

CO₂ 和不同氮源电催化合成尿素机理研究进展

邵子枫，张怡方，许治国，郭永雪，刘宁，马昭，郝润龙*

(华北电力大学 环境科学与工程系 燃煤电站烟气多污染物协同控制河北省重点实验室，
河北 保定 071003)

摘要：在全球碳减排和可持续发展的背景下, CO₂ 资源化利用成为当前研究热点之一。在各种转化方法中, 电催化技术可将 CO₂ 转化为高附加值产品, 不仅能够缓解环境保护压力, 提高碳的资源利用率, 还具有反应条件温和、能耗低和二次污染小的优点。尤其在尿素合成工艺上, 相比于传统高温高压催化合成尿素的高能耗 Haber-Bosch 工艺, 电催化 C—N 偶联反应合成尿素在常温常压下即可利用 CO₂ 和氮源(N₂、NO₃⁻/NO₂⁻、NO 等) 实现尿素的绿色合成, 既实现了 CO₂ 的资源化利用, 又有效解决了尿素合成过程中的高能耗难题。由于该反应过程涉及多步质子—电子转移, 其反应机制因氮源特性的不同而有所差异。将电催化 C—N 偶联成尿素的方法按氮源类型分为 N₂、NO₃⁻/NO₂⁻ 和 NO 3 类, 聚焦反应路径的多样性、关键中间体的生成与转化过程, 系统总结了其反应机理及研究进展, 并指出了不同氮源的最优反应路径。最后, 总结了当前电催化 C—N 偶联反应面临的关键挑战, 并对未来发展方向进行了展望, 旨在为电催化 C—N 偶联的深入研究提供参考。

关键词：电催化；CO₂ 资源化利用；尿素合成；C—N 偶联；机理研究

中图分类号：X701

文献标识码：A

Advances in Mechanisms of Electrocatalytic Urea Synthesis from CO₂ and Different Nitrogen Sources

SHAO Zifeng, ZHANG Yifang, XU Zhiguo, GUO Yongxue,
LIU Ning, MA Zhao, HAO Runlong*

(Hebei Key Lab of Power Plant Flue Gas Multi-Pollutants Control, Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: In the context of global carbon emission reduction and sustainable development, CO₂ resource utilization has emerged as a focal point of intensive research. Among various transformation strategies, electrocatalytic CO₂ conversion into high-value products offers distinct advantages, including mild reaction conditions, low energy consumption, and minimal secondary pollution, thereby alleviating environmental pressures. In particular, for urea synthesis, electrocatalytic C—N coupling offers a greener alternative to the traditional Haber-Bosch process, which requires high temperatures and pressures, by enabling ambient-condition production using CO₂ and various nitrogen sources (e.g., N₂, NO₃⁻/NO₂⁻, NO). This approach facilitates CO₂ resource utilization and effectively addresses the challenge of high energy consumption in conventional urea synthesis. Since this process involves multiple proton-electron transfer steps, the reaction mechanism varies significantly depending on the nitrogen source. For N₂-based systems, the fundamental challenge lies in the efficient activation and cleavage of the N≡N triple bond, where the generation of *N=N intermediates critically determines

收稿日期: 2025-10-24

修回日期: 2025-11-12

接受日期: 2025-11-14

DOI: [10.20078/j.eep.20251113](https://doi.org/10.20078/j.eep.20251113)

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(52470117); 河北省在读研究生创新能力培养资助项目(CXZZBS2024172)

第一作者: 邵子枫(2002—), 女, 河北廊坊人, 硕士研究生, 主要研究方向为电催化产尿素。E-mail: 2206302730@qq.com

*通讯作者: 郝润龙(1988—), 男, 河北邯郸人, 教授, 主要研究方向为大气污染控制工程。E-mail: runlong880805@163.com

the efficiency of subsequent C—N coupling. The coupling-hydrogenation pathway initiated by the formation of the *NCON intermediate exhibits favorable thermodynamics and a relatively low energy barrier for the initial C—N bond formation. Regarding $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, combined experimental and theoretical studies have identified multiple potential pathways. Among these, the coupling of *NH₂ with *CO to form *CONH₂ has been demonstrated as the most effective route, successfully facilitating urea formation while suppressing competing pathway leading to NH₃ or N₂. Although current research on the *NO-mediated reaction pathways remain limited, their application potential is promising. This pathway is expected to achieve higher Faradaic efficiency due to its lower N—O bond dissociation energy and a reduction potential compatible with the CO₂ reduction reaction. However, it faces a significant limitation: NO exhibits oxidative instability in aqueous electrolytes and is consumed through homogeneous oxidation reactions. Addressing this issue requires sophisticated reactor design and operational strategies. Furthermore, all nitrogen source systems face a fundamental challenge regarding the precise control of competitive reduction processes. The hydrogen evolution reaction limits practical efficiency, while the over-reduction of nitrogen-containing intermediates to ammonia significantly compromises urea selectivity. This review categorizes electrocatalytic C—N coupling methods for urea synthesis into three types based on nitrogen sources (N₂, $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, and NO) and systematically summarizes the corresponding reaction mechanisms and recent research progress, focusing on the diversity of reaction pathways, the generation and transformation of key intermediates, and the identification of optimal reaction pathways for different nitrogen sources. Finally, this review outlines the key challenges currently facing electrocatalytic C—N coupling and provides perspectives on future research directions, with the aim of providing theoretical guidance for advancing research in this field.

Keywords: Electrocatalysis; CO₂ valorization; Urea synthesis; C—N coupling; Mechanistic study

0 引言

在全球范围内,气候变化已成为人类面临的重大挑战^[1]。科学研究表明,这一挑战主要源于温室气体排放导致的全球变暖,其中CO₂作为最主要的温室气体,贡献了70%以上的全球温室效应增温作用^[2]。随着大气中CO₂浓度持续升高,其引发的温室效应正通过多重机制影响地球系统,包括但不限于全球气温上升引发的冰川融化与海平面上升、海洋碳吸收导致的酸化加剧,以及极端气候事件频发等^[3]。这些连锁反应不仅威胁自然生态系统平衡,更对人类社会可持续发展构成严峻挑战。我国作为全球最大的人为源碳排放国,面临严峻的碳减排压力,为履行大国责任、应对气候挑战,我国提出了“双碳”目标^[4]。在此背景下,如何高效解决CO₂排放问题,并推动排放的CO₂实现资源化利用,已成为科研领域的热点。

当前,碳捕集与封存(CCS)技术能够大规模去除大气中CO₂,是缓解温室效应的有效途径^[5]。然而,由于碳捕集成本高(20~120美元/t),地质封存存在泄漏等风险,阻碍了CCS技术的发展与大

规模应用^[6]。这促使学者将研究重点转向碳捕获、利用和储存(CCUS)技术^[7]。CCUS具有巨大的CO₂减排潜力,也是碳捕集发展的新趋势^[8]。该技术将捕获的CO₂投入到新的生产过程中,通过不同的方式进行转化和再利用^[9]。目前,将CO₂转化为潜在的碳资源的方法主要包括热催化法^[10]、光催化法和电催化法^[11]。热催化法虽然技术成熟、反应效率高,但其实际应用受到显著限制,主要原因在于该过程多使用比产物甲烷和甲醇更具价值的H₂作为还原剂,而H₂的获取严重依赖高成本的电解水或化石燃料重整工艺,导致该技术整体经济性较差^[12]。相比之下,光催化法虽能直接利用太阳能驱动反应,但常用的商用光催化剂(如含Cd、Pb等有毒金属或贵金属的半导体材料)不仅价格昂贵,还会带来二次环境污染,进一步制约了其规模化应用。在此背景下,电催化CO₂资源化技术展现出独特优势。该技术提供了一种零排放的方式来闭合碳循环,同时能够生产尿素^[13]、水杨酸、二甲醚、有机酸、烃、醇、胺、酯和聚酯等具有增值效益的燃料和化学品。其中,尿素作为一种含氮量高达约46%的化合物,

在农业、工业、医学及环保等众多领域应用广泛。然而传统的尿素合成是在高温(约 200 ℃)和高压(约 20 MPa)的条件下使 CO₂ 和 NH₃ 发生耦合反应来实现, 而作为反应物的 NH₃ 主要是通过 Haber-Bosch 工艺由 N₂ 和 H₂ 在高温高压条件及催化剂作用下生成, 此过程能耗高且排放温室气体, 与绿色化学理念相悖^[14]。基于此, 在环境条件下, 通过电催化方式实现 CO₂ 与不同氮源的 C—N 偶联反应成为科研新热点^[15], 该方法既达到了 CO₂ 的资源化利用, 又有效解决了尿素合成过程中的高能耗难题, 为碳中和目标下的化学品生产提供了新范式。

由于电催化 C—N 偶联过程涉及多个中间体和复杂的反应路径, 其反应机制尚未明晰, 这为电催化 C—N 偶联技术的发展带来了较大挑战。本文系统讨论了 CO₂ 与不同氮源(N₂、NO₃⁻/NO₂⁻、NO)电催化 C—N 偶联的反应机理和可能的反应路径, 旨在为电催化 C—N 偶联合成尿素的研究提供系统的理论支持, 推动该领域向更高效、更绿色的方向发展。

1 N₂ 为氮源

1.1 N₂ 作为氮源的特点

N₂ 作为氮源与 CO₂ 进行碳氮偶联合成尿素具有一定的优势^[16]。首先, N₂ 是大气中最丰富的氮源, 约占空气体积的 78%, 廉价且易获取。其次, N₂ 具有极强的 N≡N 键, 化学性质稳定, 不易与其他物质反应, 这使得 N₂ 在反应中具有较高的选择性, 能够有效抑制副反应的发生。同时 N₂ 是无毒、无污染的气体, 使用 N₂ 作为氮源不会引入有害物质, 符合绿色化学的要求。因此, 使用 N₂ 作为氮源将 CO₂ 资源化利用生成尿素是一种可行的方法。

1.2 CO₂+N₂ 反应机理

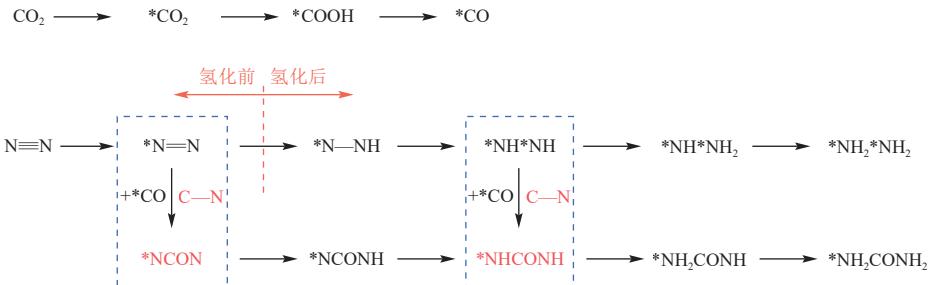


图 1 CO₂ 和 N₂ 偶联合成尿素的反应路径

Fig. 1 Reaction pathway for urea synthesis via the electrocoupling of CO₂ and N₂

在电催化 CO₂ 和 N₂ 共还原合成尿素的过程中, 大致可以分为 4 个步骤(图 1): (1) N₂ 和 CO₂ 被吸附到催化剂表面; (2) 吸附态的 CO₂ 逐步被还原为*CO(*CO₂→*COOH→*CO^[17]), 吸附态的 N≡N 被活化为*N=N; (3) *N₂ 和 *CO 进行 C—N 偶联形成关键中间体(如*NCON、*NHCONH 等); (4) 关键中间体进行质子化加氢步骤(如*NCON→*NCONH→*HNCONH/*NCONH₂→*HNCONH₂→*H₂NCONH₂)最终合成尿素。^{*}CO 可以在*N=N 氢化前或氢化后的某一阶段与其进行 C—N 偶联, 这就导致了关键中间体的生成有所不同, 按照这一差异可将反应路径分为氢化前偶联和氢化后偶联。

1.2.1 氢化前偶联路径

氢化前偶联路径是指^{*}CO 直接插入*N=N 中, 再进行逐步氢化形成尿素。该路径由 CHEN 等^[18]首次提出, 认为^{*}CO₂ 首先在催化剂表面被还原产生^{*}CO, 具体反应途径为^{*}CO₂→^{*}COOH→^{*}CO, 在这个过程中, ^{*}COOH 中间体的形成是整个反应的速率决定步骤(RDS)^[19]。紧接着, 生成的^{*}CO 与活化的*N=N 直接偶联生成塔状中间体^{*}NCON, GHORAI 等^[20]通过原位傅里叶变换红外光谱检测到 C=O(1 690 cm⁻¹) 和 C—N(1 431 cm⁻¹) 特征峰, 证实了 CO₂ 的还原和 C—N 键的生成, 密度泛函理论计算(DFT)表明^{*}NCON 中间体形成是放热过程(吉布斯自由能变 ΔG = -0.30~ -0.18 eV), 证明了 C—N 偶联的自发性。随后, 生成的关键中间体^{*}NCON 再通过 4 个氢化步骤生成尿素, 该过程可表示成^{*}CO₂+*N₂→^{*}COOH+*N₂→^{*}CO+*N₂→^{*}NCON→^{*}NCONH→^{*}HNCONH/*NCONH₂→^{*}HNCONH₂→^{*}H₂NCONH₂, 命名为 NCON 路径^[21]。

1.2.2 氢化后偶联路径

氢化后偶联路径是指*N=N 先经过两步氢化过程使 N—N 断裂生成*NH*NH, *CO 再插入其

中,最终再经两步氢化合成尿素。LIU 等^[22]通过 DFT 计算验证了这一过程,发现双钒原子锚定的缺陷石墨烯(V_2N_6)催化剂能够有效吸附并活化 N_2 分子生成*NH 中间体。随后,*CO 与 2 个*NH 发生放热的 C—N 偶联反应加氢形成尿素。具体反应过程可表示为 $*CO_2+*N_2\rightarrow*COOH+*N_2\rightarrow*CO+*N_2\rightarrow*CO+*NNH\rightarrow*CO+*NH*NH\rightarrow*NHCONH\rightarrow*NH_2CONH\rightarrow*H_2NCONH_2$ 。

除了这种路径之外,*CO 中间体理论上还可以与*N=N 氢化过程中的任何含氮物质发生偶联反应,ZHU 等^[21]通过理论计算系统探究了 CuB₁₂ 单层催化剂上 CO₂ 和 N₂ 电催化合成尿素的多条反应路径,包括*CO+*N₂/*NCON、CO+*NNH/*NCONH、*CO+*NNH₂/*NCONH₂、CO+*NH*NH/*NHCONH、CO+*NH*NH₂/*NHCONH₂ 和 *CO+*NH₂*NH₂/*NH₂CONH₂ 等。该研究为 CO₂ 和 N₂ 的 C—N 偶联机理提供了指导,为开发高效、绿色的尿素合成新工艺指明了方向。

相较于其他路径,NCON 路径因其高度放热($\Delta G=-2.0$ eV)^[23],在热力学上更具有自发性,且 NCON 路径的中间体结构更稳定,减少了副反应竞争,便于通过催化剂设计(如调节活性位点的电子结构或表面配位环境)优化反应选择性。例如,YUAN 等^[24]设计了一种基于钙钛矿异质结构(BiFeO₃/BiVO₄)的电催化剂,认为 BiFeO₃(p型)与 BiVO₄(n型)形成的 p-n 异质结构通过内置电场驱动界面电荷重新分布,从而分别靶向吸附并活化 CO₂ 和 N₂ 分子。这种局域电荷调控显著降低了 CO₂ 和 N₂ 的吸附能,从而促进了关键中间体*NCON 的形成。该研究通过理论与实验的紧密结合,清晰地揭示了活性位点电子态对反应动力学的定量调控机制。研究证实,BiFeO₃/BiVO₄ p-n 异质结中的内置电场驱动了界面电荷的定向重分布,Bader 电荷分析定量表明有 2.33 个电子从 BiVO₄ 转移至 BiFeO₃。这一电子重构通过 XPS 数据得到直接验证:异质结中 Fe²⁺与 V⁵⁺特征峰的出现,标志着 BiFeO₃ 表面的 Fe 位点变为富电子亲核区,而 BiVO₄ 表面的 Bi/V 位点变为缺电子亲电区。这些定量的电子态变化使 N₂ 能有效削弱 N≡N 键的构型优先吸附于亲电区,且其后续加氢生成*NNH 的能垒高达 0.59 eV,从而在动力学上抑制了氮还原(NRR)副反应,为 C—N 偶联路径创造了条件。对于*CO 的插入速率,研究通过反应路径的自由能计算给出了热力学与动力学的关

键证据:被吸附活化的*N=N 中间体与在亲核区生成的*CO 分子之间的 C—N 偶联步骤 ΔG 为负值,这表明*NCON 中间体的生成是一个放热过程,在热力学上高度自发,从本质上决定了该步骤具有极快的反应速率。后续的质子化过程更倾向于能垒更低的远端路径($\Delta G = 0.54$ eV),进一步促进了尿素的高效合成,实现高达 4.94 mmol·h⁻¹·g⁻¹ 尿素产率的核心动力学优势。

YANG 等^[25]设计了一种具有较高选择性的双过渡金属催化剂(Mo₂VC₂-MXene),并从理论上证明了该材料能够自发地在其表面共吸附 CO₂ 和 N₂,对*CO 中间体具有较强的选择性,从而促进尿素的合成。MA 等^[26]制备了一种新型多级介孔异质结构(CeO₂/Co₃O₄)的电催化剂,并证明了这种结构能够有效降低反应物和中间体的传质阻力,促进 CO₂ 在亲电区域的吸附活化,同时促进 N₂ 在亲核区域靶向吸附并活化生成*N=N*中间体。在-0.2 V vs. RHE 的超低外加电压下,尿素产率达到 5.81 mmol·h⁻¹·g_{cat}⁻¹,相应的法拉第效率为 30.05%。YU 等^[27]设计了一种新型碳涂层液态合金催化剂(Ga₇₉Cu₁₁Mo₁₀@C),通过激活 Ga 活性位点来高效促进电化学合成尿素。高密度活性位点的连续暴露促进了 N₂ 和 CO₂ 的吸附和活化,Cu 和 Mo 的引入激活了 Ga 活性位点,成功合成*NCON*,在-0.4 V vs. RHE 电压下尿素产率达到 28.25 mmol·h⁻¹·g_{cat}⁻¹,法拉第效率也高达 60.6%。此外,*NCON 中间体的形成过程 C—N 偶联能垒最低^[28],后续质子化步骤更易调控,因此更有利尿素的生成。目前大多数高效尿素电催化体系均遵循 NCON 路径,表明该路径在实验和理论上均更具可行性。

2 NO₃⁻/NO₂⁻为氮源

2.1 NO₃⁻/NO₂⁻作为氮源的特点

由于 N₂ 在水中的溶解度较低和 N≡N 键的固有惰性(键能约为 941 kJ·mol⁻¹),CO₂ 和 N₂ 偶联合成尿素的法拉第效率和产率大大受限^[29]。相比之下,硝酸盐(NO₃⁻、NO₂⁻)具有较低的 N=O 键能(约 206 kJ·mol⁻¹、207 kJ·mol⁻¹)^[30]、较高的水溶性以及相对较低的还原电位,能够在较温和的条件下被还原为一系列中间体,进而与 CO₂ 偶联生成尿素,从而降低反应能耗。此外,硝酸盐作为常见的环境污染物,其电催化还原不仅能够实现资源化利用,还能有效减少水体中的氮污染^[31],具有

环境和经济的双重效益。因此, $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$ 作为氮源在 C—N 偶联合成尿素中展现出良好的应用前景。

2.2 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2 + \text{CO}_2$ 的反应机理

和 N_2 一样, 反应的第一步是 CO_2 的吸附和活化, 产生 *CO 中间产物^[32]。以 NO_3^- 为例, NO_3^- 被吸附到催化剂上并通过质子化过程还原为 * NO_x 或 * NH_x 中间体。然后, * NH_x 或 * NO_x 与 *CO 进行第

一次 C—N 偶联形成关键中间体^[33](如 * CONO_2 、* CONO 、* CONH_2 等), 紧接着通过连续氢化反应, 关键中间体进一步被还原为 * CONH_2 , 随后, * CONH_2 再与相应的含 N 中间体进行第二次 C—N 偶联, 最后直接生成尿素或经连续氢化反应后合成尿素。根据 C—N 偶联反应中间体(* NO_2 、* NO 、* NH_2 、* NH)的不同, 将反应途径归纳成以下 4 种, 如图 2 所示。

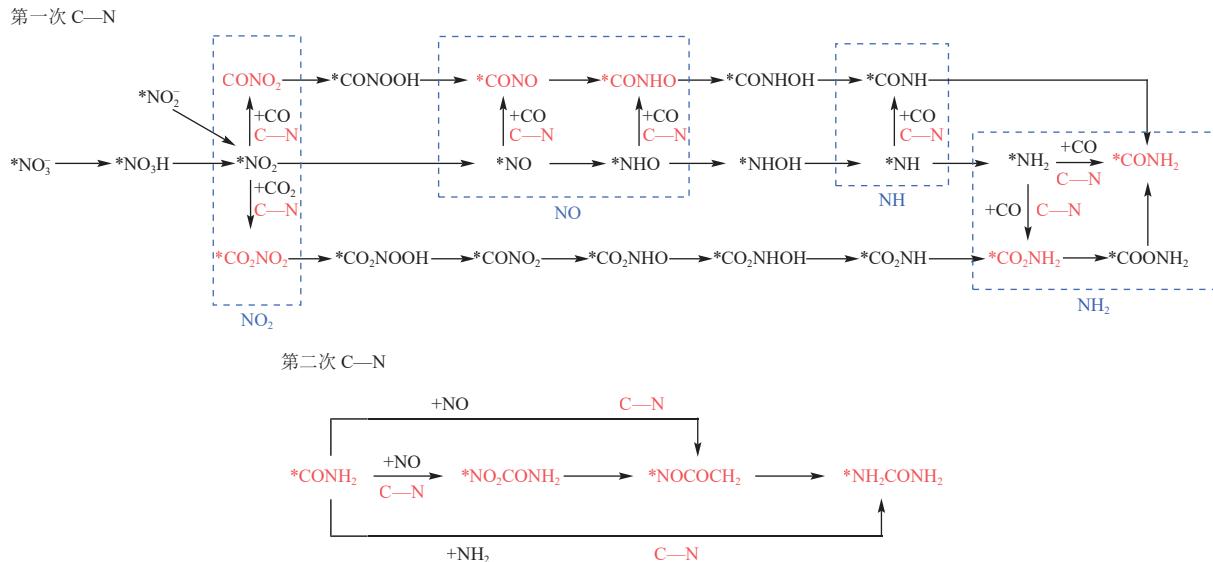


图 2 CO_2 和 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$ 偶联合成尿素的反应路径

Fig. 2 Reaction pathway for urea synthesis via the electrocoupling of CO_2 and $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$

2.2.1 * NO_2 路径

* NO_2 路径是指反应开始 * NO_3^- 在催化剂表面被还原为 * NO_2 中间体, * CO_2 被还原为 *CO。ZHAO 等^[34] 使用原位拉曼光谱监测到在 CuWO_4 表面上产生的中间体的伸缩振动, 其中在 -0.1 V vs. RHE 电压下观察到 1979 cm^{-1} 处的峰值可以归因于 *CO 中间体的生成^[35], 并且随着电位的增加, * CO_3^{2-} 和 * HCO_3^- 的峰强度逐渐降低, 这表明 *CO 来自 CO_2 的衍生物。随后, * NO_2 与 *CO 进行第一次 C—N 偶联形成 * CONO_2 , * CONO_2 经过一系列质子化过程被还原为 * CONH_2 , 再进行第二次偶联逐步氢化后合成尿素。具体过程: * $\text{NO}_3^- + \text{CO}_2 \rightarrow *\text{NO}_2 + *\text{COOH} \rightarrow *\text{NO}_2 + *CO \rightarrow *\text{CONO}_2 \rightarrow *\text{CONOOH} \rightarrow *\text{CONO} \rightarrow *\text{CONHO} \rightarrow *\text{CONHOH} \rightarrow *\text{CONH} \rightarrow *\text{CONH}_2 \rightarrow *\text{CONO}_2\text{NH}_2 \rightarrow *\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 。在整个反应过程中, CO_2RR 步骤比较缓慢并且存在析氢(HER)副反应。为此, ZHANG 等^[36] 将富含氧空位的 CeO_2 与 FeNC 制备了 FeNC-Ce 电催化剂。Ce 物种的引入增强了 CO_2RR 并减少了副

产物 H_2 的产生, 从而表现出极高的尿素产率 ($20\ 969.2\ \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$) 和法拉第效率(89.3%)。

然而, 也有研究认为将 * CO_2 先氢化成 * COOH 再氢化成 *CO 的步骤具有较大的能垒, 并且将 * CO_2 直接与 * NO_2 偶联形成 * CO_2NO_2 的过程在热力学上更有优势。LYU 等^[37] 通过 DFT 计算证实了这一过程, * NO_2 直接与 * CO_2 发生第一次 C—N 偶联, 生成 * CO_2NO_2 中间体^[38]。LIU 等^[39] 通过原位傅里叶变换红外监测到 CoRuN_6 催化剂上的这种 C—N 偶联, 在 $2\ 300\text{ cm}^{-1}$ 处的振动归因于 CO_2 的成功吸附, 在 $1\ 425\text{ cm}^{-1}$ 的振动归因于 * OCO , 这表明存在 * CO_2NO_2 中间体的生成。紧接着, * CO_2NO_2 经过一系列质子化过程被还原为 * CONH_2 (* $\text{CO}_2\text{NO}_2 \rightarrow *\text{CO}_2\text{NOOH} \rightarrow *\text{CO}_2\text{NO} \rightarrow *\text{CO}_2\text{NHO} \rightarrow *\text{CO}_2\text{NHOH} \rightarrow *\text{CO}_2\text{NH} \rightarrow *\text{CO}_2\text{NH}_2 \rightarrow *\text{COOHNH}_2 \rightarrow *\text{CONH}_2$)。LUO 等^[40] 观察到在 $1\ 699\text{ cm}^{-1}$ 处的红外波段归因于 COOHNH_2 二聚体的 C=O 键, 表明反应过程中存在 * COOHNH_2 中间体, LYU 等^[37] 观察到 * CO_2NH_2 中间体的生成

过程,随后,*CONH₂再与另一个*NO₂进行第二次C—N偶联生成*NO₂CONH₂,最后经过一系列质子化反应生成*NH₂CONH₂。该研究进一步结合多种表征手段,系统阐明了尿素合成的完整反应路径及关键中间体。利用同步辐射光源下的原位傅里叶变换红外光谱(SR-FTIR)监测到反应过程中关键中间体的振动信号:在1419 cm⁻¹处观测到的C—N伸缩振动,为*CO₂NO₂中间体的形成提供了直接证据;而1635 cm⁻¹和1307 cm⁻¹处的—NH₂弯曲与摇摆模式,以及1394 cm⁻¹处的红外吸收,共同指明了*CO₂NH₂中间体的生成。上述红外结果与DFT计算所得的自由能图高度吻合,不仅确认了*NO₂与*CO₂作为C—N偶联反应的前驱体,还揭示了偶联步骤的能量仅为0.35 eV,从理论上解释了反应高选择性的来源。综上所述,光谱分析、能谱表征与理论计算相互印证,共同证实了这条高效的尿素合成路径。

在整个尿素合成过程中,第一次C—N偶联^[40]和*CO₂NH₂中间体质子化为*COOHNH₂^[37]是速率决定步骤。为此,CHEN等^[41]使用DFT计算筛选出能够实现C—N偶联和*CO₂NH₂质子化最活跃的金属中心位点在Cu上,考虑了几种负载在Cu基上的贵金属。结果显示,第一个C—N偶联在Pd₁—Cu位点上最有利,而*CO₂NH₂的质子化在Rh₁—Cu位点具有最低的能量。因此开发了一种双原子合金催化剂(CuPd₁Rh₁-DAA),在流动池系统中表现出优异的尿素合成性能,法拉第效率高达72.1%,尿素产率达到53.2 mmol·h⁻¹·g_{cat}⁻¹,显著优于其他报道的电催化硝酸盐产尿素的催化剂。CHEN等^[42]设计了一种非晶态氧化铋锡纳米片,在-0.4 V vs. RHE电压下,该催化剂实现了高效的尿素合成:法拉第效率达78.36%,氮选择性为90.41%,碳选择性为95.39%。这一优异性能得益于反应路径的优化,通过*NO₂的最高占据分子轨道(HOMO)与*CO₂的最低未占分子轨道(LUMO)之间的对称匹配,促进了C—N键的高效偶联,该路径比基于*CO的路径更具优势。

2.2.2 *NO路径

该路径认为第一次C—N偶联发生在*NO和*CO之间,其中*NO来自*NO₂的还原(*NO₂→*NO₂H→*NO)^[43]。CHEN等^[44]通过使用SR-FTIR跟踪了反应中间体在N掺杂碳电催化剂上的键结构的演变。结果表明,在1870、2157和2032 cm⁻¹处的红外谱带分别代表了N=O、C=O和*OCNO

分子的伸缩振动,证实了*NO和*CO分子的生成和第一次C—N偶联过程的存在。随后*CONO中间体逐渐被还原为*CONH₂(*CONO→*CONOH→*CONHOH→*CONH→*CONH₂),接着*CONH₂再与另一个*NO进行第二次C—N偶联生成*NOCONH₂。最后,*NOCONH₂通过一系列氢化反应被还原为NH₂CONH₂(*NOCONH₂→*NOHCONH₂→*NHOHCONH₂→*NHCONH₂→*NH₂CONH₂)。YIN等^[45]通过构建Fe^{II}-Fe^{III}OOH@BiVO₄异质结构的催化剂用于CO₂和NO₃⁻的电催化,通过原位傅里叶变换红外光谱证实反应过程中生成了*CO和*NO中间体,在3421~3506 cm⁻¹处的峰值可以归因于N—H₂键的拉伸,表明了尿素的成功合成。SONG等^[46]设计了一种异质结构Cu-Bi双金属催化剂,为了探索C—N耦合模式,进行了原位微分电化学质谱试验,结果表明,反应中有*CONO生成,无*NO₂—CO、*NO—COOH和*NO₂—COOH生成,证实了C—N偶联是通过*CO和*NO进行的。在-0.6 V vs. RHE电压下,尿素产率高达2180.3 μg·h⁻¹·mg_{cat}⁻¹,法拉第效率为23.5%。

为进一步证实反应过程中的关键中间体和反应机理,WEI等^[47]采用和频振动光谱(SFG-VS)与电化学原位光谱联用技术证实了富氧空位的Vo-CeO₂-750在约1888 cm⁻¹和2120 cm⁻¹处出现明显特征峰,分别归属于*NO和*CONO中间体的形成,随着施加的负电位升高,*CONO的(和频产生信号)SFG强度逐渐增强,在-1.6 V时达到最大值后下降。*CONO物种的演变过程证实了氧空位通过稳定*NO中间体,促进了*CONO的形成。为了进一步验证该反应机理的可行性,进行了DFT计算,证明了4种含N中间体的C—N偶联反应势垒均低于相应的加氢反应,并且偶联过程均为热力学自发,表明富氧的CeO₂对C—N偶联具有热力学和动力学双重优势。

DAI等^[48]在Cu/Cu₂O微颗粒异质界面上进行CO₂和NO₃⁻共还原,得到了一种*CO和*NOH中间体(*NO→*NOH)合成尿素的低能耗新路径。研究人员利用同步辐射-傅里叶变换红外光谱和原位拉曼光谱,揭示了C—N化学键的形成和中间产物的动态变化,DFT计算表明中间体*NOH和*CO在异质界面上进行偶联形成*NOHCO,逐步氢化后形成*CONH₂,再与*NO进行第二次偶联氢化后最终合成尿素。与纯Cu或

纯 Cu₂O 相比, Cu/Cu₂O 异质界面处的电子转移不仅产生了更多的热中性键自由能(ΔG_{H^*}), 而且形成了独特的 C—N 活性位点。在 -0.3 V vs. RHE 电压下, 所得尿素产率为 632.1 $\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$, 法拉第效率为 42.3%。

2.2.3 *NH₂ 路径

该路径认为反应的关键中间体为*NH₂, 与*CO₂还原产生的*CO 进行第一次 C—N 偶联生成*CONH₂, 随后再进行一次 C—N 偶联形成尿素*CO(NH₂)₂。MENG 等^[49] 使用在线差分电化学质谱检测到了*NH₂ 中间体的存在, 并且通过密度泛函理论计算揭示了*NH₂ 的形成过程 (*NO₃⁻→*HNO₃→*NO₂→*NO₂H→*NO→*NHO→*NHOH→*NH→*NH₂), 发现在 Cu@Zn 纳米线作为电催化剂的尿素合成过程中, 只有*NO₃⁻→*HNO₃ 和*CO₂→*COOH 为非自发步骤, 其余均为放热过程, 并且*NO₃⁻→*HNO₃ 为速率限制步骤。GENG 等^[50] 使用多表征技术联用证实了*NH₂ 和*CO 中间体的存在和 C—N 键的生成。首先, 原位傅里叶变换红外光谱监测到 C=O 伸缩振动(1 665 cm^{-1})、C—N 伸缩振动(1 455 cm^{-1} 与 1 415 cm^{-1})以及—NH₂ 的弯曲与摇摆振动(1 637 cm^{-1} 与 1 172 cm^{-1})等特征峰, 这些信号共同证实了含羰基与氨基中间体的存在, 以及 C—N 偶联步骤的发生, 为反应路径提供了直接证据。此外, 原位拉曼光谱在 1 000 cm^{-1} 附近观测到的 C—N 键伸缩振动峰, 与 FTIR 结果相互印证, 进一步强化了这一结论。最后, DFT 计算从原子与电子层面为上述实验结论提供了微观解释和能量学依据。计算表明, Fe(a)@C 位点对*NO₃⁻吸附更强, 并更利于其还原生成关键中间体*NH₂; 而 Fe₃O₄ 位点则在*CO₂还原至*CO 的路径上能垒更低, *NH₂ 从 Fe(a)@C 位点迁移至 Fe₃O₄ 位点与*CO 结合生成*CONH₂, 是整个反应的决速步骤(能垒约 0.79 eV), 且该过程为放热反应, 热力学上自发。

与*NO₂ 路径相似, 有研究者认为吸附态的*CO₂更倾向于直接与*NH₂偶联, 而不是在催化剂上被还原为*CO。MAO 等^[51] 在富含氧空位的 In³⁺掺杂的 TiO₂(Vo-In-TiO₂)电催化剂上验证了这一过程, 使用原位红外光谱在 1 296、1 375 和 1 446 cm^{-1} 处检测到的峰可归因于—NH₂ 基团的摇摆振动、*OCO 和 C—N 键的伸缩振动, 表明*NH₂ 和*CO₂ 确实是尿素形成的关键中间体^[52]。理论计算表明, *CO₂+*NH₂→*CO₂NH₂ 过程的活

化能垒为 0.31 eV, 然而将*CO₂还原为*CO 的 2 个步骤(*CO₂→*COOH→*CO)的能垒分别为 0.37 eV 和 0.44 eV, 均大于 0.31 eV, 这表明 VO-In-TiO₂ 表面的*CO₂更倾向于与*NH₂直接偶联而不是还原为*CO, 与实验结果一致。

2.2.4 *NH 路径

该路径认为反应的关键中间体为*NH, 与*CO₂还原产生的*CO 进行第一次 C—N 偶联生成*CONH, 随后*CONH 再与*NO 进行第二次 C—N 偶联生成*NHCONO, 接着经过一系列的氢化步骤最终合成尿素。ZHANG 等^[53] 设计了一种双原子电催化剂(Fe-Ni), 通过 SR-FTIR 在 1 978 cm^{-1} 和 2 170 cm^{-1} 处观察到红外谱带, 分别对应 N=O 和 C=O 的伸缩振动, 在 1 694 cm^{-1} 附近检测到的红外谱带归因于*CONH 物种的生成。CHEN 等^[54] 通过密度泛函理论计算证明了这一过程的优异性, *NH+*CO 到*NHCO 的反应自由能约为 -4.9 eV, 优于*NH₂+*CO 到*NHCO 的反应自由能(-4.5 eV), 因此中间体*NH 比*NH₂ 更易与*CO 偶联。这条路径完整的反应过程可表示为 *NO₃⁻→*NO₃H→*NO₂→*NO₂H→*NO→*NOH→*NHOH→*NH→*NH+*CO→*NHCO→*NHCO+*NO→*NHCONO→*NHCONOH→*NHCO→*NHCON*→*NHCONH→*NHCONH₂→*NH₂CONH₂^[55]。

在电催化 CO₂ 与 NO₃⁻合成尿素的 4 种主要途径中, 目前实验表明最有利的是*NH₃⁻还原生成的*NH₂ 中间体与*CO₂ 的还原中间体*CO 进行偶联的路径。该路径具有显著优势: 首先, *NH₂ 作为反应的关键中间体与*CO 的偶联(*NH₂+*CO→*CONH₂)是热力学可行的放热步骤, 且*NH₂ 在多数催化剂上稳定性较高。例如, CAO 等^[56] 设计了一种 Cu 掺杂的富氧空位 TiO₂ 催化剂, DFT 计算表明, *NH₂ 在双 Ti³⁺位点的吸附能适中, 既能避免过度加氢, 又促进了与*CO 的偶联。FENG 等^[57] 设计了 Te 掺杂的 Pd 纳米晶体(Te-PdNCs)催化剂, 实验表明 Te 的掺杂降低了催化剂表面上*CO 的结合能, 抑制了 NORR 反应中的 NRR 竞争, 降低了*CO 与*NH₂偶联反应形成 C—N 键的表面能, 在 -1.1 V vs. RHE 电压下, Te-PdNCs 的尿素法拉第效率达到 12.2%, 氮原子选择性达到 88.7%。LIU 等^[58] 设计了一种氟掺杂碳纳米管(F-CNT)催化剂, F 掺杂形成的“C-F₂”位点优先稳定*NH₂ 中间体, 抑制了*NH₂ 过度还原为*NH₃(副

产物 FE<15%），同时促进^{*}CO 生成。在−0.65 V vs. RHE 电压下实现了 $6.36 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 的尿素产率和 18.0% 的法拉第效率。ZHAO 等^[59] 设计了一种在红磷上具有 2 个兼容的单原子活性位点的催化剂(RP-AuCu)，实验和理论预测结果证实，红磷上的 Au 活性中心促进了 CO_2 与红磷之间的电子转移，从而调节 CO_2 活化中间体产生亲电性^{*}COOH。此外，红磷上 Cu 的活性中心可以增强^{*}COOH 对^{*}NH₂ 的亲电性攻击，从而促进选择性形成 C—N 键。结果表明，RP-AuCu 在−0.6 V vs. RHE 电压下的尿素产量为 $22.9 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ，法拉第效率为 88.5%。相比之下，^{*}NO₂ 路径受限于高能垒偶联步骤，^{*}NO 路径易产生不稳定中间体，而^{*}NH 路径缺乏充分的实验验证。因此，基于现有研究数据，^{*}NH₂ 路径因其热力学优势、高选择性和优异的催化性能，被认为是当前最优的尿素合成路径。

尽管实现高活性和高选择性在电催化合成尿素方面已取得显著进展，但催化剂的长期稳定性仍是其迈向实际应用的核心挑战。现有研究表明，通过优化催化剂的构型，如构建单原子合金（如 RuBi₁^[60]）、原子桥接界面（如 Pd₁-Cu/Cu₂O^[61]）、电荷极化双位点（如 Cu@Fe-N-C^[62]）以及核壳结构（如 CuAu@Cu₂O^[63]），已能初步实现 100~200 h 的连续稳定运行。这些体系通过反应后的一系列表征（如 AC-HAADF-STEM、XPS、XAS 等）证实，其活性位点在长期测试后仍能保持原子级分散与结构完整性，从实验上排除了严重的活性位点团聚或本体结构腐蚀的主要失活机制，为实际应用的可行性提供了初步的实验支撑。然而，该领域在稳定性研究的深度和系统性上仍存在明显不足：首先，大多数研究对稳定性的描述停留在定性层面，缺乏统一、定量的活性衰减率；其次，对失活机理的探究仍停留在浅层，现有工作多集中于“证明

结构稳定”，而对于在实际反应环境中可能发生的、渐进式的失活路径，如关键中间体的强吸附导致的中毒、活性金属组分的微量浸出、碳载体的氧化腐蚀或在高过电位下活性位点价态的动态变化等，缺乏系统性的原位监测与深入剖析。除此之外，对于工业催化过程至关重要的催化剂再生策略研究，鲜有文献报道有效的再生方法及其对活性位点结构和组成的恢复效果。综上所述，未来该领域的研究应在追求更长运行时间的同时，致力于建立标准化的稳定性评估策略，利用先进的原位技术动态追踪失活过程，为电催化产尿素的最终产业化铺平道路。

3 NO 为氮源

3.1 NO 作为氮源的特点

选择 NO 作为电催化碳氮偶联合成尿素的氮源，优势在于 NO 的 N≡O 键能 ($631 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 远低于 N_2 的 N≡N 键 ($941 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，更易活化且无需强解离^[64]；其还原电位与 CO_2 还原匹配，可协同共活化，直接偶联生成 C—N 键，避免多步质子转移；同时，NO 作为工业废气污染物，利用其作为氮源可实现“变废为宝”，兼具环境与经济效益^[65]。此外，NO 在过渡金属催化剂（如 Cu、Fe）上易吸附活化，反应路径更易导向尿素，相比 N_2 、 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 等氮源，具有更低能耗、更高选择性和绿色可持续性优势。

3.2 NO + CO_2 的反应机理

CO_2 首先经质子-电子转移逐步还原为关键中间体^{*}COOH 和^{*}CO，同时 NO 通过 N 交替机制 ($^*\text{NO} \rightarrow ^*\text{NHO} \rightarrow ^*\text{NHOH} \rightarrow ^*\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow ^*\text{NH}_2$) 被还原为^{*}NH₂。尿素形成的关键在于^{*}CO 与^{*}NH₂ 在催化剂上的逐步偶联（图 3）：首步生成关键中间体^{*}CONH₂，随后与第二个^{*}NH₂ 结合形成^{*}NH₂CONH₂，最终脱附得到尿素。

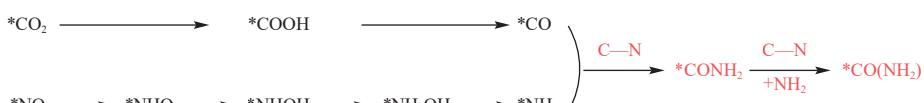


图 3 CO_2 和 NO 偶联合成尿素的反应路径

Fig. 3 Reaction pathway for urea synthesis via the electrocoupling of CO_2 and NO

与 N_2 、 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 相比，NO 作为氮源在文献中的研究相对较少。HUANG 等^[66] 研发了一种锌纳米线(ZnNBs)作为催化剂，在 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下得到 $15.13 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 的尿素产率和 11.26% 的法拉第效率。通过 DFT 计算证实了上述反应路径。SHI 等^[67] 设计了富含 NO_x 、 SO_2 和

密度下得到 $15.13 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 的尿素产率和 11.26% 的法拉第效率。通过 DFT 计算证实了上述反应路径。SHI 等^[67] 设计了富含 NO_x 、 SO_2 和

CO_2 的模拟烟气合成尿素的途径, 利用含二氧化碳的烟道气合成甲酸(HCOOH), 然后 $^*\text{HCOOH}$ 和 $^*\text{NO}$ 在 Ag-Cu 纳米颗粒电催化剂上电化学偶联成尿素。结果表明, 平均尿素产率可达到 $8\ 098.5\ \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$, 法拉第效率达 55.45%。除了这 2 项实验工作外, WAN 等^[68] 还进行了一项理论研究, 通过 DFT 计算研究了 NO 和 CO_2 在各种金属上的共还原, 发现 Cu 在理论上是一种较优异的催化剂, 因其独特的电子结构能够同时吸附 $^*\text{NO}$ 和 $^*\text{CO}$ 中间体而不强吸附 $^*\text{H}$, 从而有效抑制析氢副反应。同时提供了 2 种 C—N 偶联反应可能途径: (1) $^*\text{CO}$ 与 $^*\text{N}$ 直接偶联; (2) $^*\text{CONH}$ 与 $^*\text{N}$ 偶联, 其中 N 源自 $^*\text{NO}$ 的逐步加氢还原 ($^*\text{NO}\rightarrow^*\text{NHO}\rightarrow^*\text{NOH}\rightarrow^*\text{N}$)。热力学分析表明, $^*\text{CO}$ 与 $^*\text{N}$ 的偶联反应能 ($-2.23\ \text{eV}$) 显著低于 $^*\text{N}$ 加氢生成 $^*\text{NH}_3$ 的反应能 ($-1.53\ \text{eV}$), 为 C—N 键形成提供了更强的驱动力, 这项研究有助于更深刻地理解 NO 作为氮源的潜力。

与 N_2 、 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 相比, 文献中对 NO 作为氮源合成尿素的研究有限, 这可能是因为 NO 的毒性需要增加安全措施和实验室设备。尽管 NO 作为氮源在热力学和动力学上具有显著优势, 但其在实际应用过程中仍面临挑战。除其本身毒性所需的安全措施外, NO 在水溶液反应体系中的化学不稳定性也对尿素的合成造成影响。溶解氧会与 NO 发生均相氧化反应 ($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$), 此过程不仅消耗了反应物 NO, 其产物 NO_2 及后续衍生物(如 $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$)更会竞争催化剂活性位点, 并引入复杂的副反应路径, 严重干扰了目标还原中间体(如 $^*\text{NHO}$ 、 $^*\text{NH}_2$)的生成, 导致尿素合成选择性下降。针对此问题, 初步可行的抑制策略包括构建严格的厌氧反应体系和采用气体扩散电极。前者是在反应开始前, 向阴极电解液中持续通入惰性气体(如 Ar)30 min 以彻底去除溶解氧, 通入 NO 之前先在 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中鼓泡净化以去除 NO_2 和 N_2O 等杂质^[69]; 通过反应器的设计, 使 NO 以气相形式直接传输至催化剂表面的三相反应界面, 可从根本上避免其在液相中的氧化, 并显著提升传质效率^[70]。然而该氧化过程对 NO 还原中间体的影响机制尚缺少研究, 未来的研究需结合先进的原位表征与理论计算, 深入揭示 NO 氧化干扰的具体机制, 推动 NO 为氮源的尿素电合成走向实际应用。此外, 等离子体/光子驱动的 $\text{N}_2\rightarrow\text{NO}$ 和电催化尿素合成的耦合将进一步减

少原料投入^[71]。因此, 该方法具有广阔的应用前景。

4 结 论

本文概述了 CO_2 和不同氮源(N_2 、 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 和 NO)电催化合成尿素的反应机理研究进展。通过详细分析不同氮源的特点及其对应的反应路径, 揭示了电催化 C—N 偶联成尿素的复杂性和多样性。 N_2 是廉价、稳定且无污染的氮源, 但用于合成尿素因其 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键的高惰性使得反应需要高效催化剂来实现 C—N 偶联。目前氢化前偶联路径(如 NCON 路径)在热力学和中间体稳定性方面更具优势, 便于通过催化剂的设计优化反应选择性; $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 因其较低的 $\text{N}=\text{O}$ 键能和较高的水溶性展现出更优的反应活性, 其中 $^*\text{NH}_2$ 路径因其热力学优势和高选择性被认为是最优路径; NO 虽然研究较少, 但其原电位与 CO_2 还原匹配也显示出在未来研究中的潜在重要性。

尽管如此, 电催化 C—N 偶联成尿素的研究仍面临诸多挑战, 如反应机理的复杂性、催化剂性能的优化等问题。基于现有研究成果, 未来电催化 CO_2 与含 N 物质合成尿素的研究方向将聚焦于以下几个关键领域。首先, 催化剂的设计与优化仍是核心, 特别是开发具有更高活性、选择性和稳定性的新型催化剂, 例如通过原子级调控催化剂的电子结构和表面配位环境, 以降低反应能垒。其次, 借助原位表征技术和理论计算方法深入探究反应机理, 进一步明确关键中间体的生成和转化过程, 从而为催化剂设计提供更精准的理论支持。此外, 多方向交叉研究将为该领域带来新的突破, 例如结合光催化、热催化等多学科的优势, 探索新的反应体系和工艺。这些研究方向将共同推动电催化合成尿素技术向更高效、更绿色的方向发展。

参考文献 (References) :

- [1] LI Gang, XIAO Wenbo, YANG Tenglun, et al. Optimization and process effect for microalgae carbon dioxide fixation technology applications based on carbon capture: A comprehensive review[J]. C-journal Of Carbon Research, 2023, 9(1): 35.
- [2] GODIN J, LIU Weizao, REN Shan, et al. Advances in recovery and utilization of carbon dioxide: A brief review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105644.
- [3] LI Jinhao, REN Jing, LI Shaoquan, et al. Potential industrial applications of photo/electrocatalysis: Recent progress

- and future challenges[J]. *Green Energy & Environment*, 2024, 9(5): 859–876.
- [4] 魏静, 邓敏, 银登国, 等.“双碳”背景下钢铁行业CO₂捕集研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2025, 39(4) : 1–13.
WEI Jing, DENG Min, YIN Dengguo, et al. Research progress on CO₂ capture in the steel industry under the dual carbon background[J]. *Energy Environmental Protection*, 2025, 39(4): 1–13.
- [5] HEUBERGER C F, STAFFELL I, SHAH N, et al. Quantifying the value of CCS for the future electricity system[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(8) : 2497–2510.
- [6] BAENA MORENO F M, VEGA F, PASTOR PÉREZ L, et al. Novel process for carbon capture and utilization and saline wastes valorization[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 73: 103071.
- [7] DANG Hongtao, GUAN Bin, CHEN Junyan, et al. Research on carbon dioxide capture materials used for carbon dioxide capture, utilization, and storage technology: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(23): 33259–33302.
- [8] 徐文青, 符乐, 杨阳, 等. 高炉煤气循环耦合碳捕集低碳冶炼技术研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(3) : 175–184.
XU Wenqing, FU Le, YANG Yang, et al. Research progress in low carbon smelting technology of blast furnace gas cycle coupling carbon capture[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(3): 175–184.
- [9] FU Lipei, REN Zhangkun, SI Wenzhe, et al. Research progress on CO₂ capture and utilization technology[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 66: 102260.
- [10] 张泽凯, 章鼎, 刘华彦, 等. 光热催化CO₂还原过程的研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2021, 35(6): 1–9.
ZHANG Zekai, ZHANG Ding, LIU Huayan, et al. Progress in photothermal catalysis of CO₂ reduction[J]. *Energy Environmental Protection*, 2021, 35(6): 1–9.
- [11] MASOUMI Z, TAYEBI M, TAYEBI M, et al. Electrocatalytic reactions for converting CO₂ to value-added products: Recent progress and emerging trends[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(12): 9952.
- [12] 袁博, 左小萌, 王誉佳, 等. 二氧化锰晶相对低温微波催化矿化甲苯的影响研究 [J]. *能源环境保护*, 2025, 39(4): 104–114.
YUAN Bo, ZUO Xiaomeng, WANG Yujia, et al. Study on the influence of MnO₂ crystal phases on low-temperature microwave catalytic mineralization of toluene[J]. *Energy Environmental Protection*, 2025, 39(4): 104–114.
- [13] AL HAMED K H M, DINCIER I. A comparative review of potential ammonia-based carbon capture systems[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 287: 112357.
- [14] 马昭, 梁雪晴, 王仁政, 等. 烟气脱汞吸附剂研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2025, 39(5): 57–68.
MA Zhao, LIANG Xueqing, WANG Renzheng, et al. Research progress on adsorbents for mercury removal from flue gas[J]. *Energy Environmental Protection*, 2025, 39(5): 57–68.
- [15] 陈红梅, 杨泽群, 陈搏实, 等. CO₂与NO₂⁻/NO₃⁻电催化合成尿素研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(3) : 88–97.
CHEN Hongmei, YANG Zequn, CHEN Boshi, et al. Progress of urea electrocatalytic synthesis based on CO₂ and nitrite/nitrate[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(3): 88–97.
- [16] WANG Jinrui, YAO Zhibo, HAO Leiduan, et al. Electrocatalytic coupling of CO₂ and N₂ for urea synthesis[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2022, 37: 100648.
- [17] CHENG Tao, XIAO Hai, GODDARD W A III. Reaction mechanisms for the electrochemical reduction of CO₂ to CO and formate on the Cu(100) surface at 298 K from quantum mechanics free energy calculations with explicit water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(42): 13802–13805.
- [18] CHEN Chen, ZHU Xiaorong, WEN Xiaojuan, et al. Coupling N₂ and CO₂ in H₂O to synthesize urea under ambient conditions[J]. *Nature Chemistry*, 2020, 12(8) : 717–724.
- [19] QIN Jiangzhou, LIU Nengsheng, CHEN Liuzhou, et al. Selective electrochemical urea synthesis from nitrate and CO₂ using in situ Ru anchoring onto a three-dimensional copper electrode[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(48): 15869–15875.
- [20] PAUL S, SARKAR S, ADALDER A, et al. Dual metal site-mediated efficient C—N coupling toward electrochemical urea synthesis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(25): 13249–13254.
- [21] ZHU Changyan, WEN Chaoxia, WANG Miao, et al. Non-metal boron atoms on a CuB₁₂ monolayer as efficient catalytic sites for urea production[J]. *Chemical Science*, 2022, 13(5): 1342–1354.
- [22] LIU Junxian, SMITH S C, GU Yuantong, et al. C—N coupling enabled by N—N bond breaking for electrochemical urea production[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(47): 2305894.
- [23] XIAO Yi, SHEN Chen, XIONG Zhengwei, et al. A strategy to address the challenge of electrochemical CO₂ and N₂ coupling to synthesis urea on two-dimensional metal borides (MBenes) by computational screening[J]. *Materials Today Physics*, 2022, 26: 100726.
- [24] YUAN Menglei, CHEN Junwu, BAI Yiling, et al. Electrochemical C—N coupling with perovskite hybrids toward efficient urea synthesis[J]. *Chemical Science*, 2021, 12(17): 6048–6058.

- [25] YANG Yufei, PENG Jiahe, SHI Zuhao, et al. Unveiling the key intermediates in electrocatalytic synthesis of urea with CO₂ and N₂ coupling reactions on double transition-metal MXenes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(12): 6428–6439.
- [26] MA Lingjia, YUAN Jiongliang, LIU Zhaotao, et al. Mesoporous electrocatalysts with p-n heterojunctions for efficient electroreduction of CO₂ and N₂ to urea[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(20): 26015–26024.
- [27] YU Yaodong, LYU Zheng, LIU Ziye, et al. Activation of Ga liquid catalyst with continuously exposed active sites for electrocatalytic C—N coupling[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(18): e202402236.
- [28] ZHU Changyan, GENG Yun, YAO Xiaohui, et al. Fascinating electrocatalysts with dispersed di-metals in MN₃-M'N₄ moiety as two active sites separately for N₂ and CO₂ reduction reactions and jointly for C=N coupling and urea production[J]. *Small Methods*, 2023, 7(3): 2201331.
- [29] TAO Zixu, ROONEY C L, LIANG Yongye, et al. Accessing organonitrogen compounds via C—N coupling in electrocatalytic CO₂ reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(47): 19630–19642.
- [30] JIA Hongpeng, QUADRELLI E A. Mechanistic aspects of dinitrogen cleavage and hydrogenation to produce ammonia in catalysis and organometallic chemistry: Relevance of metal hydride bonds and dihydrogen[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(2): 547–564.
- [31] 胡馨, 王春荣, 李海燕. Ti/SnO₂-Sb-Yb 电极电催化氧化吡啶废水的研究 [J]. 能源环境保护, 2022, 36(2): 37–44.
HU Xin, WANG Chunrong, LI Haiyan. Study on Ti/SnO₂-Sb-Yb electrode electrocatalytic oxidation of pyridine wastewater[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(2) : 37–44.
- [32] ZHAO Qinglan, LU Xinxin, WANG Yinuo, et al. Sustainable and high-rate electrosynthesis of nitrogen fertilizer[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(33) : e202307123.
- [33] DONG W J, MENZEL J P, YE Zhengwei, et al. Photoelectrochemical urea synthesis from nitrate and carbon dioxide on GaN nanowires[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(4) : 2588–2596.
- [34] ZHAO Yilong, DING Yunxuan, LI Wenlong, et al. Efficient urea electrosynthesis from carbon dioxide and nitrate via alternating Cu-W bimetallic C—N coupling sites[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 4491.
- [35] CHANG Xiaoxia, VIJAY S, ZHAO Yaran, et al. Understanding the complementarities of surface-enhanced infrared and Raman spectroscopies in CO adsorption and electrochemical reduction[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 2656.
- [36] ZHANG Yalan, HU Jie, ZHOU Huike, et al. Boosting electrochemical urea synthesis via cooperative electroreduc-tion through the parallel reduction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(28): 2423568.
- [37] LYU 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.
- [38] ZHANG Shengbo, GENG Jing, ZHAO Zhong, et al. High-efficiency electrosynthesis of urea over bacterial cellulose regulated Pd–Cu bimetallic catalyst[J]. *EES Catalysis*, 2023, 1(1): 45–53.
- [39] LIU Chongchong, TONG Haili, WANG Peifang, et al. The asymmetric orbital hybridization in single-atom-dimers for urea synthesis by optimizing the C—N coupling reaction pathway[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 336: 122917.
- [40] LUO Yuting, XIE Ke, OU Pengfei, et al. Selective electrochemical synthesis of urea from nitrate and CO₂ via relay catalysis on hybrid catalysts[J]. *Nature Catalysis*, 2023, 6(10): 939–948.
- [41] CHEN Kai, MA Danyang, ZHANG Ying, et al. Urea electrosynthesis from nitrate and CO₂ on diatomic alloys[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(30): 2402160.
- [42] CHEN Xiangyu, LYU Shuning, GU Hongfei, et al. Amorphous bismuth–tin oxide nanosheets with optimized C—N coupling for efficient urea synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(19): 13527–13535.
- [43] XIE Bingxing, WANG Liguang, LI Haifeng, et al. An interface-reinforced rhombohedral Prussian blue analogue in semi-solid state electrolyte for sodium-ion battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 99–107.
- [44] CHEN Chen, LI Shuang, ZHU Xiaorong, et al. Balancing sub-reaction activity to boost electrocatalytic urea synthesis using a metal-free electrocatalyst[J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(10): e345.
- [45] YIN Huaqing, SUN Zuoshu, ZHAO Qiuping, et al. Electrochemical urea synthesis by co-reduction of CO₂ and nitrate with Fe^{II}-Fe^{III}OOH@BiVO₄ heterostructures[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 84: 385–393.
- [46] SONG Xinning, MA Xiaodong, CHEN Tianhui, et al. Urea synthesis via coelectrolysis of CO₂ and nitrate over heterostructured Cu-Bi catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(37): 25813–25823.
- [47] WEI Xiaoxiao, WEN Xiaojian, LIU Yingying, et al. Oxygen vacancy-mediated selective C—N coupling toward electrocatalytic urea synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(26): 11530–11535.
- [48] DAI Zechuan, CHEN Yanxu, ZHANG Huaikun, et al. Surface engineering on bulk Cu₂O for efficient electrosynthesis of urea[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 3271.
- [49] 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.

- [50] 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*, 2023, 62(6): e202210958.
- [51] MAO Yini, REN Fei, GOU Qiao, et al. Enhanced performance of oxygen vacancy-rich In-TiO₂ materials for electrocatalytic urea synthesis via a relay catalysis strategy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 150052.
- [52] MUKHERJEE J, PAUL S, ADALDER A, et al. Understanding the site-selective electrocatalytic co-reduction mechanism for green urea synthesis using copper phthalocyanine nanotubes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(31): 2200882.
- [53] 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: 5337.
- [54] CHEN Ying, LIU Yuan, HU Shujie, et al. Exploration of a novel electrochemical C—N coupling process: Urea synthesis from direct air carbon capture with nitrate wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 913: 169722.
- [55] HOU Tong, WEI Tianran, WU Yeyu, et al. FeCu bimetallic clusters for efficient urea production via coupling reduction of carbon dioxide and nitrate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 674: 834–840.
- [56] 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: 109–114.
- [57] FENG Yonggang, YANG Hao, ZHANG Ying, et al. T-doped Pd nanocrystal for electrochemical urea production by efficiently coupling carbon dioxide reduction with nitrite reduction[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(11): 8282–8289.
- [58] LIU Xiaowen, KUMAR P V, CHEN Qing, et al. Carbon nanotubes with fluorine-rich surface as metal-free electrocatalyst for effective synthesis of urea from nitrate and CO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 316: 121618.
- [59] ZHAO Chao, UNIVERSITY X J, JIN Yu, et al. Tailoring activation intermediates of CO₂ initiates C—N coupling for highly selective urea electrosynthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(10): 8871–8880.
- [60] SHANG Shiyao, UNIVERSITY L J, DUAN Wangchun, et al. Boosted nitrate and CO₂ reduction for urea electrosynthesis on p-block Bi dispersed Ru alloys[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13(7): 2906–2912.
- [61] WANG Yan, XIA Shuai, CHEN Kui, et al. Balancing intermediates formation on atomically Pd-bridged Cu/Cu₂O interfaces for kinetics-matching electrocatalytic C—N coupling reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(22): e202503011.
- [62] FENG Zhihao, ZHANG Luhua, GUO Yabo, et al. Charge polarization boosting electrochemical urea synthesis by co-reduction of CO₂ and nitrite in dilute concentrations with a unity carbon selectivity[J]. *Angewandte Chemie*, 2025, 137(15): e202500262.
- [63] JI Xiang, YU Yaodong, GUAN Yujia, et al. Porous core-shell CuAu@Cu₂O catalyst for acidic C—N coupling toward urea electrosynthesis from CO₂ and nitrate[J]. *Green Chemistry*, 2025, 27(42): 13323–13330.
- [64] MIAO Ruping, CHEN Dawei, GUO Zhiyan, et al. Recent advances in electrocatalytic upgrading of nitric oxide and beyond[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 344: 123662.
- [65] JOUNY M, LYU Jingjing, CHENG Tao, et al. Formation of carbon-nitrogen bonds in carbon monoxide electrolysis[J]. *Nature Chemistry*, 2019, 11(9): 846–851.
- [66] HUANG Yanmei, YANG Rong, WANG Changhong, et al. Direct electrosynthesis of urea from carbon dioxide and nitric oxide[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(1): 284–291.
- [67] SHI Zhuocheng, CHEN Jie, LI Kejian, et al. Flue gas to urea: A path of flue gas resourceful utilization through electrocatalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141933.
- [68] WAN Hao, WANG Xingli, TAN Lei, et al. Electrochemical synthesis of urea: Co-reduction of nitric oxide and carbon monoxide[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(3): 1926–1933.
- [69] ALQASEM B, SIKIRU S, ALI E M, et al. Effect of electromagnetic energy on net spin orientation of nanocatalyst for enhanced green urea synthesis[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(6): 16497–16512.
- [70] WANG Yan, XIA Shuai, ZHANG Jianfang, et al. Spatial management of CO diffusion on tandem electrode promotes NH₂ intermediate formation for efficient urea electrosynthesis[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(8): 3373–3380.
- [71] 陈振, 包浩琪, 万聰, 等. 低温等离子体氧化 NO 的研究 [J]. 能源环境保护, 2023, 37(4): 76–82.
- CHEN Zhen, BAO Haoqi, WAN Cong, et al. Investigation of NO oxidation by non-thermal plasma[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(4): 76–82.