DOI:10.11918/202504056

CO_2 与氮源电催化合成尿素的催化剂设计与优化研究进展

刘 洋[1],汪永鑫[1],孔秋雨[1],闫学亚[2],翟学东[2],赵庆良[1],丁 晶[1]

(1.哈尔滨工业大学 污泥安全处置与资源化技术国家工程研究中心,哈尔滨 150090;
2.鄂尔多斯市安信泰环保科技有限公司,内蒙古 鄂尔多斯 017000)

摘 要:尿素是农业生产中使用最广泛的肥料之一,然而,传统的工业尿素合成工艺需大量能源投入,造成环境污染和碳排放。随着"双碳"目标的持续推进和生态环境的制约,绿色可持续的电催化C—N偶联的尿素合成路线已成为近年来的研究热点。尽管已有大量针对C—N偶联催化剂设计合成、优化策略和反应机制的报道,但本领域仍缺乏基于核心优化策略对电催化合成尿素催化剂进行系统性归纳的框架。本文通过系统梳理电催化CO_2与不同氮源共还原的反应机制和典型反应装置,提出以"组分协同、缺陷调控、结构优化"等为核心的催化剂优化策略分类体系,深入讨论各类催化剂的设计思路及其改性方向。指出具有协同效应的多金属位点、多功能性的载体以及能够优化活性位点的特殊结构是提升催化性能的关键。总结并展望了该领域面临的核心挑战及未来发展方向,强调了推动工业废弃物资源化利用的重要性。该研究不仅为推动电催化合成尿素的应用提供新的理论视角和分析框架,并有望指导新一代高效催化剂的开发,加速电催化尿素合成技术的工业化进程。

关键词:电化学;催化剂;优化策略;二氧化碳;C—N偶联;尿素合成
中图分类号:X703 **文献标志码**:A **文章编号**:0367-6234(2026)10-0115-17

Research progress on design and optimization of catalysts for electrocatalytic urea synthesis from CO_2 and nitrogen sources

Liu Yang[1], Wang Yongxin[1], Kong Qiuyu[1], Yan Xueya[2], Zhai Xuedong[2], Zhao Qingliang[1], Ding Jing[1]

(1. National Engineering Research Center for Safe Disposal and Resource Recovery of Sludge, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Ordos Anxintai Environmental Science and Technology Co., Ltd., Ordos 017000, Inner Mongolia, China)

Abstract: Urea is one of the most widely used fertilizers in agricultural production. However, traditional industrial urea synthesis processes require massive energy inputs, causing environmental pollution and carbon emissions. With the continuous advancement of the goals of "carbon peaking and carbon neutrality" and constraints of the ecological environment, green and sustainable electrocatalytic C—N coupling routes for urea synthesis have become a research hotspot in recent years. Although there have been extensive reports on the design and synthesis, optimization strategies, and reaction mechanisms of C—N coupling catalysts, this field still lacks a systematic framework that systematically summarizes electrocatalytic urea synthesis catalysts based on core optimization strategies. By systematically reviewing the reaction mechanisms and typical reaction devices for the electrocatalytic co-reduction of CO_2 and different nitrogen sources, this paper proposed a classification system for catalyst optimization strategies centering on "component synergism, defect modulation, and structural optimization" and deeply discussed the design concepts and modification directions of various catalysts. It pointed out that multi-metal sites with synergistic effects, multifunctional carriers, and special structures capable of optimizing active sites are the keys to enhancing catalytic performance. This paper summarized and prospected the core challenges and future development directions in this field and emphasized the importance of promoting the resource utilization of industrial wastes. This research not only provides new theoretical perspectives and analytical frameworks for promoting the application of electrocatalytic urea synthesis but also is expected to guide the development of new-generation high-efficiency catalysts and accelerate the industrialization process of electrocatalytic urea synthesis technology.

Keywords: electrochemistry; catalyst; optimization strategy; carbon dioxide; C—N coupling; urea synthesis

收稿日期:2025-04-21;**录用日期**:2025-06-04;**网络首发日期**:2025-10-23
网络首发地址:https://link.cnki.net/urlid/23.1235.T.20251022.1707.006
基金项目:国家自然科学基金面上项目(52270068);污泥安全处置与资源化技术国家工程研究中心基金(Z2024A003);呼包鄂国家自主创新示范区建设科技支撑项目(2024XM07);鄂尔多斯市重点研发计划(YF20240038)
作者简介:刘 洋(2001—),男,硕士研究生;丁 晶(1987—),女,教授,博士生导师
通信作者:丁 晶,dingjinghit@163.com

全球监测数据显示,近年来,化石燃料的过度消耗导致大气中 CO_2 体积分数正以超过 2×10^{-6} 的速度逐年上升,引发严重的生态环境问题[1-3]。在“双碳”目标的背景下,实现 CO_2 捕集与利用以进行碳减排和资源化利用尤为重要[4-6]。此外,氮循环失衡问题也促使寻求更可持续的氮资源利用方式[7]。尿素作为重要化工产品,需求量正在持续扩张[8],但其传统工业生产依赖高能耗的 Bosch-Meiser 工艺(150 ~ 200 ℃,15 ~ 25 MPa)[9-10],约占全球能源消耗的 1%,年排放的 CO_2 超 200 t[11-12]。高能源投入和温室气体排放问题促使开发绿色清洁和可持续的合成技术。

在温和条件下,电催化共还原 CO_2 和氮源(NO_3^-、NO_2^-、N_2、NO)进行 C—N 偶联成为兼具碳减排与氮资源化的潜在绿色方案[13-15]。自 1995 年,Furuya 团队利用 Cu 负载的气体扩散电极(gas diffusion electrode, GDE)首次成功实现 CO_2 和 NO_3^-/NO_2^- 共还原合成尿素以来[16],学者们探索了 NO_3^-[17-22]、NO_2^-[23-25]、N_2[26-28]、NO[29-30]等不同氮源(图 1)。然而,该技术仍面临关键挑战:1)析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)、二氧化碳还原(CO_2 reduction reaction, CO_2RR)、氮还原(nitrogen reduction reaction, NRR)等竞争反应降低了 C—N 偶联目标产物的选择性;2)N ═ N 键的高键能(940.95 kJ/mol)导致 N_2 活化困难[31];3)涉及多步质子耦合电子转移(proton-coupled electron transfer, PCET)的复杂中间体演变过程因催化剂、电解池以及底物的不同而选择性表达,难以辨识关键中间体,导致完整的反应机制的阐述和分析尚不全面。

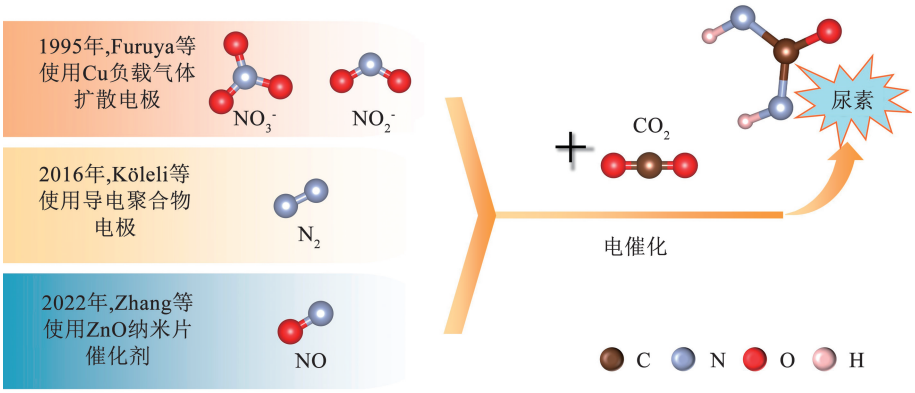


图 1 电催化 C—N 偶联合成尿素中氮源的发展历程

Fig. 1 Development history of nitrogen sources in electrocatalytic C—N coupling for urea synthesis

尽管电催化 C—N 偶联工艺的产率和法拉第效率(Faradaic efficiency, FE)远未达到规模化应用的程度,其仍是传统尿素合成工艺的重要替代方向[32-33]。现有综述虽已广泛覆盖了催化剂的设计和反应机制的某些方面[9,15,34-38],但缺乏一个从催化剂核心优化策略出发,对现有研究进行系统性归纳和理论提炼的统一视角,这在一定程度上限制了对催化剂设计规律的深入探讨。因此,本文提出以催化剂的关键优化策略(组分协同、缺陷调控、结构优化)为核心的分类体系,对电催化 C—N 偶联催化剂进行系统性的整理与剖析(核心内容如图 2 所示),为新一代高效、高选择性电催化剂的理性设计提供更具指导性的理论框架与实践思路,推进电催化尿素合成技术的工业化进程,特别是在实现大规模工业废弃物高值化、资源化利用这一关键应用领域,提供了关键的理论支撑与科学见解。

1 基于不同氮源的电催化 C—N 偶联机制

电催化 C—N 偶联的碳源一般使用 CO_2,而氮源十分广泛[44-46],如废水中大浓度范围的硝酸盐[47-48]、大气中丰富的 N_2[49]、工业生产过程产生的温室气体 NO[50]等。在电催化 C—N 偶联合成尿素过程中,尿素合成的关键起始步骤是碳源和氮源分子的活化,该过程涉及反应物的吸附和多步 PCET。由于碳源和氮源分子在催化剂表面的吸附形态、转移路线的差异性表达等因素,C—N 偶联的中间产物和反应路径也会随之变化(图 3)[38]。因此,深入了解 CO_2 和不同氮源 C—N 偶联的反应机制对定向合成高性能、高选择性的催化剂具有深远意义。

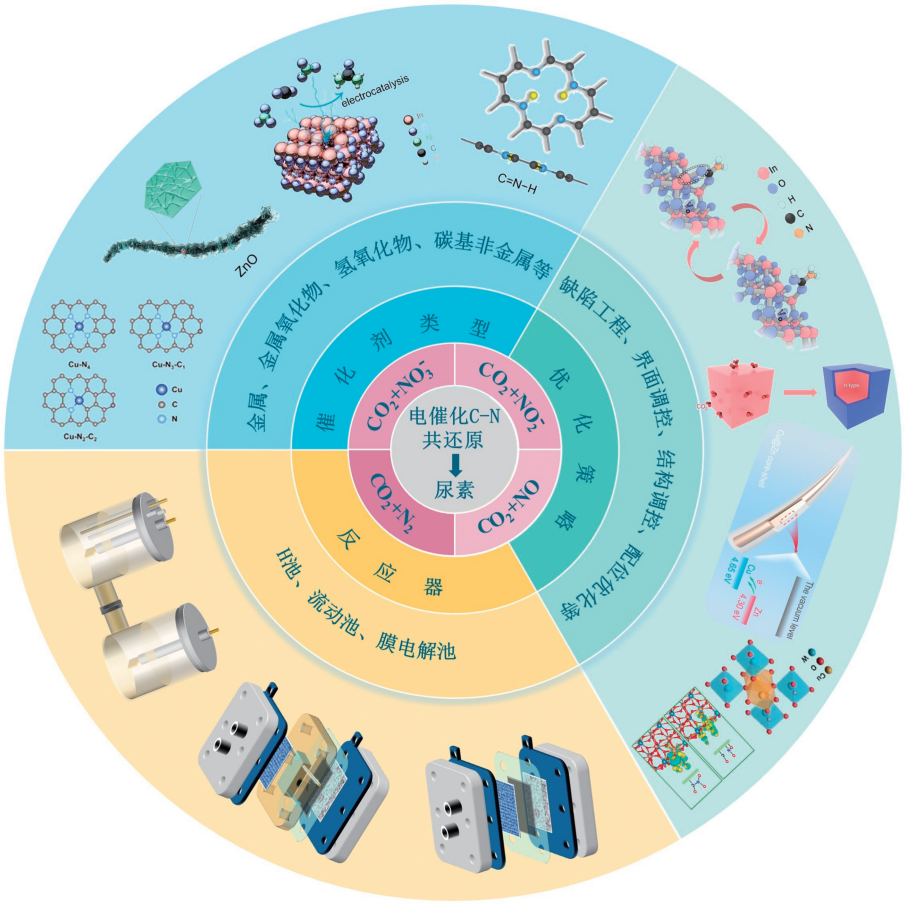


图 2　电催化 C—N 偶联合成尿素核心内容示意[24,29,39-43]

Fig. 2　Schematic diagram of core contents in electrocatalytic C—N coupling for urea synthesis[24,29,39-43]

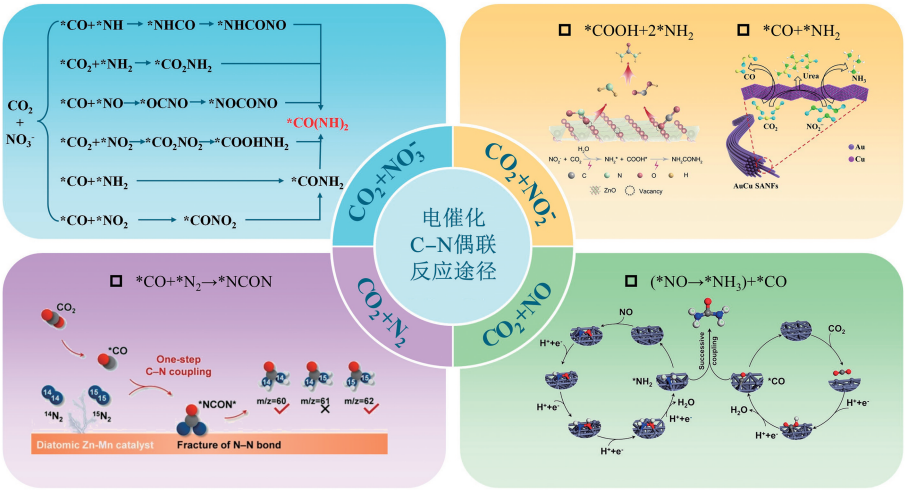


图 3　不同氮源下电催化 C—N 偶联的关键中间体及反应路径[24-25,30,51]

Fig. 3　Key intermediates and reaction pathways of electrocatalytic C—N coupling with different nitrogen sources[24-25,30,51]

1.1　NO_3^- 作为氮源

以 NO_3^- 为氮源时，受催化剂表面吸附形式的影响，C—N 偶联过程的中间体和反应路径有所不同。常见的反应途径包括：

1）*CO + *NH。在 Cu-MnO_2 催化剂上 CO_2 和 NO_3^- 的共还原反应中，原位实验证明 NO_3^- 首先在 Mn 位点上被还原为 *NH，随后，*NH 与吸附在相邻 Cu 位点上的 *CO 偶联，形成 *NHCO，再与 *NO 进行第二步偶联合成尿素[52]。

2）*CO + *NH_2。在 Cu@Zn 纳米线催化剂上，NO_3^- 被先后还原为 *NH 和 *NH_2，其中，*CO 与 *NH_2 进行两次偶联，分别转化为 *$CONH_2$ 和尿素[42]。在 Mo_2C/C 催化剂上，CO_2 还原形成的 *CO 直接作为桥梁连接两个独立吸附的 *NH_2，能垒仅为

0.78 eV,且吉布斯自由能变化 ΔG 为 -0.19 eV,表明 $^*CO$ 和 $^*NH_2$ 偶联在动力学和热力学上都具有能量优势[53]。

3) $^*CO + ^*NO$。在 $Fe^{II}-Fe^{III}OOH@BiVO_4$ 异质结构上,NO_3^- 和 CO_2 分子分别在 FeOOH 和 $BiVO_4$ 位点还原为 $^*NO$ 和 $^*CO$ 后,完成第一次 C—N 偶联形成 $^*OCNO$[54]。同样地,在 $Cu_1Au_8@CeO_2$ 催化剂上,NO_3^- 自发地还原为 $^*NO_2$ 完全覆盖催化剂表面以抑制 CO_2 单独还原的副反应。随后,$^*NO$ 和 $^*CO$ 通过 Eley-Rideal(E-R)机制降低合成 $^*OCNO$ 中间体的能垒(0.17 eV),热力学上自由能为 -0.57 eV,显著优于 $^*NO$ 氢化过程,后续经过自发放热的质子转移过程合成尿素[55]。

4) $^*CO + ^*NO_2$。在具有天然双金属活性位点的 $CuWO_4$ 催化剂上,NO_3^- 脱氧形成 $^*NO_2$,而 CO_2 在吸附的同时自发还原为 $^*CO$,并通过电子转移与 $^*NO_2$ 进行 C—N 偶联[43]。

5) $^*CO_2 + ^*NH_2$。在 V_o-In-TiO_2 催化剂表面氧空位(V_o)的引入强化对 $^*NO_3^-$ 的吸附性能(ΔG = -1.53 eV),In^{3+} 可以抑制 HER 行为,同时促进了 CO_2 的捕获、活化和还原过程,使 $^*CO_2$ 直接与 $^*NH_2$ 偶联的反应能垒最低(-0.31 eV),有利于质子化和第二次 C—N 偶联的自发进行[18]。

6) $^*CO_2 + ^*NO_2$。在 $In(OH)_3$ 催化剂的(100)晶面上,$^*NO_2$ 的强吸附(-2.48 eV)使 $^*NO_2$ 表面覆盖度更高。电荷密度分析显示两个不饱和 In 原子向 $^*NO_2$ 转移电子,同时,In-O-C-O-In 构型稳定 $^*CO_2$,促使两者直接偶联(能垒仅 0.35 eV),该路径比 $^*NO_2$ 质子化(0.62 eV)更易进行。在 PdCu/CBC、V_o-InOOH 催化剂上,CO_2 相比还原为 $^*CO$ 或 $^*COOH$,$^*NO_2$ 直接与 $^*CO_2$ 偶联生成 $^*CO_2NO_2$ 中间体及后续质子化过程更具能垒优势[17,40]。

1.2 NO_2^- 作为氮源

以 NO_2^- 为氮源时,主要包含两个反应途径:1) $^*CO + ^*NH_2$;2) $^*COOH + 2^*NH_2$。以第一类反应途径为例,CO_2 形成关键中间体 $^*CO$ 与 NO_2^- 氢化形成的 $^*NH_2$ 通过多个 PCET 过程形成 C—N 键。Liu 等[25]在利用超薄 AuCu 合金纳米线合成尿素的研究中,通过底物对比以及 $^{15}NO_2^-$ 同位素标记实验提出了一种可能的尿素合成路径,即 CO_2 和 NO_2^- 在催化剂表面被吸附、活化,高选择性地还原为 $^*CO$ 与 $^*NH_2$ 中间体,进而通过串联反应途径完成 C—N 偶联。在另外一种途径中,氧空位的存在促进了局域电荷重新分布从而促进了 NO_2^- 的吸附和转化,首先,NO_2^- 中的氧原子填充表面氧空位,经历多步 PCET 形成 $^*NH_2$,而 CO_2 在一步 PCET 过程后插入氧空位转化为 $^*COOH$ 中间体并直接与两个 $^*NH_2$ 偶联合成尿素分子[24]。

1.3 N_2 作为氮源

以 N_2 为氮源时,通常认为 CO_2、N_2 分子首先吸附在催化剂表面并活化生成 $^*CO$ 和 $^*N=N^*$ 中间体,随后发生 C—N 偶联,形成 $^*NCON^*$。在此过程中,催化剂的特性对 N_2 的吸附和转化至关重要,如在 PdCu 合金纳米颗粒负载于 TiO_2 纳米片的催化剂体系中,N_2 侧向吸附在催化剂表面,促进 PdCu 合金中 d 轨道电子向 N_2 的 π^* 轨道转移,局部的电子积累可以强化 N≡N 的活化,同时,CO_2 分子也在催化剂表面完成吸附和还原过程。此外,载体效应和双金属结构也进一步增强了对 N_2 的吸附作用[28]。活化的 N_2($^*N=N^*$)可以降低 $^*COOH$ 中间体的活化能,进而促进 CO_2 还原为 $^*CO$ 的反应,$^*CO$ 和 $^*N=N^*$ 的 C—N 偶联是一个热力学自发过程(-0.07 eV),与 $^*N_2$ 转化至 $^*NNH$(+1.07 eV)的高吸热过程相比,C—N 偶联反应优先发生。

1.4 NO 作为氮源

以 NO 作为氮源时,催化剂的活性位点与吸附在催化剂表面的 NO 分子成键以激活 NO 分子。在催化剂表面,NO 分子以不同的构型吸附(线性吸附或桥式吸附[56]),随后,NO 分子 π^* 轨道填充电子还原生成含氮中间体,该反应路径通常遵循 $^*NO \rightarrow ^*NHO \rightarrow ^*NHOH$(等同于 $^*HNOH$)$\rightarrow ^*NH_2OH \rightarrow ^*NH_2$,之后 $^*CO$ 和含氮中间体进行 C—N偶联[57]。此外,有研究表明在 Zn 纳米带(Zn NBs)催化剂表面,NO 分子的存在还可以进一步稳定 $^*COOH$ 和 $^*CO$ 中间体,从而影响催化剂的性能,并推测出最佳反应途径为 $^*CO$ 和 $^*NH_2$ 的逐步偶联,首先生成 $^*CONH_2$ 中间体(ΔG = -0.46 eV),第二个 C—N 键优先通过 $^*CONH_2$ 与 $^*NH_2$ 的再次偶联生成尿素[30]。

2 电催化 C—N 偶联催化剂的设计及优化

电催化 CO_2 与氮源(N_2、NO_3^-、NO_2^-、NO)偶联在高选择性、高产率和高效率下合成尿素存在重大挑战。同一电化学反应体系中驱动 CO_2 和含氮分子共还原反应的难点主要在于平衡 C—N 偶联反应和 CO_2RR、NRR 以及 HER 之间的关系。因此,深入了解电催化过程 C—N 偶联机制及优化策略对于进一步开发具有高尿素选择性和产率的活性催化剂意义

重大。

2.1　单金属位点催化剂

2011 年，首次出现单原子催化的概念[58]，单原子催化剂（single-atom catalysts，SACs）因高活性、高选择性和易调控性等优势广泛应用于能源转换和催化领域[59]。活性金属以单个原子的形式负载于载体表面，且相邻原子之间可能会产生协同催化效应[60]。此外，单金属位点催化剂还应包括某些团簇或配位结构中仅暴露单个金属活性位点的催化剂。

1995 年，Furuya 及其团队利用 Cu 负载的 GDE 开创 CO_2 和 NO_3^-/NO_2^- 共还原合成尿素的先河[16]，并探究了不同金属催化剂（Cr、Mo、Mn、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、In、Tl、Sn 和 Pb）在 CO_2 和 NO_3^- 电催化合成尿素中的应用，其中，Zn 在 −1.75 V vs. RHE 电压下的尿素法拉第效率（FE_{urea}）达 35%，研究认为催化剂的催化能力强弱在于能否促进类一氧化碳和类氨的前体物质形成[61]。在电还原 CO_2 和 NO 直接合成尿素方面初步筛选的 10 种不同金属电催化剂的研究中，确定 Zn 的催化性能最佳（图 4（a）），随后，以 ZnO 纳米片为原料通过电化学还原方法制成了 Zn 纳米带，用于 NO 和 CO_2 电合成尿素（NO 和 CO_2 最佳摩尔比为 3∶7）。Zn 不但能够将 CO_2 电还原为 CO，而且在 CO_2 和 NO 共还原过程中，可有效阻止 * N 中间体的二聚化反应生成 N_2（图 4（b））[30]。

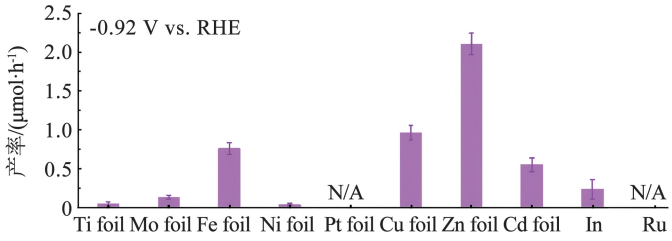
近年来，Cu 基催化剂由于其优异的电催化性能受到学者们广泛关注[39,62-67]。Liu 等[52]利用从头算分子动力学模拟对 CO_2 和 NO_3^-/NO_2^- 在 Cu（100）表面共还原合成尿素的关键步骤进行了计算研究，证明 * NH 和 * CO 之间的两步偶联在低过电位区形成了 C—N 键，在较高的过电位下，受竞争反应影响，降低了对形成尿素的选择性，研究进一步发现催化过程首个 C—N 键形成的碳源直接来自气相 CO_2 分子，无需还原中间体（如 * COOH、* CO）。另一项对 $CuWO_4$ 催化剂的研究发现，富电子 Cu NP 由于表面覆盖有活性阴离子氧，表现出特殊的 E-R 机制，而传统 $Cu^{\delta+}$ NP 主要通过 Langmuir-Hinshelwood（L-H）机制生成稳定的双齿碳酸盐物种。这种差异源于富电子 Cu NP 的库仑效应，表面的氧阴离子保护层使气态 CO 分子倾向于生成容易脱附的单齿碳酸根[68]。此外，等离子体处理的低配位 Cu 催化剂（L-Cu）在尿素合成方面也具有高选择性，表面的 Cu 位点与处理后形成的低配位 Cu 位点协同作用，能有效抑制竞争性副反应，其 FE_{urea} 高达 50.42%（−0.5 V vs. RHE）[66]。

对于 SACs，单个原子通过成键稳定地分散在衬底上，具有最大原子利用效率、丰富的化学结构等优势，特别是在 N 掺杂石墨烯负载的单过渡金属原子（M-N-C）结构中[69-71]。Leverett 等[39]开发了一种 M-N-C 配位结构的 Cu-GS SACs，密度泛函理论（density functional theory，DFT）表明，Cu-N-C 配位结构对 CO_2RR、NO_3RR 具有较高的催化活性，且 $Cu-N_4$ 位点可促进关键中间体 * COOH 的产生，是尿素合成速率的决定步骤，该研究为 Cu 配位结构催化剂在尿素合成领域的应用奠定了基础。类似地，具有丰富 Cu-O-Si 界面位点的 $CuSiO_x$ 催化剂，也可用于高效稳定的尿素电合成。Cu 均匀分散在 SiO_2 基体中，并通过脉冲电位策略促进 NO_3^- 的吸附与还原（图 4（c））。研究表明，尿素合成速率的决定步骤为 $CuSiO_x$ 表面 * NO_2 与 * CO 中间体的加氢偶联，Cu-O-Si 界面倾向于通过 C—N 偶联生成尿素，而非析氢或生成 NH_3，在最佳条件下实现了高尿素产率（1 606.1 $\mu g \cdot h^{-1} \cdot mg^{-1}$）、高选择性（79.01%）及长期稳定性（80 h 后 FE_{urea} 仍保持 80%）[67]。有学者研究了在 g-C_4N_3 基底上分别锚定 28 种过渡金属原子的多孔材料，寻求可有效规避 N ≡ N 键活化和 CO_2 选择性还原为 CO 困难问题的机制。DFT 计算结果表明，游离的 CO 分子插入到两个相邻的 N_2 中，并与两个 N 原子同时结合（图 4（d）），形成了具有热力学和动力学可行性的特定尿素前体 * NNCONN *。同时，研究提出使用有效 d 电子数作为简单描述符来定量描述尿素形成的结构 − 活性关系，综合了催化剂的 d 电子数量、金属原子电负性以及基底广义电负性等固有原子属性[72]，为尿素电化学合成中催化剂设计提供了通用指导范本。

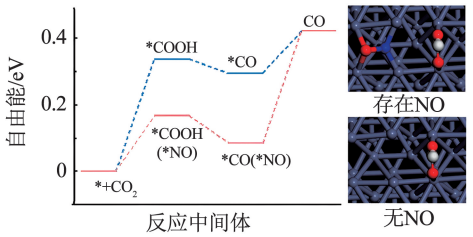
金属氧化物负载 SACs 为单原子提供分散的位点和稳定的支撑，载体与金属原子之间的强相互作用可促进表面电荷转移，优化电子结构，或通过改变金属单原子的几何构型调节配位环境。Wei 等[73]利用原位 X 射线吸收光谱证明了铜单原子（Cu_1）锚定的 CeO_2 催化剂（Cu_1-CeO_2）在电解过程中 Cu_1 重组为团簇（Cu_4），这些电化学重建的 Cu_4 团簇是电催化尿素合成的真正活性位点。当外加电势切换到开路电位时，团簇动态且可逆地转变为单原子构型，从而赋予催化剂优异的结构和电化学稳定性。同样地，Cu_1 也可以锚定在二硫化钼（Cu_1-MoS_2）上作为尿素电合成的高效催化剂，理论计算和原位光谱测量揭示了 Cu_1 位点和 MoS_2 边缘位点的协同串联效应（图 4（e）），Cu_1 位点触发 C—N 偶联的第一步，而 MoS_2 边缘位点促进 * CO_2NH_2 到 * $COOHNH_2$ 的氢化步骤，实现高效尿素合成，在流动池系统中，在 −0.6 V vs. RHE 下达到了 57.02% 的 FE_{urea} 和

23.3 mmol/(g·h)的尿素产率(图 4(f))[74]。

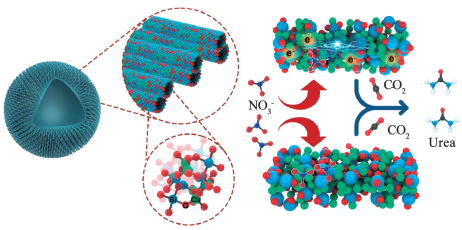
此外,近期研究表明,多孔氮化硼纳米片(M/p-BN)也是 SACs 锚定的一种理想基底,形成的新型电催化剂可以促进位点的活化。如锚定 Fe 或 Co 原子的催化剂表现出良好的尿素合成催化活性,具有低限制电位的 C—N 偶联反应动力学能垒,其中,Fe 或 Co 及其相邻的两个 B 原子构成的非对称三活性位点,有效地促进 N_2 分子的活化[75]。



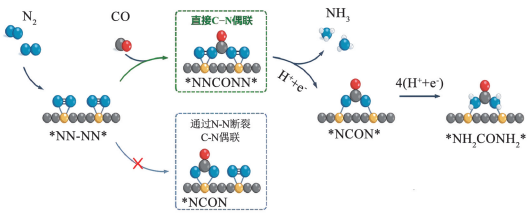
(a) 在-0.92 V vs. RHE电位下10种金属材料的尿素产率[30]



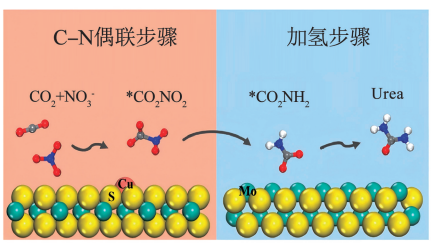
(b) Zn(101)表面CO_2还原的自由能变化[30]



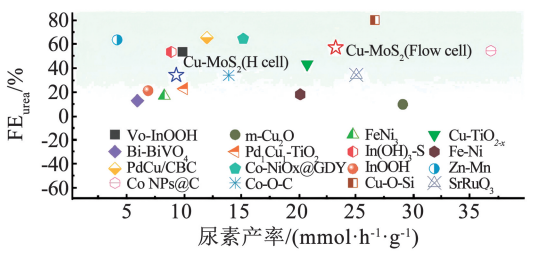
(c) $CuSiO_x$结构和脉冲增强电催化偶联合成尿素的示意[67]



(d) 通过*NNCONN*中间体直接C–N偶联的示意[72]



(e) Cu_1-MoS_2上串联催化机制示意[74]



(f) Cu_1-MoS_2与最近报道的催化剂之间的性能比较[74]

图 4 部分单金属位点催化剂尿素合成的机制示意

Fig. 4 Schematic diagram of mechanism for urea synthesis on some single-metal-site catalysts

2.2 多金属位点催化剂

尽管许多单金属催化剂性能优异,但金属负载量低以及单活性中心导致的标度关系使其难以满足多级反应或具有复杂中间体的过程的需求。在此基础上,多金属位点催化剂成为新的研究热点,这类催化剂涵盖具有多个金属活性位点的体系,根据活性位点的数量与结构特征可进一步分为双金属位点催化剂如双原子催化剂(dual atom catalysts,DACs)、双金属纳米颗粒和团簇、合金等,多金属位点催化剂,高熵合金等。双金属位点催化剂可以增加单位点负载,并调节原子中心的本征结构,从而进一步优化多中间体反应过程[76-77],为电催化 C—N 偶联的高效转化提供了一个极具前景的平台[38,78]。多金属位点催化剂与高熵合金催化剂则凭借更复杂的活性中心结构,为探索催化反应机制与性能提升提供了新的研究方向。

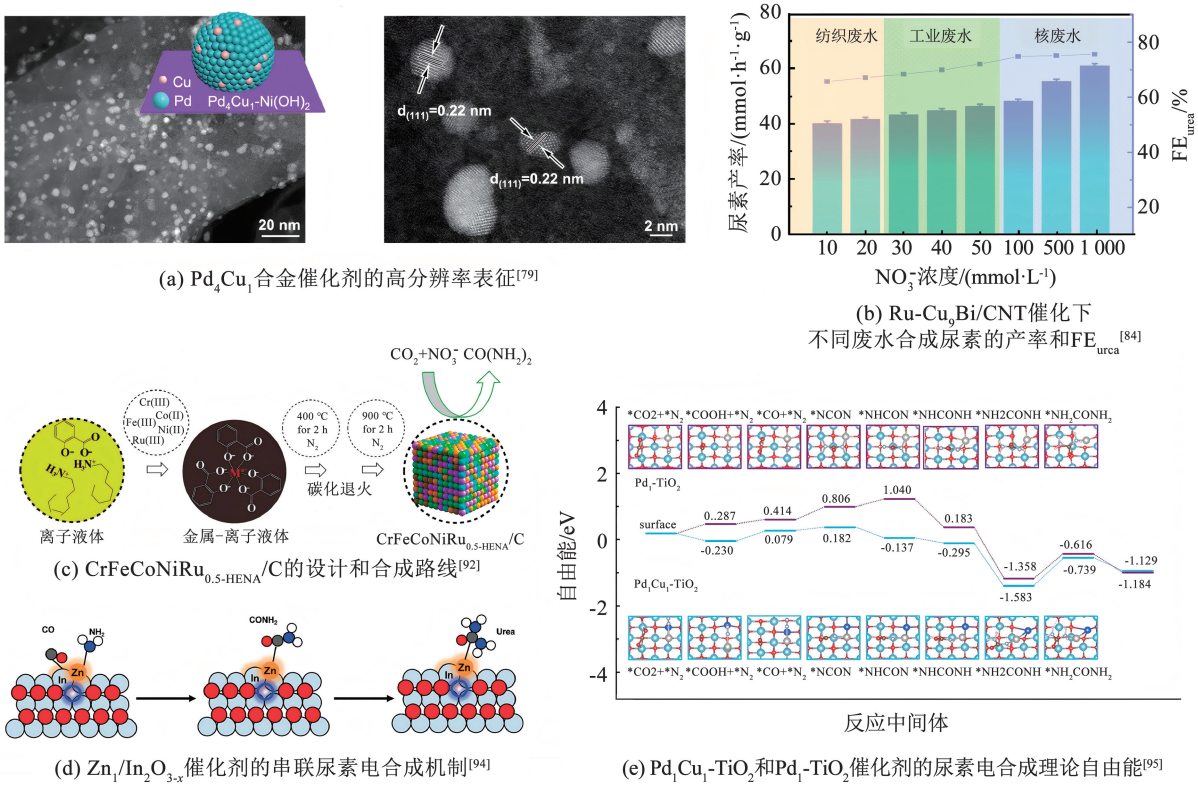
2.2.1 组分调控

组分调控对改善催化剂性质、调节反应选择性等具有重要作用。Cu 基金属催化剂可以有效地促进电合成尿素,如将单原子 Cu 掺杂进 Pd 中制成 Pd_4Cu_1 合金催化剂(图 5(a)),Cu 位点可促进 NO_3^- 深度还原至 $^*NH_2$,可实现高达 436.9 mmol/(g·h)的尿素产率以及 66.4% 的 FE_{urea},长期循环稳定性超过 1 000 h[79];Ni 掺杂的 Cu 催化剂用于共还原 NO_2^- 和 CO_2 合成尿素时,在 -0.7 V vs. RHE 时 FE_{urea} 可达 39.8%[80];Cu 和 Ni 以合金形式构成的 Cu-Ni 合金纳米晶体中异质 Cu 和 Ni 原子组合可以促进 $^*NO_x$ 的氢化,尿素产率和效率远高于单一 Cu 或 Ni 金属[81]。Pd-Cu 双位点、Ni 掺杂 Cu 及合金形式均可以加强关键中间体 $^*CO$ 和 $^*NH_2$ 之间的偶联。

此外,在同核双金属掺杂石墨相氮化碳电催化剂(M_2@ g-C_6N_6,M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co,

Ni，Cu，Zn，Y，Zr，Nb，Mo，Hf，Ta，W）共还原 CO_2 和 N_2 中，CO_2 通过两个 PCET 过程后与 N_2 进行 C—N 偶联形成 *NCON。相关实验证明，Ta_2@g-C_6N_6 能够有效抑制表面氧化或羟基化，并弱化 NRR 和 HER 的竞争性副反应，是电催化 C—N 偶联反应最具潜力的催化剂之一[82]。有学者以 FeNi-N_6-C 作为模型体系，通过双参考方法结合隐式溶剂模型，成功揭示了在 FeNi-N_6-C 催化剂表面上电化学合成尿素的新机制，即电催化 CO_2/NO_3^- 共还原合成尿素的反应途径和电位窗口可以通过电位依赖的自由能变化调控，在低电位下，有利的质子化过程促进 NH_3 的选择性表达；而在 −2.43 ~ −1.34 V vs. RHE 的电位窗口内，*NHO 与 *CO_2 的 C—N 偶联优先于质子化作用，从而促进尿素的合成[83]。

除了双金属位点催化剂外，研究发现多位点催化剂同样具有优异的催化性能。如多壁碳纳米管（multi-walled carbon nanotubes，MWCNT）负载的 Ru 掺杂 Cu_xBi 三元合金，优化的 Ru-Cu_9Bi/CNT 在宽浓度范围 NO_3^- 中实现了优异的 FE_{urea}（75.6%）。DFT 计算表明，Cu 和 Bi 位点分别促进 CO_2 和 NO_3^- 的吸附和活化，Ru 位点通过调节对 *H 的吸附，促进水的解离，Bi 位点加速 NO_3^- 还原，提高了关键中间体 *NHO 在宽 NO_3^- 浓度范围下的覆盖率，适用于多类废水（图 5（b））[84]。



(a) Pd_4Cu_1合金催化剂的高分辨率表征[79]

(b) Ru-Cu_9Bi/CNT催化下不同废水合成尿素的产率和FE_{urea}[84]

(c) $CrFeCoNiRu_{0.5\text{-}HENA}$/C的设计和合成路线[92]

(d) Zn_1/In_2O_{3-x}催化剂的串联尿素电合成机制[94]

(e) Pd_1Cu_1-TiO_2和Pd_1-TiO_2催化剂的尿素电合成理论自由能[95]

图 5　部分多金属位点催化剂尿素合成的效率与机制

Fig. 5　Efficiency and mechanism of urea synthesis on some multi-metal-site catalysts

高熵合金（high-entropy alloys，HEAs）通常由 5 种以上元素构成，特殊的结构和组成使其具备多功能性，在电催化领域引起广泛关注[85−88]，目前在水电解[89]、CO_2 RR[90]、NRR[91] 领域均有研究实例。Zhang 等[92]使用基于螯合物的离子液体制备了温和且可扩展的 $CrFeCoNiRu_{0.5}$ 高熵纳米合金/碳电催化剂（$CrFeCoNiRu_{0.5\text{-}HENA}$/C）用于绿色尿素的合成（图 5（c）），表现出 35.57 mmol/（g·h）的尿素产率和 21.02% 的 FE_{urea}。$CrFeCoNiRu_{0.5\text{-}HENA}$/C 具有三维多孔结构，由碳框架和 $CrFeCoNiRu_{0.5\text{-}HENA}$ 纳米晶体组成，对比实验表明，各金属元素的引入（特别是 Ru）均能提高催化剂性能。该催化剂因其独特的结构表现出良好的电催化合成尿素性能，为高性能高熵纳米合金的应用提供了新途径。

2.2.2　空位缺陷

缺陷态金属具有金属空位，可提高对底物的吸附和活化。Cu-Bi 催化剂以具有金属空位的缺陷态存在时，N_2 和 CO_2 共还原的 C—N 偶联更容易发生[93]。具有稳定 $Cu^{\delta+}$-氧空位（O_{vs}）-Mn^{3+} 双位点的 Cu 掺杂 MnO_2 纳米管（Cu-MnO_2）催化剂中，$Cu^{\delta+}$ 掺杂使催化剂表现出优异的结构和电化学稳定性，在流动池中，FE_{urea} 最高可达 54.7%（−0.5 V vs.

RHE),产率最高为 116.7 mmol/(h·g)[52]。当 Zn 单原子锚定在富含氧空位的氧化铟(In_2O_{3-x})上时(Zn_1/In_2O_{3-x}),Zn_1-V_o 位点能够激活 NO_3^- 生成 $^*NH_2$,而 In-V_o 位点能够激活 CO_2 生成 $^*CO$,形成的 $^*CO$ 从 In-V_o 位点自发迁移到附近的 Zn_1-V_o 位点,随后与 $^*NH_2$ 偶联生成 $^*CONH_2$,最终转化为尿素(图 5(d))[94]。

采用空位 – 锚固策略在 TiO_2 表面精准构建的 Pd_1Cu_1 双位点(Pd_1Cu_1-TiO_2)催化剂可用于 CO_2 和 N_2 作为原料合成尿素,得益于 Pd_1Cu_1 双核位点与氧空位的高效协同,Pd_1Cu_1-TiO_2 表现出较高的催化活性。一方面,Pd_1Cu_1 双核位点可有效调控 Pd 位点的电子结构,强化 Pd 位点对反应前体的弱吸附;另一方面,Pd_1Cu_1 双核位点与氧空位高效协同,极大地降低 C—N 偶联核心中间体 $^*NCON$ 的形成能垒(图 5(e))[95]。

铋(Bi)的特殊电子结构使其具有抗 HER 和活化含氮分子的能力,电化学还原二维(2D)超薄 Bi_2Se_3 纳米片原位重建富含晶界(grain boundaries,GBs)的 Bi 纳米片具有大量反应物吸附的缺陷位点,促进了 $^*CO$ 和 $^*NH_2$ 中间体的产生,降低了 C—N 偶联形成尿素的能垒[32]。

2.2.3 结构优化

催化剂的结构优化旨在通过精准调控活性位点、电子结构与界面微环境,实现 CO_2 和氮物种的高效活化。Fe 基催化剂通过调节电子结构,优化对关键中间体吸附 – 解吸能力,其中,键合 Fe-Ni 对双原子催化剂(B-FeNi-DASC)实现了活性位点、活化位点和偶联位点的“三合一”,特定结构位点的桥型 Fe-Ni 双金属对作为多种反应物的协调吸附和活化位点,在热力学和动力学上增强了关键的 C—N 偶联反应[96],这一研究为在原子层面识别和定制 C—N 偶联位点提供了新的见解。

异质结构 Cu-Bi 双金属催化剂在偶联 NO_3^- 与 CO_2 合成尿素测试中,FE_{urea} 达 23.5%,产率为 2 180.3 μg/(h·mg),DFT 计算表明,适量 Bi 的引入诱导了丰富相界的 Bi-Cu/O-Bi/Cu_2O 异质结构的形成,构建了多个活性位点,促进了 NO_3^-、CO_2、H_2O 的活化和 $^*HONCON$ 中间体的形成[97];轴向氯配位中处于中心原子轴向位置的氯原子,可以改变催化剂表面的电子性质,提高对反应物的吸附能力。在稀盐酸中通过水热处理制备的轴向氯配位催化剂(ZnMn-N,Cl)实现了 63.5% 的 FE_{urea}。轴向 Cl 配位后对气态反应物的化学吸附能力进一步提高,促进了 N_2 和 CO_2 的共吸附[51];具有核壳结构的双金属催化剂中,壳层金属通过电子转移与核层金属相互作用,核壳表面电子结构的动态变化优化了反应物的吸附和活化能力。如通过原位电还原法制备的自支撑核 – 壳 Cu@Zn 纳米线,在合成尿素反应中产率和 FE_{urea} 分别为 7.29 μmol/(cm²·h) 和 9.28%,显著高于 Cu 或 Zn 单金属催化剂。电子从 Zn 壳层转移到 Cu 核,促进了 $^*CO$ 和 $^*NH_2$ 关键中间体的形成和偶联[42]。由此可知,对催化剂进行合理的结构优化可以有效地“定制”活性位点,从而促进关键中间体合成和关键偶联步骤的进行。

2.2.4 仿生形式

酶作为经过高度进化的生物催化剂,在生物代谢与工业合成领域发挥关键作用,但是酶分子结构的复杂性和脆弱性也限制了其广泛应用。随着合成化学的不断突破,一些超越天然酶功能的仿生催化剂应运而生[98],仿生催化是指模拟酶系统某些关键特征的化学催化[99]。在自然界中,高价态硝酸盐还原酶中的钼基(Mo)反应中心可有效促进硝酸盐同化过程,而钼(Mo)和钨(W)分别属于 4d 与 5d 过渡金属,化学性质具有高度相似性[100-101],高价钨氧化物衍生物有利于稳定 $^*NO_2$ 中间体。近期研究发现,具有天然双金属位点的 $CuWO_4$ 催化剂可用于 CO_2 和 NO_3^- 的共还原(图 6),高价钨氧化物衍生物有利于稳定 $^*NO$ 中间体,而分离的 Cu 位点可以抑制 C—C 偶联副产物的产生,$CuWO_4$ 优化了 $^*NO_2$ 和 $^*CO$ 这两个关键中间体在 W 位点和 Cu 位点交替位置上的偶联,在 –0.2 V vs. RHE 下实现了高 FE_{urea}(70.1 ± 2.4)% 和高尿素产率(98.5 ± 3.2) μg/(h·mg)[43]。另一项工作中发现裸露的 Cu NP 与含阳离子空位的 $CuWO_4$ 之间存在强金属 – 载体相互作用和电子反向转移,富电子 Cu NP 可抵消表面氧化,优先吸附 CO,主要促进单齿碳酸盐物种的解吸,而 $Cu^{\delta+}$ NP 稳定双齿碳酸盐物种[68]。

2.3 金属氧化物、氢氧化物

金属氧化物和氢氧化物催化剂因合成简便、稳定性高及优异的催化性能,已成为电催化尿素合成领域的重要研究方向。为进一步有效调控电子结构和吸附性能,提升催化活性和选择性,研究者们探索了在缺陷、结构、界面、载体以及配位环境等方面的优化策略。

2.3.1 缺陷工程调控

缺陷工程是调控催化剂电子结构、电荷分布和增加活性位点的有效策略[102-103]。氧空位是金属氧化物在特定外界环境下(如高温、还原处理等)造成的晶格中氧脱离而形成的缺陷,可以改变材料表面的电子和化学性质,从而增强活性与选择性并优化反应路径。

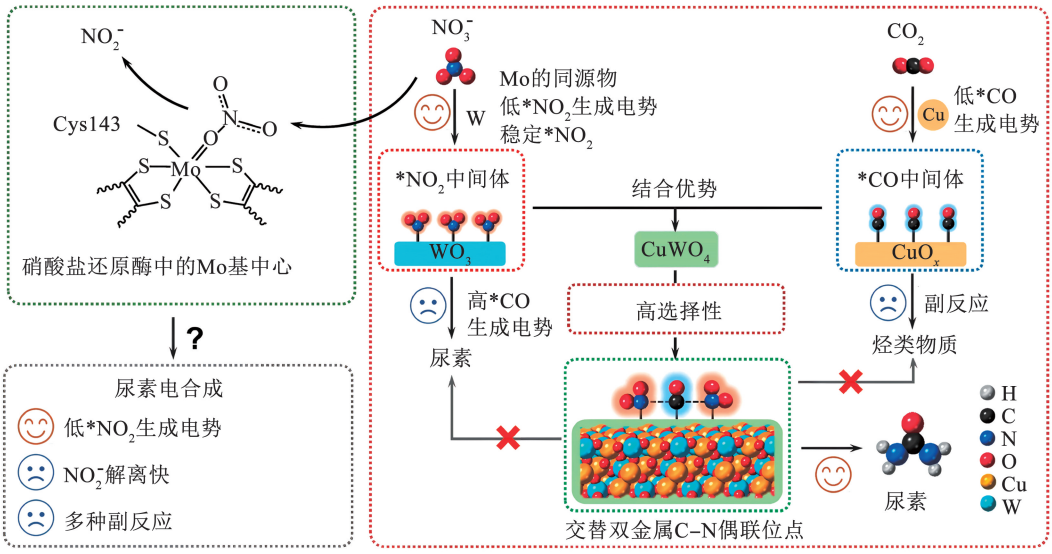


图 6　双金属位点 Cu-W 催化剂（$CuWO_4$）进行尿素电合成示意[43]

Fig. 6　Schematic diagram of urea electrosynthesis on bimetallic-site Cu-W catalyst ($CuWO_4$) [43]

富含氧空位缺陷的 ZnO 多孔纳米片（$ZnO\text{-}V_o$）（图 7（a））在 CO_2 和 NO_3^- 的尿素电合成中表现出 23.26% 的 FE_{urea}，研究表明，$ZnO\text{-}V_o$ 的无定形表面结构与氧空位的引入显著提升了其催化活性，且通过高分辨率透射电子显微镜（high resolution transmission electron microscopy，HRTEM）、电子顺磁共振（electron paramagnetic resonance，EPR）和光致发光（photoluminescence，PL）光谱确认了氧空位的存在[24]。类似地，富氧空位的 CeO_2 纳米棒在催化尿素合成中的表现也十分优异，尿素产率达 943.6 mg/（h·g），原位实验表明，在 CeO_2-750 纳米棒上出现了明显的介孔结构，X 射线衍射（X-ray diffraction，XRD）分析确认了 CeO_2 的合成，EPR 与 X 射线光电子能谱（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS）表明该催化剂具有较高的氧空位浓度，且形貌和晶体结构未发生显著变化。氧空位通过稳定 $^*NO$ 中间体，进而促进 $^*OCNO$ 的生成[104]。此外，在 InOOH 催化剂中，氧空位不仅重构了 In 表面的电子结构，还有效降低了 $^*CO_2NH_2$ 转化为 $^*COOHNH_2$ 的能垒（图 7（b））[40]。催化剂缺陷的设计为提高 C—N 偶联反应选择性提供了新的思路，在合成各种高附加值化学品中具有巨大潜力。

2.3.2　多元结构协调

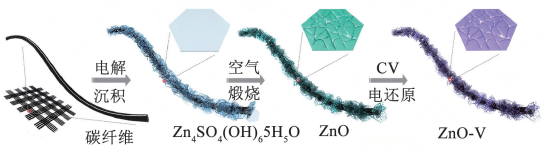
在结构调控方面，催化剂的形态、基底等因素对其吸附能力、反应稳定性等具有重要影响，对于提高催化性能至关重要。有研究者提出将金属氧化物纳米颗粒封装进金属有机框架（metal organic framework，MOF）中来增强催化剂性能，采用后合成修饰（post-synthetic modification，PSM）策略，将超小的 $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ 纳米颗粒（< 2 nm）封装在导电的 MOF Ni-HITP 中，形成 $\gamma\text{-}Fe_2O_3$@Ni-HITP 复合材料，$\gamma\text{-}Fe_2O_3$ 纳米颗粒中相邻的 Fe（III）离子可作为活性位点，而导电的 MOF 框架保证限域空间内金属氧化物纳米颗粒的均匀尺寸和分散性，提升了催化剂的稳定性和效率（FE_{urea} 为 67.2%）[105]。此外，通过水热合成法构建的异质结构 $Fe^{II}\text{-}Fe^{III}OOH$@$BiVO_4$ 催化剂在 CO_2/NO_3^- 共还原过程中，$BiVO_4$ 和 FeOOH 分别作为 CO_2 和 NO_3^- 还原的活性位点，促进 C—N 偶联过程[54]。同样地，在碳纳米管（Fe（a）@C-Fe_3O_4/CNT）上制备的共生碳包封非晶铁（Fe（a）@C）和氧化铁纳米颗粒（Fe_3O_4 NP）催化剂中，两种 Fe 的活性组分通过协同催化促进偶联过程[106]。其中，Fe（a）@C 主要负责 NO_3^- 的还原，形成 $^*NH_2$ 中间体，而 Fe_3O_4 NP 更有利于 CO_2 的还原，形成 $^*CO$ 中间体，在 −0.65 V vs. RHE 下，尿素产率为（1 341.3 ± 112.6）μg/（h·mg），FE_{urea} 为（16.5 ± 6.1）%。

2.3.3　界面配位优化

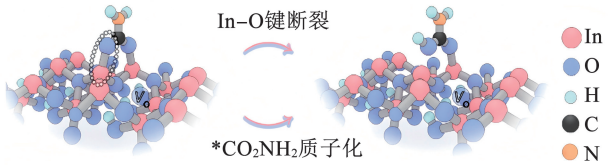
催化剂表面结构也是影响其催化性能的重要因素，如氢氧化铟（$In(OH)_3$-S）催化剂在电催化 CO_2/NO_3^- 共还原中，$In(OH)_3$（100）面有助于促进 $^*NO_2$ 和 $^*CO_2$ 中间体的关键偶联。与基于 $^*NH_2$ 与 $^*CO_2$ 或 $^*CO$ 反应的机制相比，通过直接 C—N 偶联可以减少 NH_3、N_2、CO 或 HCOOH 等副产物的生成，从而显著提高尿素的选择性。此外，表面吸附的 CO_2 能够通过捕获电子使 n 型 $In(OH)_3$ 具有 p 型半导体表面行为（图 7（c）），空穴积累层能通过质子排斥行为抑制 HER 过程[41]。

利用原位电还原法成功形成了 Cu/Cu_2O 纳米级整流异质界面（Cu/Cu_2O-NRH），在整流异质界面

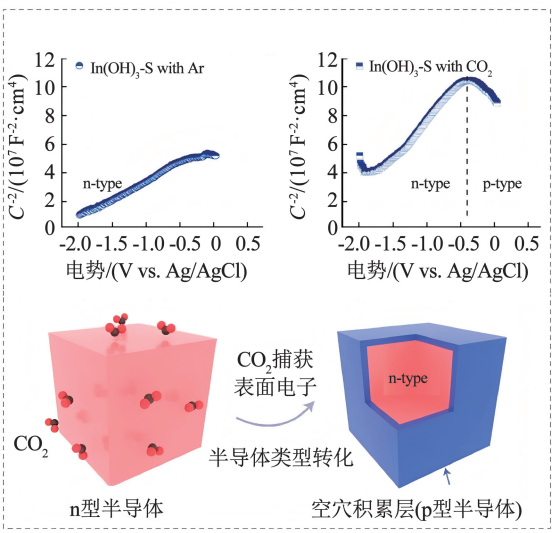
处,电子转移调节了尿素合成过程中 C—N 偶联中间体的吸附和解吸行为[107]。Cu/Cu_2O 界面处的电荷转移促使中间价态 $Cu^{\delta+}$($0<\delta<1$)生成,其 d 带中心能量介于 Cu 和 Cu_2O 之间,该界面通过改变活性位点 Cu 的价态,增强 $Cu^{\delta+}$ 对反应物的吸附能力,调控反应动力学,进而优化 C—N 偶联路径(图 7(d))。在 0 ~ −0.3 V vs. RHE 的电位范围内表现出优异的尿素电合成性能。



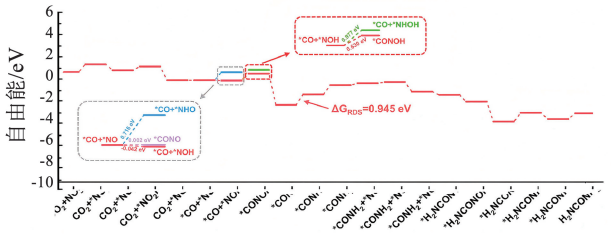
(a) ZnO-V多孔纳米片合成路线[24]



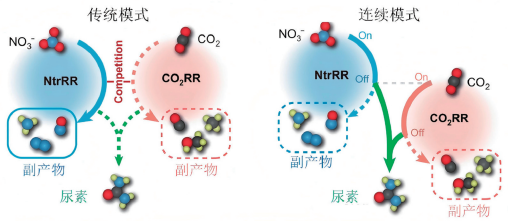
(b) InOOH催化剂中V_o缺陷工程驱动的尿素合成机制[40]



(c) In(OH)$_3$催化剂的半导体类型分析[41]



(d) Cu(100)-Cu_2O(100)上尿素合成的自由能[107]



(e) NtrRR与CO_2RR同时发生和连续发生路径[108]

图 7 部分金属氧化物及氢氧化物催化剂尿素合成示意

Fig. 7 Schematic diagram of urea synthesis on some metal oxide and hydroxide catalysts

2.4 非金属及其他催化剂

尿素电合成选择性不理想的主要原因之一是同时进行的 NRR 和 CO_2RR 副反应,因此,设计依次进行还原反应的连续性过程为催化剂表面构筑提供了一种新思路。以氮掺杂碳催化剂为例,氮官能团上的可逆加氢实现了 CO_2 和 NO_3^- 还原路径的自发切换。这种连续还原行为源于 N、C 催化剂的反应驱动演化,形成了一种“跷跷板”情景(图 7(e)),即催化剂表面存在 C ═ N—H 物种时,反应的“跷跷板”最初向 NRR 倾斜,当 N—H 键裂解,催化中心活化 CO_2RR过程,促使“跷跷板”翻转,使反应转向 * CO 的形成和进一步的 C—N 偶联,整个反应过程结束后,催化中心会自发恢复到初始状态[108]。这种动态可逆性可使尿素形成具有高倾向性,同时抑制副反应,为设计尿素电合成的高选择性催化剂提供了策略。

MXenes 的类材料 MBenes 是一类具有独特结构和性质的二维过渡金属硼化物,已在电催化、储能等领域展示出优异的性能,该类材料具有许多潜在的特性和应用,尚待深入研究与探索[109-110]。在 3 种硼化物(Mo_2B_2、Ti_2B_2 和 Cr_2B_2)对电催化 CO_2/N_2 合成尿素的研究中,发现 M_2B_2 型 MBenes 面内结构具有各向异性,且表面金属原子的高配位数赋予其独特的稳定性和反应活性,其中,Mo_2B_2 和 Cr_2B_2 适度的金属丰度使其具有优异的抑制表面氧化和自腐蚀的能力,成为相对有前途的尿素生产电催化剂[111]。该工作为尿素电合成提供了新方向。

MOF 衍生的催化剂因其高度可调的结构、优异的比表面积、丰富的孔隙结构和金属中心,成为电催化剂的另一重要研究方向[112-113]。近期报道了一种新型的导电 MOF,Co-PMDA-2-mbIM(PMDA = 吡咯梅利酸二酐;2-mbIM = 2-甲基苯并咪唑),得益于 MOF 内部亲电的 CoO_6 单元和亲核的 2-mbIM 客体分子独特的电子构型协同促进作用,N_2 和 CO_2 靶向吸附并活化以产生所需的 * N ═ N * 和 * CO 中间体,随后,Co^{4+} 接受来自 * N ═ N * 轨道 σ 电子,并有效地触发 C—N 偶联反应合成 * NCON * 尿素前驱体[114]。除了制备导电或具备电化学活性的 MOF,

导电基材上负载的 MOF 以及与活性材料杂交的 MOF 也是提高 MOF 电催化活性的有效策略[115]。此外，双官能团无金属硼纳米片材料 β_{12}-BM 具有局部亲电和亲核区域，对不同反应物有特定吸附能力，为新型高性能无金属催化剂的设计和计算提供了指导[29]。

尽管新型无金属碳基电催化剂具有易获取、成本低、导电性好、化学稳定性好等优点，然而其本征活性差强人意，尤其是未改性的材料，难以与大部分金属催化剂媲美[116]，在电催化合成尿素领域还有较大的开发空间。表 1 为部分已报道的以 NO_3^-、NO_2^-、N_2、NO 为氮源与 CO_2 电催化合成尿素的催化剂，图 8 展示了以 NO_3^- 作为氮源时催化剂的性能对比。

表 1　CO_2 与不同氮源电催化 C—N 偶联合成尿素的催化剂对比

Tab. 1　Comparison of catalysts for electrocatalytic C—N coupling of CO_2 with different nitrogen sources for urea synthesis

氮源	催化剂	电解液	电位/V (vs. RHE)	FE_{urea}/%	尿素产率/ ($mmol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$)	参考文献
NO_3^-	Cu	0.2 mol/L $KHCO_3$ + 0.02 mol/L KNO_3	−0.75	37	—	[16]
	PdCu/CBC	0.05 mol/L KNO_3	−0.4/−0.5	69.1	12.72	[17]
	L-Cu	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.1 mol/L KNO_3	−0.5	50.42	30.96	[66]
	Cu-N-C SACs	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.1 mol/L KNO_3	−0.9	28	30.6	[39]
	$CuSiO_x$	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.1 mol/L KNO_3	−0.6	79.01	26.74	[67]
	Pd_4Cu_1	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.1 mol/L KNO_3	−0.5	66.4	436.9	[79]
	Cu-Ni 纳米晶体	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.1 mol/L KNO_3	−0.5/−0.8	25.1	37.53	[81]
	Cu-MnO_2	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.05 mol/L KNO_3	−0.8	54.7	116.7	[52]
	Zn_1/In_2O_{3-x}	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.1 mol/L KNO_3	−0.7	55.8	41.6	[94]
	Bi_2Se_3 纳米片	0.1 mol/L KNO_3	−0.4	32	4.6	[32]
	I-FeNi-DASC	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.05 mol/L KNO_3	−1.5	17.8	20.2	[96]
	Cu-Bi	0.2 mol/L $KHCO_3$ + 0.1 mol/L KNO_3	−0.6	23.5	36.3	[97]
	Cu@Zn	0.2 mol/L $KHCO_3$ + 0.1 mol/L KNO_3	−1.02	9.28	7.9	[42]
	$CuWO_4$	0.1 mol/L KNO_3	−0.2	70.1	1.64	[43]
	Ru-Cu_9Bi/CNT	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.1 mol/L KNO_3	−0.4	75.6	>40	[84]
	$CrFeCoNiRu_{0.5}$	0.1 mol/L KNO_3	−0.6	21.02 ± 0.77	35.57 ± 0.81	[92]
	V_o-InOOH	0.1 mol/L KNO_3	−0.5	51	9.9	[40]
	V_o-CeO_2	KNO_3	−1.6	—	15.7	[104]
	γ-Fe_2O_3@Ni-HITP	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.1 mol/L KNO_3	−0.8	67.2	339.7	[105]
	Fe^{II}-Fe^{III}OOH@$BiVO_4$	0.1 mol/L KNO_3	−0.8	11.5	13.8	[54]
	Fe(a)@C-Fe_3O_4/CNT	0.1 mol/L KNO_3	−0.65	16.5 ± 6.1	22.3	[106]
	$In(OH)_3$-S	0.1 mol/L KNO_3	−0.6	53.4	8.88	[41]
	Cu/Cu_2O-NRH	0.5 mol/L $KHCO_3$ + 0.1 mol/L KNO_3	0.3	40.1	—	[107]
	Cu_1-CeO_2	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.05 mol/L KNO_3	−1.6	—	52.84	[73]
	Cu_1-MoS_2	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.1 mol/L KNO_3	−0.6	57.02	23.3	[74]
	NC	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.1 mol/L KNO_3	−0.5	62	9.9	[108]
NO_2^-	Ni-Pc	0.2 mol/L $KHCO_3$ + 0.02 mol/L KNO_2	−1.5	35	—	[61]
	$Cu_{99}Ni_1$	0.2 mol/L $KHCO_3$ + 0.02 mol/L KNO_2	−0.7	39.8	—	[80]
	ZnO-V	$NaHCO_3$ + $NaNO_2$	−0.79	23.26	5.52	[24]
	AuCu 纳米纤维	0.01 mol/L KNO_2	—	24.7	64.76	[25]
	Te-Pd NCs	0.1 mol/L $KHCO_3$ + 0.05 mol/L KNO_2	−1.1	12.2	—	[23]
N_2	ZnMn-N,Cl	H_2O	−0.3	63.5	4.14	[51]
	Pd_1Cu_1-TiO_2	0.1 mol/L $KHCO_3$	−0.5	22.54	10	[95]
	Cu-Bi	H_2O	−0.4	8.7	—	[93]
	Co-PMDA-2-mbIM	0.1 mol/L $KHCO_3$	−0.5	48.97	14.47	[114]
	$Ni_3(BO_3)_2$-150	0.1 mol/L $KHCO_3$	−0.5	20.36	9.70	[117]
	Bi-$BiVO_4$	0.1 mol/L $KHCO_3$	−0.4	12.55	5.91	[118]
NO	Zn NBs	0.2 mol/L $KHCO_3$	−0.92	11.26	15.13	[30]

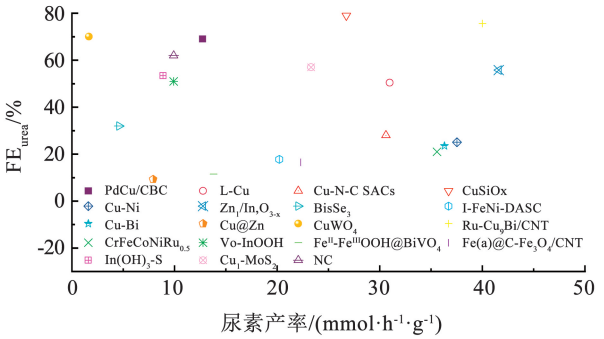


图 8 电催化 CO_2/NO_3^- 共还原合成尿素的催化剂性能对比

Fig. 8 Comparison of catalyst performances for urea synthesis by electrocatalytic CO_2/NO_3^- co-reduction

3 电催化 C—N 偶联反应装置

电化学反应装置是进行电催化反应的活动区，其构造、电极分布等因素对 C—N 偶联的电流密度和产物分布影响较大，对于提高产物选择性和合成效率意义重大。

3.1 H 型电解池

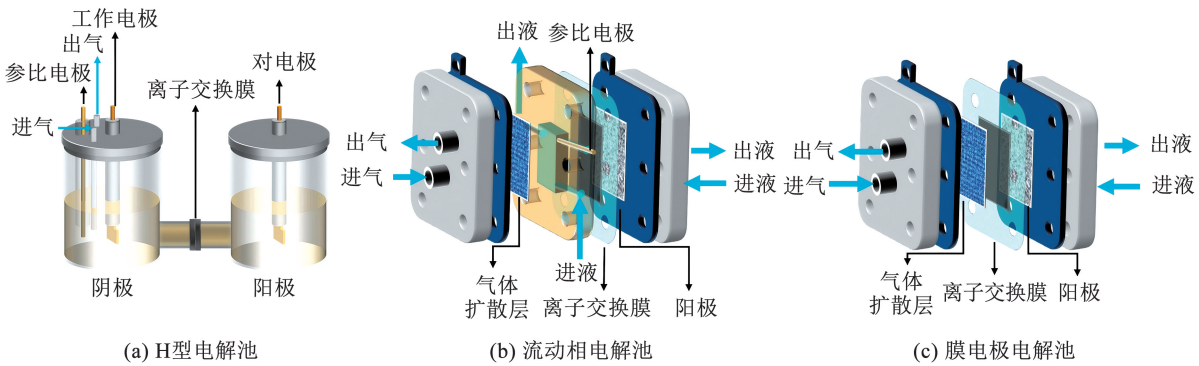
H 型电解池因组装简单、成本低而成为各种电化学反应最常用的反应装置。通常，H 型电解池由阴极室（包括工作电极和参比电极）、阳极室（包含对电极）和质子交换膜组成。中间的质子交换膜允许 H^+ 通过，以避免产物的交叉扩散，工作电极一般由金属片或碳基材料（如碳纸、碳毡、玻碳等）构成。以 CO_2 与 NO_3^- 反应为例，CO_2 预先通过含氮电解液排除其他气体，饱和后维持一定流速，在工作电极表面进行 C—N 偶联反应合成尿素。阳极则主要发生析氧反应（oxygen evolution reaction，OER）平衡电荷。但气态反应物如 CO_2、N_2、NO 由于溶解度较低，传质效率较差。此外，H 型电解池较高的欧姆降、气体分子缓慢的动力学过程以及低电流密度等特性，限制了其在工业中的规模化应用[119]。

3.2 流动电解池

流动电解池独特的构型显著改善了气态反应物的传质问题[120]。流动电解池主要由 3 个独立区域构成，即气体阴极区作为 CO_2 气体的主要传输通道；液态阴极区负责阴极液态介质的流通；阳极区则是 OER 的主要发生区域。气体阴极区与液态阴极区通过具有疏水特性的 GDE 进行分隔，该电极由气体扩散层和催化剂层构成，气体扩散层具有疏水性，既可作为气体通道，又可作为催化剂的载体。在流动电解池中，电解质在阴极室和阳极室之间流动，气态反应物通过气体扩散层与电催化剂接触，形成气体－电解质－催化剂三相反应界面，从而保证了反应的顺利进行[121]。在含氧空位的 Cu-MnO_2 催化剂下使用 GDE 进行尿素合成时，流动池中表现优异，峰值 FE_{urea} 出现在 －0.5 V vs. RHE（相比 H 池中的 －0.8 V vs. RHE）时，达 54.7%，是 H 池的 3 倍[52]。Cu_1-MoS_2 流动池系统在 －0.6 V 下实现了 57.02% 的 FE_{urea} 和 23.31 mmol/(h·g) 的尿素产率，分别比 H 池高 1.68 和 2.50 倍[74]。

3.3 膜电极电解池

膜电极电解池（membrane electrode assembly，MEA）是一种新兴的电化学反应装置，已在电催化领域有应用实例，可以实现较高的电流密度[122－123]。其结构与流动池相似，特色在于阴极侧的 GDE 和阳极侧的催化剂通过离子交换膜分离。在 MEA 的配置下，阴极侧不必使用液态电解质，水分能够以蒸汽的形式或者从阳极侧的液体中扩散过来获得。该方式有效避免了电解质溢流到 GDE 上的问题，同时降低了欧姆电阻[124]。此外，MEA 的产物为气相，便于后续冷凝收集，从而提高了电化学系统的稳定性和能源效率。3 种电解池结构如图 9 所示。



(a) H型电解池 (b) 流动相电解池 (c) 膜电极电解池

图 9 电催化反应的电解池类型

Fig. 9 Types of electrolytic cells for electrocatalytic reactions

4　结论与展望

尿素作为全球最重要的氮肥原料，其传统工业生产面临高能耗和环境污染的双重压力。电催化 C—N 偶联反应在常温、常压状态下，能利用 CO_2 和含氮物质生成高附加值产品尿素，兼具绿色可持续和节能减排优势，有望替代传统工业尿素合成过程。本文系统综述了电催化尿素合成的研究进展，基于催化剂的关键优化策略（组分协同、缺陷调控、结构优化等）对现有催化剂进行了系统性的分类和评述，并厘清 C—N 偶联的机制和反应装置，为电催化 C—N 偶联合成尿素提供研究基础。理论层面来讲，选择具有协同效应的金属组合是提高 C—N 偶联选择性和活性的有效途径；通过精准引入缺陷（如氧空位、金属空位）、掺杂或构建界面电子通道，可以有效调节催化剂表面的电子密度，增强对关键中间体的吸附能，优化反应路径；使用高比表面积的载体（如碳材料、纳米材料）并强化其与活性金属的相互作用，能分散活性位点并提供稳定的配位环境；通过构建特殊纳米结构（如异质结构、原子级分散催化剂、限域结构、特定晶面暴露等），可以有效优化活性位点的几何构型和电子特性，促进反应物吸附与转化。C—N 偶联路径受反应物种类、催化剂特性及电解环境影响而呈现显著差异性，一般来讲，反应物分子的吸附活化为起始步骤，随后进行复杂的定向偶联。电催化 C—N 偶联反应装置主要包括 H 型电解池、流动相电解池、MEA 3 类，在气/液反应物传质、产物选择性及能量效率等方面表现出不同的优势与局限。本综述通过对核心要素的系统分析，不仅深刻阐释了当前电催化合成尿素技术的现状与挑战，更为未来的技术突破指明了方向，对推动该技术从实验室走向工业化应用具有重要的理论指导价值。

尽管电催化合成尿素领域在过去数年已有较大突破，但仍存在一些挑战。对未来发展前景进行了展望，以期推动该领域的进一步发展：

1）深入探究催化反应途径与机制是设计高效催化剂的关键。初始 C—N 键形成以及关键中间体的生成尤为重要，深入剖析多步偶联反应，明确 C—N 中间体的相互作用及协同机制意义重大。但复杂的反应网络和原位表征技术的局限等限制了电催化剂的发展，超出了试错实践。未来的重要方向之一是将催化剂优化策略与先进原位表征和高通量理论计算（如基于机器学习的 DFT）相结合，通过数据驱动的机器学习平行分析，建立原子物理化学特征之间相关性的有效方法，并有望建立普适性描述符，为阐明表面行为和理性设计高效催化剂提供新标准。

2）高效、稳定的催化剂是实现工业化尿素合成的核心。未来的研究应聚焦于催化剂“结构（成分 – 载体 – 形貌 – 电子态） – 性能”关系的深层次理解，实现催化剂的定向设计与精准合成，特别是提高比催化活性（密集位点）。同时，催化剂的稳定性是工业应用的关键瓶颈，应深入探究实际工作环境下的失活机制（如活性位点中毒、结构坍塌、电化学腐蚀等），从而设计出耐受高电流密度和复杂体系的催化剂。

3）电化学反应装置的设计和电极配置对 C—N 偶联反应的电流密度与产物分布有重要影响。现阶段实验室研究多采用 H 池，未来在考虑综合条件下如何更新反应装置构型与设计是重要发展方向。此外，结合 3D 设计、微流控等新兴技术可以提升装置局部传质效率，优化反应条件的协同作用等推动电催化尿素合成装置向更加高效、可定制化、智能化的方向发展。

4）将实验室成果推向工业化应用的过程仍存在严峻挑战。诸多因素（如电极面积放大、欧姆降等）导致系统中的电流密度难以达到工业应用标准（200 mA/cm^2）。此外，工业废水中除含有硝酸盐（1 000 mg/L NO_3^--N）外，Cl^-、SO_4^{2-}、有机物、重金属等干扰离子会导致催化剂活性下降或选择性降低，甚至引起催化剂中毒失活。工业废气中的 CO_2 体积分数通常较低，如在烟道气中体积分数为 10% ~15%，这对 CO_2 的捕获、富集和活化提出了更高的要求。未来的研究必须从系统工程和应用的角度出发，定量评估不同杂质对催化剂性能的具体影响机制和程度，开发具有高抗干扰性、低成本的催化剂，提高低 CO_2 体积分数体系下利用率，研究有效的预处理策略来去除或降低关键杂质的浓度，并进行全面的技术经济性分析和生命周期评估。

参考文献

[1] World Meteorological Organization. WMO′s greenhouse gas bulletin [R]. Geneva: WMO, 2023

[2] Feldman D R, Collins W D, Gero P J, et al. Observational determination of surface radiative forcing by CO_2 from 2000 to 2010 [J]. Nature, 2015, 519(7543): 339. DOI: 10.1038/nature14240

[3] Shindell D, Smith C J. Climate and air-quality benefits of a realistic phase-out of fossil fuels[J]. Nature, 2019, 573(7774): 408. DOI: 10.1038/s41586 – 019 – 1554 – z

[4] Li Hanke, Dang Chengxiong, Yang Guangxing, et al. Process intensification techniques towards carbon dioxide capture: a review [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(12): 4919

[5] Jiang Kaiqi, Feron P, Cousins A, et al. Achieving zero/negative-emissions coal-fired power plants using amine-based postcombustion CO_2 capture technology and biomass cocombustion[J]. Environmental

Science & Technology, 2020, 54(4): 2429. DOI: 10.1021/acs.est.9b07388

[6] Wang Genxiang, Chen Junxiang, Ding Yichun, et al. Electrocatalysis for CO_2 conversion: from fundamentals to value-added products[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(8): 4993. DOI: 10.1039/D0CS00071J

[7] Hao Derek, Liu Yang, Gao Shuyan, et al. Emerging artificial nitrogen cycle processes through novel electrochemical and photochemical synthesis[J]. Materials Today, 2021, 46: 212. DOI: 10.1016/j.mattod.2021.01.029

[8] Glibert P M, Harrison J, Heil C, et al. Escalating worldwide use of urea: a global change contributing to coastal eutrophication[J]. Biogeochemistry, 2006, 77(3): 441. DOI: 10.1007/s10533-005-3070-5

[9] Liu Junxian, Guo Xiangyu, Frauenheim T, et al. Urea electrosynthesis accelerated by theoretical simulations[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(14): 2313420. DOI: 10.1002/adfm.202313420

[10] Li Chun, Zhu Qiuji, Song Chaojie, et al. Electrocatalysts for urea synthesis from CO_2 and nitrogenous species: from CO_2 and N_2/NO_x reduction to urea synthesis[J]. ChemSusChem, 2024: e202401333. DOI: 10.1002/cssc.202401333

[11] Qian Jin, An Qi, Fortunelli A, et al. Reaction mechanism and kinetics for ammonia synthesis on the Fe(111) surface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(20): 6288. DOI: 10.1021/jacs.7b13409

[12] Luo Yuting, Xie Ke, Ou Pengfei, et al. Selective electrochemical synthesis of urea from nitrate and CO_2 via relay catalysis on hybrid catalysts[J]. Nature Catalysis, 2023, 6(10): 939. DOI: 10.1038/s41929-023-01020-4

[13] Yu Jie, Ren Xinghui, Lu Jinwei, et al. Cobalt doping of porous graphitic carbon nitride with CoN bonds promotes electrocatalytic N_2 fixation under ambient conditions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 902: 163862. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.163862

[14] Mei Zongwei, Zhou Yulong, Lü Weiqiang, et al. Recent progress in electrocatalytic urea synthesis under ambient conditions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(38): 12477. DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c03681

[15] Zhang Chu, Chen Shijie, Guo Liwei, et al. Recent advances in urea electrocatalysis: applications, materials and mechanisms[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2024, 42: 3441. DOI: 10.1002/cjoc.202400442

[16] Shibata M, Yoshida K, Furuya N. 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. DOI: 10.1016/0022-0728(95)03992-P

[17] 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. DOI: 10.1039/D2EY00038E

[18] Mao Yini, Ren Fei, Gou Qiao, et al. Enhanced performance of oxygen vacancy-rich In-TiO_2 materials for electrocatalytic urea synthesis via a relay catalysis strategy[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 150052. DOI: 10.1016/j.cej.2024.150052

[19] Wang Fuzhou, Shang Shiyao, Li Zhuohang, et al. Selective urea electrosynthesis from nitrate and CO_2 on isolated copper alloyed ruthenium[J]. ACS Energy Letters, 2024, 9(9): 4624. DOI: 10.1021/acsenergylett.4c01989

[20] Xiang Jiaqi, Qiang Chaofan, Shang Shiyao, et al. Relay catalysis of isolated rhodium-alloyed copper boosts urea electrosynthesis from nitrate and CO_2[J]. ACS Nano, 2024, 18(43): 29856. DOI: 10.1021/acsnano.4c09906

[21] Wan Yuying, Zhang Zhuoyan, Qian Jinmei, et al. Single-atom Rh_1 alloyed Co for urea electrosynthesis from CO_2 and NO_3^-[J]. Nano Letters, 2024, 24(35): 10928. DOI: 10.1021/acs.nanolett.4c02767

[22] Chen Kai, Ma Danyang, Zhang Ying, et al. Urea electrosynthesis from nitrate and CO_2 on diatomic alloys[J]. Advanced Materials, 2024, 36(30): 2402160. DOI: 10.1002/adma.202402160

[23] 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. DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c03400

[24] Meng Nannan, Huang Yanmei, Liu Yang, et al. Electrosynthesis of urea from nitrite and CO_2 over oxygen vacancy-rich ZnO porous nanosheets[J]. Cell Reports Physical Science, 2021, 2(3): 100378. DOI: 10.1016/j.xcrp.2021.100378

[25] 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. DOI: 10.1016/j.xcrp.2022.100869

[26] Kayan D B, Köleli F. Simultaneous electrocatalytic reduction of dinitrogen and carbon dioxide on conducting polymer electrodes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 88. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.07.045

[27] Geng Zhigang, Liu Yan, Kong Xiangdong, et al. Achieving a record-high yield rate of 120.9 for N_2 electrochemical reduction over Ru single-atom catalysts[J]. Advanced Materials, 2018, 30(40): 1803498. DOI: 10.1002/adma.201803498

[28] Chen Chen, Zhu Xiao Rong, Wen Xiaojian, et al. Coupling N_2 and CO_2 in H_2O to synthesize urea under ambient conditions[J]. Nature Chemistry, 2020, 12(8): 717. DOI: 10.1038/s41557-020-0481-9

[29] Cao Yongyong, Meng Yuxiao, Wu Yuting, et al. Metal-free boron nanosheet as "buffer electron pool" for urea and ethanol synthesis via C—N and C—C coupling[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(44): 23843. DOI: 10.1039/D2TA06739K

[30] 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. DOI: 10.1021/acsenergylett.1c02471

[31] Tang Cheng, Qiao Shizhang. How to explore ambient electrocatalytic nitrogen reduction reliably and insightfully[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(12): 3166. DOI: 10.1039/C9CS00280D

[32] Wang Yan, Xia Shuai, Cai Rui, et al. Dynamic reconstruction of two-dimensional defective Bi nanosheets for efficient electrocatalytic urea synthesis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(16): e202318589. DOI: 10.1002/anie.202318589

[33] Chen Xiangyu, Lv 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. DOI: 10.1021/jacs.4c03156

[34] Zhang Zheng, Li Danyang, Tu Yunchuan, et al. Electrocatalytic synthesis of C—N coupling compounds from CO_2 and nitrogenous species[J]. SusMat, 2024, 4(2): e193. DOI: 10.1002/sus2.193

[35] Jiang Minghang, Zhu Mengfei, Wang Mengjun, et al. Review on electrocatalytic coreduction of carbon dioxide and nitrogenous species for urea synthesis[J]. ACS Nano, 2023, 17(4): 3209.

DOI：10.1021/acsnano.2c11046
[36]鄢维，李渊. 基于尿素电合成反应的电催化剂研究进展[J]. 分子催化，2023，37(2)：187
Yan Wei，Li Yuan. Recent progress on the electrocatalysts for urea electrosynthesis reactions[J]. J Mol Catal (China)，2023，37(2)：187. DOI：10.16084/j.issn1001-3555.2023.02.008
[37]Lv Chade，Liu Jiawei，Lee Carmen，et al. Emerging p-block-element-based electrocatalysts for sustainable nitrogen conversion[J]. ACS Nano，2022，16(10)：15512. DOI：10.1021/acsnano.2c07260
[38]Li Qiuyue，Liu Jingjing，Wu Ze，et al. Recent advances in electrocatalytic C—N coupling for urea synthesis[J]. ChemSusChem，2024：e202401865. DOI：10.1002/cssc.202401865
[39]Leverett J，Tran-Phu T，Yuwono J A，et al. Tuning the coordination structure of Cu-N-C single atom catalysts for simultaneous electrochemical reduction of CO_2 and NO_3^- to urea[J]. Advanced Energy Materials，2022，12(32)：2201500. DOI：10.1002/aenm.202201500
[40]Lv C，Lee C，Zhong Lixiang，et al. A defect engineered electrocatalyst that promotes high-efficiency urea synthesis under ambient conditions[J]. ACS Nano，2022，16(5)：8213. DOI：10.1021/acsnano.2c01956
[41]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. DOI：10.1038/s41893-021-00741-3
[42]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. DOI：10.1021/acsnano.2c01177
[43]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(1)：4491. DOI：10.1038/s41467-023-40273-2
[44]Wu Zhenyu，Karamad M，Yong Xue，et al. Electrochemical ammonia synthesis via nitrate reduction on Fe single atom catalyst[J]. Nature Communications，2021，12(1)：2870. DOI：10.1038/s41467-021-23115-x
[45]Xie Yawei，Ni Shiyi，Wang Shiming，et al. Enhanced nitrate removal by alcohol-involved nitrate photolysis-induced advanced reduction process[J]. Chemical Engineering Journal，2023，473：145244. DOI：10.1016/j.cej.2023.145244
[46]Tang Yu，Ran Pan，Zhong Linjun，et al. Synergistic effects of metallic IrCo for promoted nitrate reduction in industrial-relevant wastewater level[J]. Chemical Engineering Journal，2024，500：157518. DOI：10.1016/j.cej.2024.157518
[47]Li Jie，Zhan Guangming，Yang Jianhua，et al. Efficient ammonia electrosynthesis from nitrate on strained ruthenium nanoclusters[J]. Journal of the American Chemical Society，2020，142(15)：7036. DOI：10.1016/j.cej.2024.157518
[48]Stayner T，Schullehner J，Semark B D，et al. Exposure to nitrate from drinking water and the risk of childhood cancer in Denmark[J]. Environment International，2021，155：106613. DOI：10.1016/j.envint.2021.106613
[49]Huang Yanmei，Wang Yuting，Wu Yongmeng，et al. Electrocatalytic construction of the C—N bond from the derivates of CO_2 and N_2[J]. Science China Chemistry，2022，65(2)：204. DOI：10.1007/s11426-021-1173-8
[50]Wu Xuanhao，Du Jiaxin，Gao Yanxia，et al. Progress and challenges in nitrous oxide decomposition and valorization[J]. Chemical Society Reviews，2024，53(16)：8379. DOI：10.1039/D3CS00919J
[51]Zhang Xiaoran，Zhu Xiaorong，Bo Shuowen，et al. Electrocatalytic urea synthesis with 63.5% faradaic efficiency and 100% N-selectivity via one-step C—N coupling[J]. Angewandte Chemie International Edition，2023，62(33)：e202305447. DOI：10.1002/anie.202305447
[52]Yang Yidong，Wu Guanzheng，Jiang Jiadi，et al. Stabilization of $Cu^{\delta+}$ sites within MnO_2 for superior urea electro-synthesis[J]. Advanced Materials，2024，36(41)：2409697. DOI：10.1002/adma.202409697
[53]Zhang Yue，Fan Xiaoya，He Xun，et al. Ambient electrosynthesis of urea from carbon dioxide and nitrate over Mo_2C nanosheet[J]. Chinese Chemical Letters，2024，35(8)：109806. DOI：10.1016/j.cclet.2024.109806
[54]Yin Huaqing，Sun Zuoshu，Zhao Qiuping，et al. Electrochemical urea synthesis by co-reduction of CO_2 and nitrate with Fe^{II}-Fe^{III} OOH@$BiVO_4$ heterostructures[J]. Journal of Energy Chemistry，2023，84：385. DOI：10.1016/j.jechem.2023.05.032
[55]Zhan Peng，Zhuang Jinjie，Yang Shuai，et al. Efficient electrosynthesis of urea over single-atom alloy with electronic metal support interaction[J]. Angewandte Chemie International Edition，2024，63(33)：e202409019. DOI：10.1002/anie.202409019
[56]Zhou Jin，Han Shuhe，Yang Rong，et al. Linear adsorption enables NO selective electroreduction to hydroxylamine on single Co sites[J]. Angewandte Chemie International Edition，2023，62(27)：e202305184. DOI：10.1002/anie.202305184
[57]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. DOI：10.1016/j.apcatb.2023.123662
[58]Qiao Botao，Wang Aiqin，Yang Xiaofeng，et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt_1/FeO_x[J]. Nature Chemistry，2011，3(8)：634. DOI：10.1038/nchem.1095
[59]Wang Yao，Zheng Xiaobo，Wang Dingsheng. Design concept for electrocatalysts[J]. Nano Research，2022，15(3)：1730. DOI：10.1007/s12274-021-3794-0
[60]Li Zesheng，Li Bolin，Hu Yifan，et al. Emerging ultrahigh-density single-atom catalysts for versatile heterogeneous catalysis applications：redefinition，recent progress，and challenges[J]. Small Structures，2022，3(6)：2200041. DOI：10.1002/sstr.202200041
[61]Masami S，Kohji Y，Nagakazu F. 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. DOI：10.1016/S0022-0728(01)00363-1
[62]Liu Xin，Jiao Yan，Zheng Yao，et al. Mechanism of C—N bonds formation in electrocatalytic urea production revealed by ab initio molecular dynamics simulation[J]. Nature Communications，2022，13(1)：5471. DOI：10.1038/s41467-022-33258-0
[63]Yang Guolin，Hsieh C T，Ho Y S，et al. Gaseous CO_2 coupling with N-containing intermediates for key C—N bond formation during urea production from coelectrolysis over Cu[J]. ACS Catalysis，2022，12(18)：11494. DOI：10.1021/acscatal.2c02346
[64]Krzywda P M，Paradelo R A，Benes N E，et al. Carbon-nitrogen bond formation on Cu electrodes during CO_2 reduction in NO_3^- solution[J]. Applied Catalysis B：Environmental，2022，316：121512. DOI：10.1016/j.apcatb.2022.121512
[65]Mondal B，Basu K，Jana R，et al. Copper nanoclusters for catalytic carbon-carbon and carbon-nitrogen bond formations[J]. ACS Applied Nano Materials，2022，5(6)：7932. DOI：10.1021/acsanm.2c01009

[66] Guo Peng, Wang Xindong, Wang Yufei, et al. Electroreduction of CO_2 and nitrate for urea synthesis on a low-coordinated copper catalyst[J]. Chemical Communications, 2024, 60(98): 14649. DOI: 10.1039/D4CC05002A

[67] Qiu Weibin, Qin Shimei, Li Yibao, et al. Overcoming electrostatic interaction via pulsed electroreduction for boosting the electrocatalytic urea synthesis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(24): e202402684. DOI: 10.1002/anie.202402684

[68] Wang Xiyang, Li Zhen, Li Xinbo, et al. Embedding reverse electron transfer between stably bare Cu nanoparticles and cation-vacancy $CuWO_4$ [J]. Advanced Materials, 2024, 36(49): 2412570. DOI: 10.1002/adma.202412570

[69] Zhao Changxin, Li Boquan, Liu Jianing, et al. Intrinsic electrocatalytic activity regulation of M-N-C single-atom catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(9): 4448. DOI: 10.1002/anie.202003917

[70] Chen Guangbo, Liu Pan, Liao Zhongquan, et al. Zinc-mediated template synthesis of Fe-N-C electrocatalysts with densely accessible Fe-N active sites for efficient oxygen reduction [J]. Advanced Materials, 2020, 32(8): 1907399. DOI: 10.1002/adfm.202102420

[71] Tu Huanlu, Zhang Haixia, Song Yanhui, et al. Electronic asymmetry engineering of Fe-N-C electrocatalyst via adjacent carbon vacancy for boosting oxygen reduction reaction [J]. Advanced Science, 2023, 10(32): 2305194. DOI: 10.1002/advs.202305194

[72] Liu Junxian, Lü Xingshuai, Ma Yandong, et al. Electrocatalytic urea synthesis via N_2 dimerization and universal descriptor[J]. ACS Nano, 2023, 17(24): 25667. DOI: 10.1021/acsnano.3c10451

[73] Wei Xiaoxiao, Liu Yingying, Zhu Xiaorong, et al. Dynamic reconstitution between copper single atoms and clusters for electrocatalytic urea synthesis [J]. Advanced Materials, 2023, 35(18): 2300020. DOI: 10.1002/adma.202300020

[74] Du Wenyu, Sun Zeyi, Chen Kai, et al. Synergistic Cu single atoms and MoS_2-edges for tandem electrocatalytic reduction of NO_3^- and CO_2 to urea[J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(43): 2401765. DOI: 10.1002/aenm.202401765

[75] Kong Lingyi, Jiao Dongxu, Wang Zhongxu, et al. Single metal atom anchored on porous boron nitride nanosheet for efficient collaborative urea electrosynthesis: a computational study [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138885. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138885

[76] Zhang Hongwei, Jin Xindie, Lee J, et al. Tailoring of active sites from single to dual atom sites for highly efficient electrocatalysis [J]. ACS Nano, 2022, 16(11): 17572. DOI: 10.1021/acsnano.2c06827

[77] Fang Cong, Zhou Jian, Zhang Lili, et al. Synergy of dual-atom catalysts deviated from the scaling relationship for oxygen evolution reaction[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 4449. DOI: 10.1038/s41467-023-40177-1

[78] Hu Jundie, Yang Fengyi, Qu Jiafu, et al. Synergetic bimetallic catalysts: a remarkable platform for efficient conversion of CO_2 to high value-added chemicals [J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 87: 162. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.08.009

[79] Xu Mengqiu, Wu Fangfang, Zhang Ye, et al. Kinetically matched C—N coupling toward efficient urea electrosynthesis enabled on copper single-atom alloy [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 6994. DOI: 10.1038/s41467-023-42794-2

[80] Zhang Yangyang, Zhao Yajun, Sendeku M G, et al. Tuning intermediates adsorption and C—N coupling for efficient urea electrosynthesis via doping Ni into Cu[J]. Small Methods, 2024, 8(3): 2300811. DOI: 10.1002/smtd.202300811

[81] Zhou Yulong, Yang Baopeng, Huang Zhencong, et al. Cu-Ni alloy nanocrystals with heterogenous active sites for efficient urea synthesis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 343: 123577. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123577

[82] Du Jirui, Wang Haohao, Yue Caiwei, et al. Bimetallic doped graphite carbon nitride electrocatalyst for efficient urea synthesis [J]. Applied Surface Science, 2024, 658: 159854. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.159854

[83] Ma Zengying, Xia Xueqian, Song Bowen, et al. Electrochemical urea production over diatomic Fe-Ni catalyst: a mechanism for C—N coupling[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(35): 46323. DOI: 10.1021/acsami.4c09346

[84] Yu Yaodong, Sun Yuyao, Han Jiani, et al. Achieving efficient urea electrosynthesis through improving the coverage of a crucial intermediate across a broad range of nitrate concentrations [J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(14): 5183. DOI: 10.1039/D4EE01878H

[85] Chida Y, Tomimori T, Ebata T, et al. Experimental study platform for electrocatalysis of atomic-level controlled high-entropy alloy surfaces[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 4492. DOI: 10.1038/s41467-023-40246-5

[86] Luo Heng, Li Lu, Lin Fangxu, et al. Sub-2 nm microstrained high-entropy-alloy nanoparticles boost hydrogen electrocatalysis [J]. Advanced Materials, 2024, 36(32): 2403674. DOI: 10.1002/adma.202403674

[87] Wang Yaoxing, Zhang Yang, Xing Pengyu, et al. Self-encapsulation of high-entropy alloy nanoparticles inside carbonized wood for highly durable electrocatalysis[J]. Advanced Materials, 2024, 36(28): 2402391. DOI: 10.1002/adma.202402391

[88] Gao Guoliang, Yu Yangyang, Zhu Guang, et al. High entropy alloy electrocatalysts[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 99: 335. DOI: 10.1016/j.jechem.2024.07.049

[89] Hu Zhiwei, Chen Kuangyin, Zhu Yihua, et al. Synergistic effects of ptrhnifecu high entropy alloy nanocatalyst for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions[J]. Small, 2024, 20(26): 2309819. DOI: 10.1002/smll.202309819

[90] Li Hanjun, Huang Honggang, Chen Yao, et al. High-entropy alloy aerogels: a new platform for carbon dioxide reduction [J]. Advanced Materials, 2023, 35(2): 2209242. DOI: 10.1002/adma.202209242

[91] Zhang Dan, Zhao Huan, Wu Xueke, et al. Multi-site electrocatalysts boost pH-universal nitrogen reduction by high-entropy alloys[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(9): 2006939. DOI: 10.1002/adfm.202006939

[92] Zhang Qingqing, Li Ruiyi, Li Zaijun, et al. Mild and scalable synthesis of a high performance $CrFeCoNiRu_{0.05}$ high entropy nano-alloy/carbon electrocatalyst for efficient urea production with a chelate-based ionic liquid[J]. New Journal of Chemistry, 2024, 48(21): 9738. DOI: 10.1039/D4NJ00835A

[93] Wu Wenjie, Yang Yulu, Wang Yitong, et al. Boosting electrosynthesis of urea from N_2 and CO_2 by defective Cu-Bi[J]. Chem Catalysis, 2022, 2(11): 3225. DOI: 10.1016/j.checat.2022.09.012

[94] Zhang Ying, Li Zhuohang, Chen Kai, et al. Promoting electroreduction of CO_2 and NO_3^- to urea via tandem catalysis of Zn single atoms and In_2O_{3-x}[J]. Advanced Energy Materials, 2024: 2402309. DOI: 10.1002/aenm.202402309

[95] Pan Lu, Wang Jingnan, Lu Fei, et al. Single-atom or dual-atom in TiO_2 nanosheet: which is the better choice for electrocatalytic urea synthesis? [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023,

62(8)：e202216835. DOI：10.1002/anie.202216835
[96] 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. DOI: 10.1038/s41467-022-33066-6
[97] Song Xinning, Ma Xiaodong, Chen Tianhui, et al. Urea synthesis via coelectrolysis of CO_2 and nitrate over heterostructured Cu-Bi catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(37): 25813. DOI: 10.1021/jacs.4c08564
[98] Wang Kunyu, Zhang Jiaqi, Hsu Yuchuan, et al. Bioinspired framework catalysts: from enzyme immobilization to biomimetic catalysis[J]. Chemical Reviews, 2023, 123(9): 5347. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00879
[99] Marchetti L, Levine M. Biomimetic catalysis[J]. ACS Catalysis, 2011, 1(9): 1090. DOI: 10.1021/cs200171u
[100] Campbell W H. Nitrate reductase structure, function and regulation: bridging the gap between biochemistry and physiology[J]. Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol, 1999, 50: 277. DOI: 10.1146/annurev.arplant.50.1.277
[101] Habib U, Hoffman M. Effect of molybdenum and tungsten on the reduction of nitrate in nitrate reductase, a DFT study[J]. Chemistry Central Journal, 2017, 11(1): 35. DOI: 10.1186/s13065-017-0263-7
[102] Lu Yuxuan, Zhou Ling, Wang Shuangyin, et al. Defect engineering of electrocatalysts for organic synthesis[J]. Nano Research, 2023, 16(2): 1890. DOI: 10.1007/s12274-022-4858-5
[103] Liu Xiaoni, Liu Xiaobin, Li Caixia, et al. Defect engineering of electrocatalysts for metal-based battery[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, 45: 27. DOI: 10.1016/S1872-2067(22)64168-8
[104] 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. DOI: 10.1021/jacs.2c03452
[105] Huang Dashuai, Qiu Xiaofeng, Huang Jiarun, et al. Electrosynthesis of urea by using Fe_2O_3 nanoparticles encapsulated in a conductive metal-organic framework[J]. Nature Synthesis, 2024, 3(11): 1404. DOI: 10.1038/s44160-024-00603-8
[106] 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. DOI: 10.1002/anie.202210958
[107] Cheng Mingyu, Wang Shao, Dai Zechuan, et al. Rectifying heterointerface facilitated C—N coupling dynamics enables efficient urea electrosynthesis under ultralow potentials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024: e202413534. DOI: 10.1002/anie.202413534
[108] Li Yang, Zheng Shisheng, Liu Hao, et al. Sequential co-reduction of nitrate and carbon dioxide enables selective urea electrosynthesis[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 176. DOI: 10.1038/s41467-023-44131-z
[109] Zhang Bikun, Zhou Jian, Sun Zhimei. MBenes: progress, challenges and future[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(30): 15865. DOI: 10.1039/D2TA03482D
[110] Seetharaman A, Kandasamy M, Khanolkar H, et al. MBenes: powering the future of energy storage and electrocatalysis[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 100: 113310. DOI: 10.1016/j.est.2024.113310
[111] Zhu Xiaorong, Zhou Xiaocheng, Jing Yu, et al. Electrochemical synthesis of urea on MBenes[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4080. DOI: 10.1038/s41467-021-24400-5
[112] Wang Tongzhou, Cao Xuejie, Jiao Lifang. MOFs-derived carbon-based metal catalysts for energy-related electrocatalysis[J]. Small, 2021, 17(22): 2004398. DOI: 10.1002/smll.202004398
[113] Zhu Xiaorong, Ge Ming, Yuan Xiaolei, et al. Rational linker design for enhanced performance of MOF-derived catalysts in electrochemical urea synthesis[J]. Small Methods, 2024: 2400604. DOI: 10.1002/smtd.202400604
[114] Yuan Menglei, Chen Junwu, Zhang Honghua, et al. Host-guest molecular interaction promoted urea electrosynthesis over a precisely designed conductive metal-organic framework[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(5): 2084. DOI: 10.1039/D1EE03918K
[115] Zheng Fuqin, Zhang Ziwei, Zhang Chunmei, et al. Advanced electrocatalysts based on metal-organic frameworks[J]. ACS Omega, 2020, 5(6): 2495. DOI: 10.1021/acsomega.9b03295
[116] Feng Xueting, Chen Guanzhen, Cui Zhibo, et al. Engineering electronic structure of nitrogen-carbon sites by sp^3-hybridized carbon and incorporating chlorine to boost oxygen reduction activity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(1): e202316314. DOI: 10.1002/ange.202316314
[117] Yuan Menglei, Chen Junwu, Xu Yong, et al. Highly selective electroreduction of N_2 and CO_2 to urea over artificial frustrated Lewis pairs[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(12): 6605. DOI: 10.1039/D1EE02485J
[118] Yuan Menglei, Chen Junwu, Bai Yiling, et al. Unveiling electrochemical urea synthesis by Co-activation of CO_2 and N_2 with mott-schottky heterostructure catalysts[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(19): 10910. DOI: 10.1002/anie.202101275
[119] Chen Qin, Wang Xiqing, Zhou Yajiao, et al. Electrocatalytic CO_2 reduction to C_{2+} products in flow cells[J]. Advanced Materials, 2024, 36(5): 2303902. DOI: 10.1002/adma.202303902
[120] Liang Shuyu, Altaf N, Huang Liang, et al. Electrolytic cell design for electrochemical CO_2 reduction[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2020, 35: 90. DOI: 10.1016/j.jcou.2019.09.007
[121] Hu Lin, Xing Zhuo, Feng Xiaofeng. Understanding the electrocatalytic interface for ambient ammonia synthesis[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(2): 430. DOI: 10.1021/acsenergylett.9b02679
[122] Liu Junyu, Peng Luwei, Zhou Yue, et al. Metal-organic-frameworks-derived Cu/Cu_2O catalyst with ultrahigh current density for continuous-flow CO_2 electroreduction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(18): 15739. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b03892
[123] Senthilkumar P, Mohapatra M, Basu S. The inchoate horizon of electrolyzer designs, membranes and catalysts towards highly efficient electrochemical reduction of CO_2 to formic acid[J]. RSC Advances, 2022, 12(3): 1287. DOI: 10.1039/d1ra05062a
[124] Zhong Yuan, Xiong Hailong, Low Jingxiang, et al. Recent progress in electrochemical C—N coupling reactions[J]. eScience, 2023, 3(1): 100086. DOI: 10.1016/j.esci.2022.11.002

（编辑　刘　彤）