduction with nitrite reduction [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(11): 8282–8289.
- [29] LIU Songliang, YIN Shuli, WANG Ziqiang, et al. AuCu nanofibers for electrosynthesis of urea from carbon dioxide and nitrite [J]. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(5): 100869.
- [30] MENG Nannan, HUANG Yanmei, LIU Yang, et al. Electrosynthesis of urea from nitrite and CO<sub>2</sub> over oxygen vacancy-rich ZnO porous nanosheets [J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2(3): 100378.
- [31] CAO Na, QUAN Yueli, GUAN Anxiang, et al. Oxygen vacancies enhanced cooperative electrocatalytic reduction of carbon dioxide and nitrite ions to urea [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 577: 109–14.
- [32] SHIBATA Masami, YOSHIDA Kohji, FURUYA Nagakazu. Electrochemical synthesis of urea at gas-diffusion electrodes; IV. Simultaneous reduction of carbon dioxide and nitrate ions with various metal catalysts [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145(7): 2348.
- [33] WANG Hua, JIANG Yong, LI Sijun, et al. Realizing efficient CN coupling via electrochemical co-reduction of CO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on AuPd nanoalloy to form urea: Key CN coupling intermediates [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 318: 121819.
- [34] MENG Nannan, MA Xiaomin, WANG Changhong, et al. Oxide-derived core-shell Cu@Zn nanowires for urea electrosynthesis from carbon dioxide and nitrate in water [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(6): 9095–9104.
- [35] SARAVANAKUMAR Duraisamy, SONG Jieun, LEE Sunhye,

- et al. Electrocatalytic conversion of carbon dioxide and nitrate ions to urea by a Titania–Nafion composite electrode [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(20): 3999–4003.
- [36] GENG Jing, JI Sihan, JIN Meng, et al. Ambient electrosynthesis of urea with nitrate and carbon dioxide over iron–based dual–sites [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022; 202210958.
- [37] LEVERETT Josh, TRAN–PHU Thanh, YUWONO Jodie A, et al. Tuning the coordination structure of Cu N C single atom catalysts for simultaneous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> to urea [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(32): 2201500.
- [38] ZHANG Xiaoran, ZHU Xiaorong, BO Shuowen, et al. Identifying and tailoring C–N coupling site for efficient urea synthesis over diatomic Fe–Ni catalyst [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5337.
- [39] LV Chade, ZHONG Lixiang, LIU Hengjie, et al. Selective electrocatalytic synthesis of urea with nitrate and carbon dioxide [J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(10): 868–876.
- [40] LV Chade, LEE Carmen, ZHONG Lixiang, et al. A defect engineered electrocatalyst that promotes high–efficiency urea synthesis under ambient conditions [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(5): 8213–8222.
- [41] LIU Xiaowen, KUMAR Priyank Vijaya, CHEN Qing, et al. Carbon nanotubes with fluorine–rich surface as metal–free electrocatalyst for effective synthesis of urea from nitrate and CO<sub>2</sub> [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 316: 121618.
- [42] SIVA Palanisamy, PRABU Periasamy, SELVAM Mohanraj, et al. Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to urea on nano–FeTiO<sub>3</sub> surface [J]. *Ionics*, 2017, 23(7): 1871–1878.
- [43] YUAN Wenhui, LI Baoqing, LI Li. A green synthetic approach to graphene nanosheets for hydrogen adsorption [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(23): 10183–10187.
- [44] LI Weilong, WANG Hui, REN Zhaoyu, et al. Co–production of hydrogen and multi–wall carbon nanotubes from ethanol decomposition over Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(3–4): 433–439.
- [45] 张超. 单原子催化剂电催化还原二氧化碳研究进展 [J]. *应用化学*, 2022, 39(6): 871–87.
- ZHANG Chao. Research prospect of single atom catalysts towards electrocatalytic reduction of carbon dioxide [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2022, 39(6): 871–887.
- [46] SHI Miaomiao, BAO Di, LI Sijia, et al. Anchoring PdCu amorphous nanocluster on graphene for electrochemical reduction of N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub> under ambient conditions in aqueous solution [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(21): 1800124.
- [47] SHI Miaomiao, BAO Di., WULAN Bari, et al. Au sub–nanoclusters on TiO<sub>2</sub> toward highly efficient and selective electrocatalyst for N<sub>2</sub> conversion to NH<sub>3</sub> at ambient conditions [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17): 1606550.
- [48] 金湘元, 张礼兵, 孙晓甫, 等. 单原子催化剂在电催化还原 CO<sub>2</sub> 领域的应用 [J]. *高等学校化学学报*, 2022, 43(5): 11–30.
- JIN Xiangyuan, ZHANG Libing, SUN Xiaofu, et al. Electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over single–atom catalysts [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2022, 43(5): 11–30.
- [49] LV Chade., YAN Chunshuang., CHEN Gang, et al. An amorphous noble–metal–free electrocatalyst that enables nitrogen fixation under ambient conditions [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(21): 6073–6076.
- [50] HU Chuangang, LIN Yi, CONNELL John W., et al. Carbon–based metal–free catalysts for energy storage and environmental remediation [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(13): 1806128.
- [51] NI Wei, XUE Yifei, ZANG Xiaogang, et al. Fluorine doped cage-like carbon electrocatalyst: An insight into the structure–enhanced CO selectivity for CO<sub>2</sub> reduction at high overpotential [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(2): 2014–20123.
- [52] LIU Yan, LI Qiuyao, GUO Xu, et al. A highly efficient metal–free electrocatalyst of F–doped porous carbon toward N<sub>2</sub> electroreduction [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(24): 1907690.
- [53] XIE Jiafang, ZHAO Xiaotao, WU Maoxiang, et al. Metal–free fluorine–doped carbon electrocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction out-competing hydrogen evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(31): 9640–9644.