

铜镍合金电催化二氧化碳和硝酸盐合成尿素

赵佳, 徐广阔, 蔡湘程, 彭丽*, 杨述良, 李军

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: [目的] 为实现 CO_2 和 NO_3^- 通过 C—N 偶联绿色合成尿素, 制备一种新型的碳纸基铜镍合金 ($\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$) 催化剂。[方法] 使用 CO_2 热活化工艺制备缺陷碳纸, 再通过快速碳热冲击法合成一系列具有不同 Cu/Ni 投料比(物质的量之比)的催化剂, 通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线能谱元素成像(EDS mapping)、X 射线粉末衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、X 射线光电子能谱(XPS)对催化剂的形貌与结构进行分析。对催化剂电催化 C—N 偶联合成尿素的性能进行测试, 通过表征催化剂的电化学阻抗与电化学活性面积来分析催化机理。[结果] 形貌表征结果显示催化剂呈现大小不一的类球形纳米颗粒形状, 且 Cu 元素与 Ni 元素分布均匀。结构表征结果证明了催化剂的合金构型, 并揭示金属以氧化态的形式存在于催化剂表面, 在测试的负电位下被还原为金属态, 提升催化活性。电催化测试结果表明 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 催化剂在 -0.57 V vs 可逆氢电极(RHE)的测试电位下尿素产率达到 $98.9\ \mu\text{g}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$, 尿素法拉第效率为 34.1%。[结论] 本研究通过构筑合金的策略解决单一金属催化剂导致的选择性或产率较低的问题, 制备的 $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ 催化剂具有相对优异的电催化 C—N 偶联合成尿素综合性能, 为尿素的绿色合成提供了应用前景。

关键词: 尿素合成; 电催化; C—N 偶联; 合金纳米颗粒

中图分类号: TQ426.8

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)05-0818-12

Electrocatalytic synthesis of urea from carbon dioxide and nitrate using Cu-Ni alloy

ZHAO Jia, XU Guangkuo, CAI Xiangcheng, PENG Li*, YANG Shuliang, LI Jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: [Objective] The intensive exploitation of fossil fuels has led to excessive carbon dioxide (CO_2) emissions, triggering a cascade of environmental challenges. Consequently, the effective utilization of CO_2 has garnered widespread research interest. Among various strategies, electrocatalysis offers a viable approach to convert CO_2 into multi-carbon products. Additionally, it is possible within the CO_2 reduction electrocatalytic framework to introduce NO_3^- for C—N coupling reactions aiming at synthesizing the high-value product, urea. This reaction pathway not only introduces an innovative concept for eco-friendly CO_2 conversion but also addresses NO_3^- pollution from fertilizer-dependent agriculture and industry, paving the way for efficient and clean urea production. Nevertheless, the current state of electrocatalytic C—N coupling for urea synthesis still encounters challenges such as low Faraday efficiency (FE) and lack of control over product selectivity. This work focuses on the study of Cu-Ni catalysts in the electrochemical synthesis of urea via C—N coupling and seeks to enhance the performance of urea electrocatalysis through the creation of alloys techniques. [Methods] Cu and Ni salt precursors were anchored onto a carbon substrate enriched with defects following a rapid carbothermal shock, resulting in the formation of Cu and Ni alloy catalysts. And a series of $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ alloy catalysts were meticulously crafted by varying the Cu/Ni precursor ratios. The morphology and structure of the catalysts were analyzed using

收稿日期: 2024-04-30 录用日期: 2024-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(22373080, 22078274)

* 通信作者: li.peng@xmu.edu.cn

引文格式: 赵佳, 徐广阔, 蔡湘程, 等. 铜镍合金电催化二氧化碳和硝酸盐合成尿素[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(5): 818-829.

Citation: ZHAO J, XU G K, CAI X C, et al. Electrocatalytic synthesis of urea from carbon dioxide and nitrate using Cu-Ni alloy [J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(5): 818-829. (in Chinese)



scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS mapping), X-ray powder diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrocatalytic performance of the catalysts for C—N coupling to urea were tested, and the catalytic mechanism was analyzed by characterizing the electrochemical impedance and electrochemical active surface of the catalysts. [Results] Morphological characterization showed that the catalyst presented nanoparticles of varying sizes with a spherical-like shape, and the distribution of Cu and Ni elements was uniform. Structural characterization confirmed the alloy configuration of the catalyst and revealed that metals existed as oxides on the catalyst surface, which were reduced to metallic states under the tested negative potential, enhancing catalytic activity. Electrocatalytic performance evaluations reveal that the Cu₇-Ni₃/CP catalyst, with a Cu/Ni precursor ratio of 7 : 3, exhibited superior electrocatalytic activity. At a test potential of -0.57 V vs reversible hydrogen electrode (RHE), this catalyst achieved a urea FE of 34.1% and a yield of 98.9 μg/(h · cm²). Compared with reported catalysts, Cu₇-Ni₃/CP catalyst demonstrated commendable selectivity for electrocatalytic C—N coupling to urea. The results of electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical active surface area indicated that the addition of metallic Cu helped reduce impedance and facilitated electron transfer, while the addition of metallic Ni enhanced the intrinsic catalytic activity. [Conclusions] By employing a strategy of constructing alloys to compensate for the issues of low selectivity or yield caused by single metal catalysts, the Cu₇-Ni₃/CP catalyst obtained by adjusting the ratio of metallic Cu and Ni exhibited excellent overall performance in urea synthesis. This work provides an alternative strategy for the recovery of NO₃⁻ and CO₂ to produce high value-added chemicals, with promising application prospects.

Keywords: urea synthesis; electrocatalysis; C—N coupling; alloy nanoparticle

尿素[CO(NH₂)₂]是农作物最重要的肥料之一,对粮食生产具有重要影响^[1].目前,主要的尿素合成方法仍然需要严苛的条件,即在高温高压下通过 CO₂ 与 NH₃ 反应合成^[2-3].其中 NH₃ 的合成依赖于 Haber-Bosch 工艺^[4-5],这些过程消耗大量的化石燃料,并伴随大量的 CO₂ 排放.随着化石资源的日益枯竭和能源危机的逐渐逼近,众多依赖化石能源的传统工艺面临向可再生能源驱动转化的挑战^[6].绿色合成尿素已成为时代的需求.受到电催化 CO₂ 还原与电催化 N₂ 还原研究的启发,将这两种过程进行偶联反应^[7],并在环境条件下实现尿素合成,能够成为绿色可持续的通用策略.

选择合适的氮源对于电催化 C—N 偶联合成尿素至关重要.有研究表明,利用 N₂ 与 CO₂ 在环境条件下可实现尿素的电催化合成^[8],但 N₂ 在 H₂O 中的溶解度较低,并且破坏 N≡N 键需要较高的能量(941 kJ/mol),限制了高效电催化 C—N 偶联合成尿素的实现.例如, Pd-Cu 合金/TiO₂ 催化剂用于 N₂ 与 CO₂ 电催化 C—N 偶联合成尿素时,法拉第效率仅有 8.92%,难以满足工业化生产的需求^[9].选择 N—O 解离能相对较低(204 kJ/mol)的水溶性 NO₃⁻ 作为氮源能够解决上述问题. NO₃⁻ 在自然环境中非常丰富,尤其是在工业废水中,最大浓度约为 2 mol/L^[10].此外, NO₃⁻ 的过度积累会导致人类疾病,世界卫生组织要求饮用水中 NO₃⁻-N 的峰值质量浓度应低于 10 mg/L^[11].相关研究证实,充分利用大量作为废液排放的 NO₃⁻,将其与 CO₂ 偶联能够合成具有高附加值的化学品^[12].

为了实现 NO₃⁻ 与 CO₂ 电催化 C—N 偶联合成尿素,催化剂需要在相近的电位窗口对 NO₃⁻ 与 CO₂ 的还原反应均具有活性,并且能够耦合二者的关键中间体^[13]. Cu 基催化剂对于电催化 NO₃⁻ 还原反应^[14] 和 CO₂ 还原反应^[15] 均具有良好的性能.同时,商业 Cu/CuO 已被证明可以实现 CO₂ 与 NH₃ 通过 C—N 偶联合成甲酰胺和乙酰胺^[16].此外,一种 Ru-Cu 合金纳米球催化剂可实现将 NO₃⁻ 与 CO₂ 电催化 C—N 偶联合成尿素^[17].受上述研究的启发,制备 Cu 基合金催化剂有望提高电催化 C—N 偶联合成尿素的性能.

电催化 C—N 偶联合成尿素是多电子转移过程,其反应走向复杂,副产物种类多,生成目标产物能垒高.实现电催化 C—N 偶联合成尿素的催化剂,需克服高能垒障碍,加速电子转移过程,提升催化目标产物的本征活性.为此,需要合理设计电催化剂,以促进表面吸附与活化过程,加速内部电子转移,提升催化性能^[18]. Cu/CuO 虽被认为是一种优异的电催化剂,具有良好导电性和限制析氢反应的特性,但通常在电催化 NO₃⁻ 还原中表现出较差的耐腐蚀性和较弱的深度还原能力^[19].为了提高耐腐蚀性和还原性,并增强关键中间体的吸附活性,引入第二种金属制备合金材料被证实是一种有效的策略^[20].锚定在碳化细菌纤维素上的钯铜合金纳米颗粒(PdCu/CBC)被证实可用于电催化 C—N 偶联合成尿素,其中贵金属 Pd 的引入能够提升内部电子转移能力并形成双活性位点^[21].另外,具有键合 Fe-Ni 对的双单原子催化剂被证实对于电催化 C—N 偶联合成尿素具备良好的性能^[7].双金属催

化剂能发挥不同金属元素的特异催化优势,且合适的金属配比能改变两种金属之间的协同作用,可以定向调控目标反应.因此,引入第二种金属制备 Cu 基合金材料,有望提高电催化 C—N 偶联合成尿素的性能.但该领域相关报道十分有限,且集中于含贵金属的合金材料,使用非贵金属制备的合金催化剂应用于电催化 C—N 偶联合成尿素并未被广泛研究.然而,制备非贵金属合金催化剂的材料简单易得,能够较大程度地节省成本.此外,金属 Ni 多被用于氮还原合成氨体系,表明其能够将氮源进行深度还原^[22],因此使用金属 Cu 与 Ni 构筑合金,有望通过 Cu 与 Ni 的协同作用电催化 C—N 偶联合成尿素,定向提升目标产物选择性.

在构筑合金策略的相关研究中,通常采用浸渍方法制备合金催化剂,与浸渍方法相比,碳热冲击法能够实现高熵构型、迅速混溶、均匀分布、尺寸可控地合成合金颗粒^[23].在碳热冲击的过程中,金属盐前驱体中的乙醇溶剂与阴离子会在极短的时间内升到极高的温度,与碳基底表面的氢和碳原子反应,产生的冲击气体能够促进合金颗粒的产生与分散^[24].然而,碳热冲击法存在一定缺陷:在迅速升温的情况下,金属纳米颗粒会因团聚而减少其在碳基底表面的负载量,在暴露的碳基底上会发生析氢反应和其他竞争反应,从而降低目标产物的选择性.通过 CO₂热活化工艺可在碳基底上原位沉积并制造本征拓扑缺陷,帮助分散和稳定金属团簇,减少碳基底暴露,削弱竞争反应^[25].

因此,本研究采用 CO₂热活化工艺制备富含缺陷的碳纸(CP),再将 Cu 盐与 Ni 盐前驱体按照不同比例(物质的量之比)锚定在 CP 上,通过碳热冲击形成系列催化剂,通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线能谱元素成像(EDS mapping)、X 射线粉末衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、X 射线光电子能谱(XPS)对催化剂的形貌与结构进行分析,对催化剂的电催化 C—N 偶联合成尿素性能进行测试,并通过表征催化剂的电化学阻抗与电化学活性面积(ECSA)来分析催化机理.

1 实验

1.1 试剂和仪器

氯化铜(CuCl₂)、六水合氯化镍(NiCl₂·6H₂O)、乙醇、氢氧化钾、碳酸氢钾、氢氧化钠、浓硫酸、浓磷酸、乙酸、水杨酸、柠檬酸三钠和亚硝基铁氰化钠均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.二乙酰一肟、无水三氯化铁、盐酸萘乙二胺和次氯酸钠均为分

析纯,购自阿拉丁试剂上海有限公司.对氨基苯磺酸为分析纯,购自萨恩化学技术(上海)有限公司.高纯 CO₂气体,纯度 99.999%,购自佛山梅塞尔气体有限公司.高纯 Ar 气体,纯度 99.999%,购自厦门市林德气体有限公司.所有溶液均由超纯水配制.

ZKJY-HTS 焦耳热仪(深圳中科精研科技有限公司),UV-8000PC 紫外-可见分光光度计(上海元析仪器有限公司),H 型电解池(天津艾达恒晟科技发展有限公司),CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),GC9790 II 型气相色谱(浙江福立分析仪器有限公司),一维核磁共振(NMR)波谱仪(德国 Bruker Advance III 500 MHz).

XRD 检测采用日本 Rigaku 公司生产的 Smart Lab-SE 的 XRD 仪.辐射源采用 Cu K α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$),加速电压 40 kV,衍射电流 30 mA,扫描速率 10 (°)/min,扫描范围 10°~90°.取与待测样品厚度相同的碳纸作为垫片,将待测样品放于载玻片凹槽处,即可进行测试.

SEM 形貌表征和 EDS mapping 元素分析采用日本 HITACHI 公司生产的 S-4800 SEM.电子源加速电压范围 0.5~30 kV,其放大倍率最高为 80 万倍.将催化剂样品裁剪为 2 mm×2 mm 大小,粘附在导电胶上,即可进行观测.选定合适区域,调用 X 射线能谱仪配件,即可进行元素分析.

TEM 形貌表征采用日本 JEOL 公司生产的 JEM-1400 TEM.将待测样品裁剪为 2 mm×2 mm 大小,浸泡于 500 μ L 乙醇中,经过超声处理使样品表面的合金颗粒脱落在乙醇中.采用注射器将少量下层液体涂覆于 Cu 网上,并使用红外照射灯进行干燥处理后,即可进行观测.

XPS 检测采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 ESCALAB 250XI-AES 型 XPS 分析仪,辐射源为 Al K α ,谱图的荷电校正标准采用 C 1s 结合能(284.8 eV).可以直接将待测样品放入样品台中进行测试,从而得到样品的表面元素组成和价态等信息.

拉曼光谱检测采用美国 Thermo Scientific 公司生产的 DXR3 Smart Raman 型拉曼光谱检测仪.测试时直接将制备的样品放入样品台中,通过光纤探头或者石英、玻璃进行测试即可.

1.2 催化剂制备

使用 CO₂热活化工艺制备 CP:将 TGP-H-060 亲水碳纸裁剪成 20 cm×1 cm 大小,放置于管式炉中,在 CO₂氛围下以 5 °C/min 的速率升温至 750 °C,煅烧 2 h 后,降温过夜后得到 CP.

制备不同 Cu/Ni 金属比例的 $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ 合金催化剂:分别按照 $n(\text{Cu}) : n(\text{Ni}) = 7 : 3, 5 : 5, 3 : 7$ 的比例将无水 CuCl_2 与 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙醇中,配制金属盐总浓度为 0.1 mol/L 的混合盐溶液.在 25°C 超声池中混合均匀后,取上述混合盐溶液按照 $100 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ 的含量涂覆在 CP 上,并在 70°C 真空干燥箱内干燥过夜,制得 $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ 混合物.将混合物置于焦耳加热装置内,设置电压为 32 V ,电流为 20 A ,选择温度循环模式,设置温度上限为 1000°C ,循环次数为 3 次,经快速碳热冲击后分别得到 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 、 $\text{Cu}_5\text{-Ni}_5/\text{CP}$ 、 $\text{Cu}_3\text{-Ni}_7/\text{CP}$ 合金催化剂.与合成过程中 Cu 盐和 Ni 盐的投料比相比,最终产物中 Cu/Ni 的物质的量之比可能存在偏差.按照相同的方法制备 Cu/CP 和 Ni/CP 金属催化剂作为对照.

1.3 电化学测量

采用 H 型电解池和 CHI660E 电化学工作站进行电化学测量.以催化剂为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,Pt 网为对电极.阴极与阳极的电解液均采用 30 mL 含 0.1 mol/L KHCO_3 与 0.05 mol/L KNO_3 的混合溶液,刚好没过工作电极与对电极.实际测试电位以可逆氢电极(RHE)为参考进行换算.测试前保持 CO_2 气体通入 30 min 以上,使电解液处于饱和状态.测量线性伏安性能,扫描速度为 50 mV/s ,测试电位区间为 $-0.07 \sim -0.67 \text{ V vs RHE}$.测量计时电流,采用恒电位电解,分别从 $-0.37 \sim -0.67 \text{ V vs RHE}$ 的电位进行电解,电解时间 3600 s .测量交流阻抗,扫描速度为 50 mV/s .测量 ECSA,拟合计算得到双电层电容值.

1.4 产物检测

通过法拉第效率来量化表征电催化测试产物的选择性.法拉第效率描述的是实际产物产量与通过电流计算出的理论产物产量之间的比值,该参数反映电化学反应的总体选择性,是评价电催化材料和系统性能的重要指标.

气体产物采用 GC9790 II 气相色谱仪进行定量分析.以 99.999% 的高纯 Ar 作为色谱载气,采用热导检测器(TCD)定量检测 H_2 ,带甲烷化的火焰离子化检测器(FID)定量检测 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 等气体产物.气体产物的法拉第效率采用式(1)计算:

$$E_{F,gi} = \frac{\varphi_{gi} \times z \times v \times F \times p^0}{I \times R \times T} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $E_{F,gi}$ 是气相产物 i 的法拉第效率; φ_{gi} 是由气相色谱测得的气相产物 i 与 CO_2 气体总量的体积比; z 是转移的电子数; v 是通入的 CO_2 气体流速, m^3/s ; F 是法拉

第常数, 96500 C/mol ; p^0 是标准大气压, 101.3 kPa ; I 是总电流, A ; R 是理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 是测定时的热力学温度, K .

液相产物浓度分别采用紫外-可见分光光度计与 $^1\text{H-NMR}$ 检测分析.

目标产物尿素的检测采用二乙酰一肟显色法^[26].首先配制两种显色剂:将 1.5 g 二乙酰一肟和 0.03 g 硫代氨基脲在 300 mL 去离子水中超声溶解制得 DAMO-TSC 显色剂;将 100 mL 浓磷酸、 300 mL 浓硫酸和 600 mL 去离子水混合均匀,再加入 0.1 g 三氯化铁,超声溶解制得 Acid-ferric 显色剂.滴管吸取 1 mL 反应后的电解液,加入 1 mL DAMO-TSC 显色剂与 2 mL Acid-ferric 显色剂,混合摇匀,封闭后放入电热恒温鼓风干燥箱,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至 100°C ,维持 20 min .使用紫外-可见分光光度计,扫描范围为 $425 \sim 750 \text{ nm}$,记录 525 nm 处吸光度.

液相产物的法拉第效率采用式(2)计算:

$$E_{F,li} = \frac{c_{li} \times z \times V \times F}{Q} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $E_{F,li}$ 是液相产物 i 的法拉第效率; c_{li} 是紫外-可见吸收光谱与 $^1\text{H-NMR}$ 分析得到的液相产物 i 的浓度, mol/L ; V 是电解时阴极池的液体体积, L ; Q 是反应过程中的转换电荷总量, C .

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 SEM 结果分析

图 1 是不同金属比例的 $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ 催化剂的 XRD 谱图.可以观察到系列样品均在 54.5° 处有明显的衍射峰,根据 JCPDS NO. 41-1487 标准卡片,该峰对应碳结构的 (004) 晶面.在 43.3° 和 50.4° 的衍射峰根据 JCPDS NO. 04-0836 标准卡片分别对应 Cu(111)

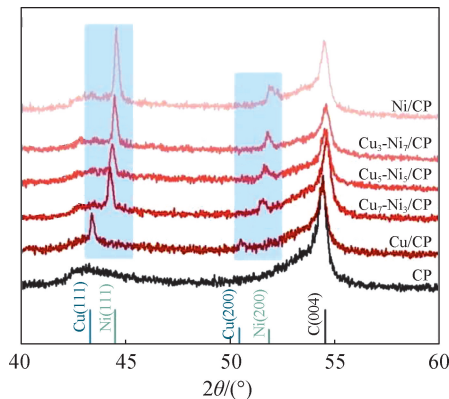


图 1 $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ 催化剂的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ catalysts

和(200)晶面;在 44.5°和 51.8°的衍射峰根据 JCPDS NO. 04-0850 标准卡片分别对应 Ni(111)和(200)晶面. 随着加入的 $n(\text{Cu})/n(\text{Ni})$ 比值逐渐下降,两个金属衍射峰向正向偏移,意味着 Cu 的晶格间距减小,并且这些衍射峰位于金属 Cu 与金属 Ni 的衍射峰之间,表明金属 Cu 与金属 Ni 经过焦耳热仪煅烧处理后成功形成了合金态. 对于 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$,探测到两个分别位于 44.3°和 51.5°的衍射峰,说明是 Cu-Ni 合金的(111)和(200)晶面. 通过碳热冲击法合成的催化剂在上述区域内均出现相应的低强度特征峰,说明通过该方法合成的催化剂是具有较小晶区的面心立方(FCC)金属或合金. XRD 结果证明碳热冲击法在合成高度分散 FCC 结构的 Cu-Ni 合金方面是可行的.

图 2 为碳基底 CP 与碳热冲击法制备的 $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ 催化剂的 SEM 图,观察到 $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ 催化剂呈现明显的类球状形貌,大小不一,表面光滑,并分散镶嵌在 CP 上,不存在堆叠成块的现象. 当前驱体中 $n(\text{Cu}) : n(\text{Ni}) = 7 : 3$ 时,形成的 Cu-Ni 合金颗粒数量明显高于其他比例,表明在该条件下制备的 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 合金催化剂可能因其成功形成的颗粒数量更多,能提供更多的 C-N 偶联反应活性位点用于合成尿素,从而可能具有更优异的催化效果.

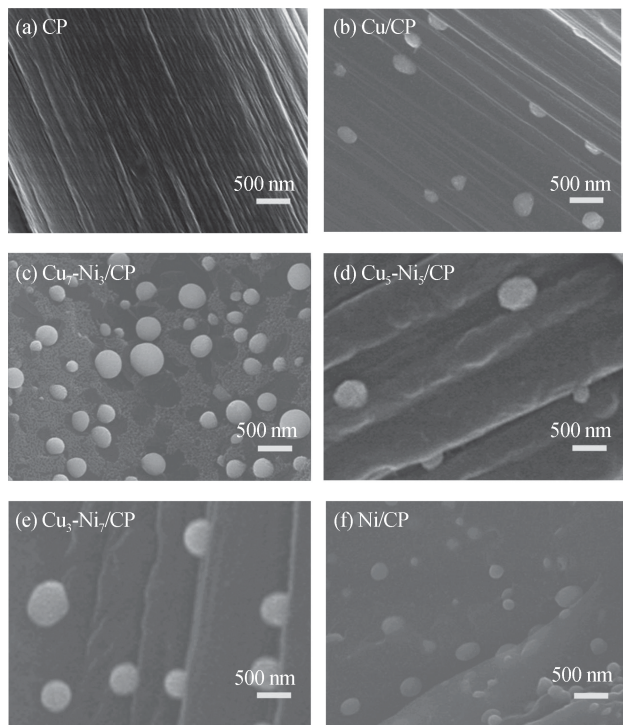


图 2 CP 与不同前驱体比例制备的 $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ 催化剂的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of CP and $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ catalysts with different precursor ratios

2.2 TEM 结果分析

图 3 是 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 合金催化剂的 TEM 与 EDS mapping 图. 从 TEM 图中可观测到合金颗粒镶嵌在 CP 上,呈现大小不一的类球形,直径为 50~200 nm,与 SEM 结果相吻合. 结合对应的 EDS mapping 图进行元素分析,可观测到 CP 上的金属元素 Cu 与 Ni 分布均匀.

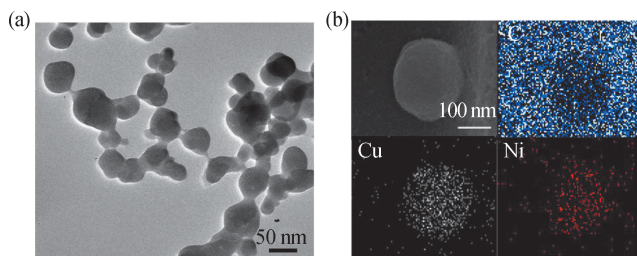


图 3 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 催化剂的 TEM(a)和 EDS mapping(b)图
Fig. 3 TEM (a) and EDS mapping (b) images of $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ catalyst

2.3 XPS 结果分析

图 4 是 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 的 XPS 谱图. Cu 的 2p 轨道被分为 6 个峰,其中位于 932.9 和 952.6 eV 的谱峰分别对应 Cu^0 的 $2p_{3/2}$ 与 $2p_{1/2}$,934.9 和 954.8 eV 的谱峰分别对应 Cu^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 与 $2p_{1/2}$,位于 941.1 和 962.9 eV 的谱峰为 2 个卫星峰. Ni 的 2p 轨道被分为 5 个峰,其中位于 852.1 eV 的谱峰对应 Ni^0 的 $2p_{3/2}$,位于 856.0 和 874.2 eV 的谱峰分别对应 Ni^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 与 $2p_{1/2}$,位于 861.9 和 878.1 eV 的谱峰为 2 个卫星峰. 在 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 表面上观测到氧化态的金属,可归因于催化剂活性较高,在空气中被氧化. 此外,根据催化剂样品的 O 1s 的 XPS 光谱观测到金属与氧组成的化学键,如在 530.5 eV 处的 Cu-O 键与 529.4 eV 处的 Ni-O 键. 以上结果揭示了催化剂中氧化态金属的存在. 在电催化测试的负电位下,表面上痕量的 CuO 和 NiO 易被还原为金属态,以提升催化剂的活性.

2.4 电催化 C-N 偶联合成尿素性能

在 CO_2 饱和的 0.1 mol/L KHCO_3 与 0.05 mol/L KNO_3 电解质中,从 -0.07~-0.67 V vs RHE 的电位下对系列 $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ 合金催化剂进行线性扫描伏安(LSV)测试. 结果如图 5(a)所示, $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 的电流密度明显高于其他金属比例的催化剂,表明 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 催化剂具有更加优异的电催化活性. 分别在 CO_2 和 Ar 饱和的 0.1 mol/L KHCO_3 与 0.05 mol/L KNO_3 电解质中,在 -0.07~-0.67 V vs RHE 的电位下对 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 催化剂进行 LSV 测试. 结果如图

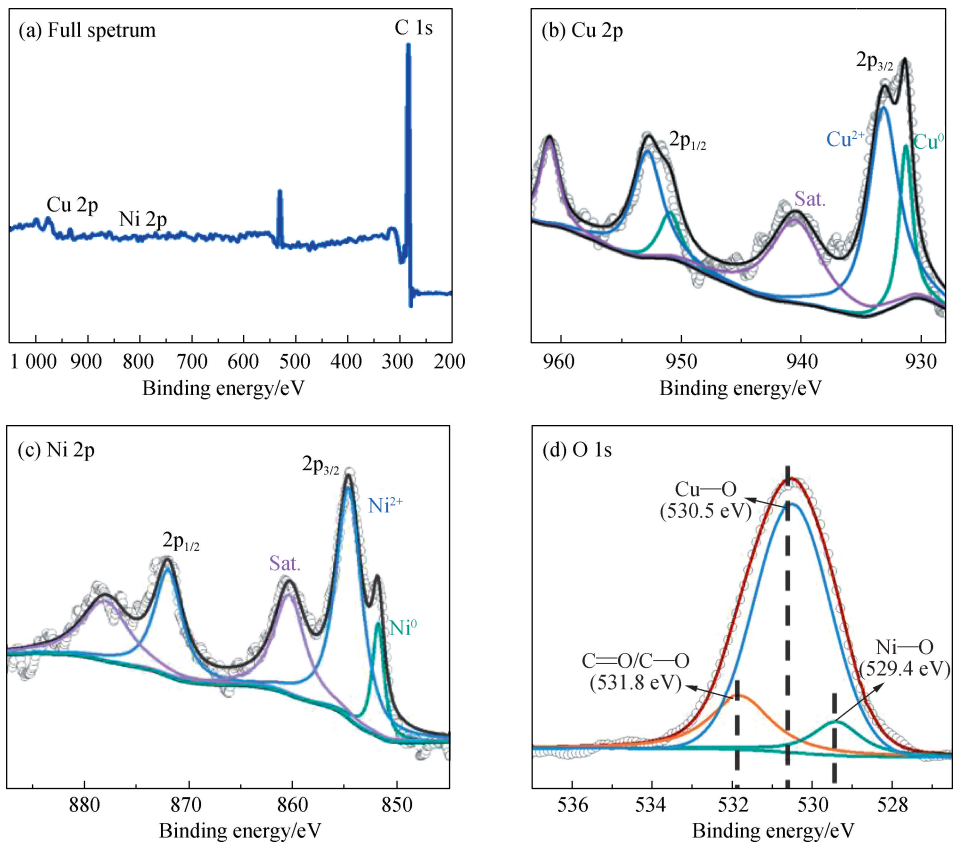


图 4 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS patterns of $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ catalyst

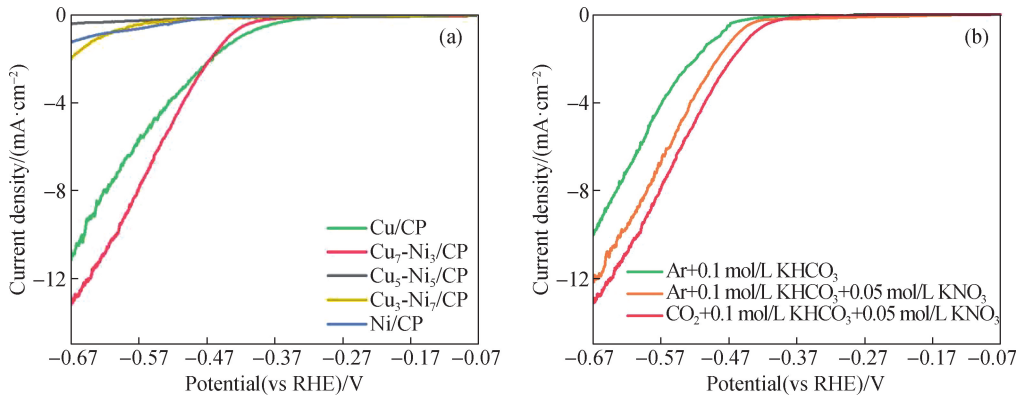


图 5 $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ 催化剂的 LSV 曲线(a)与 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 催化剂在不同条件下的 LSV 曲线(b)

Fig. 5 LSV curves of $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ catalysts (a) and LSV curves of $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ catalyst under different conditions (b)

5(b)所示,相较于 Ar 饱和的电解质氛围, $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 催化剂在 CO_2 饱和的电解质氛围中电流密度明显提高,说明 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 合金催化剂存在良好的电催化 C—N 偶联活性。

图 6 是不同电位下 5 种催化剂的尿素法拉第效率和产率。从图 6(a)可以看出:与不同金属比例的 $\text{Cu}_x\text{-Ni}_y/\text{CP}$ 合金催化剂相比, Cu/CP 催化剂表现出较弱的电催化 C—N 偶联合成尿素能力,在 -0.57 V vs RHE

RHE 下的尿素法拉第效率仅有 13.7%;而 Ni/CP 催化剂具有良好的电催化 C—N 偶联合成尿素能力,在 -0.57 V vs RHE 下的尿素法拉第效率仅低于 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 催化剂,可达到 29.3%;金属 Ni 引入后形成的系列合金催化剂,其尿素的选择性相较于 Cu/CP 催化剂在各电位下均有明显提升,其中 $\text{Cu}_7\text{-Ni}_3/\text{CP}$ 催化剂在 -0.57 V vs RHE 下的尿素法拉第效率达到最大值 34.1%。另外,测试电位对于催化剂的合成尿

素选择性影响较大. 对于 Cu/CP、Cu₇-Ni₃/CP、Cu₅-Ni₅/CP 与 Ni/CP 催化剂, 在 -0.47 ~ -0.67 V vs RHE 的电位区间内目标产物尿素的的选择性呈现火山型变化趋势, 其优势电位均在 -0.57 V vs RHE; 而对

于 Cu₃-Ni₇/CP 催化剂, 随着测试电位的上升, 其目标产物尿素的的选择性则呈现上升趋势, 表明其优势电位整体负向移动, 需要施加更多的电能才能获得良好的目标产物尿素选择性.

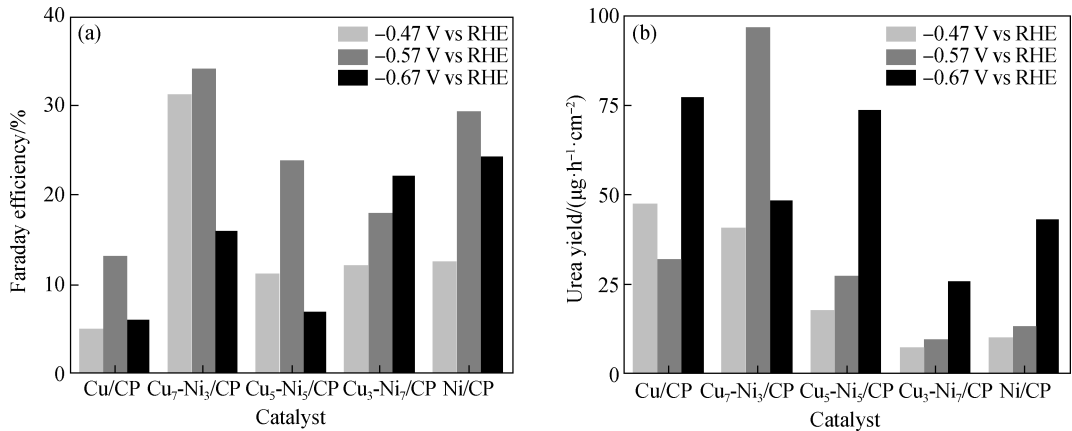


图 6 不同催化剂的尿素法拉第效率(a)和产率(b)

Fig. 6 Urea Faraday efficiencies (a) and yields (b) of Cu_x-Ni_y/CP catalysts

从选择性的整体结果可见, Cu/CP 催化剂在 -0.47 ~ -0.67 V vs RHE 的电位下, 均表现出较弱的电催化 C—N 偶联合成尿素的能力, 而 Ni/CP 催化剂具有良好的电催化 C—N 偶联合成尿素的性能, 加入金属 Ni 形成 Cu-Ni 合金催化剂之后, Cu/CP 催化剂的低尿素选择性有所改善. 推测是由于仅有金属 Cu 的催化作用时, Cu 催化剂深度还原 CO₂ 为多碳产物及深度还原 NO₃⁻ 为 NH₃ 的能力突出, 导致竞争反应加剧, 使得电催化 C—N 偶联合成尿素的选择性低. 金属 Ni 常被用于电催化氮还原合成氨体系, 表明其能够将氮源进行深度还原, 拥有良好的电催化 C—N 偶联合活性. 然而可能由于金属 Ni 导电性差, 目标反应难以大量进行, 而未被用作尿素合成的催化剂. 将金属 Cu 与金属 Ni 制备成合金, 并调控二者的比例设计的合金催化剂, 既能弥补 Cu 催化剂选择性较低的劣势, 也能形成 Cu 与 Ni 之间的双金属协同作用, 促进尿素的合成. 以上结果表明使用构筑合金的策略, 相较于单一金属催化剂, 能够有效地提高电催化 C—N 偶联合成尿素的选择性.

由图 6(b)可知, Ni/CP 催化剂在 -0.47 ~ -0.67 V vs RHE 的电位区间下, 其尿素产率均较低, 且在 -0.57 V vs RHE 的优势选择性电位下尿素产率仅有 12.9 μg/(h · cm²). 添加少量金属 Cu 形成的 Cu₃-Ni₇/CP 催化剂, 在 -0.47 ~ -0.67 V vs RHE 电位区间下的尿素产率进一步降低. 结合图 6(a)中 Cu₃-Ni₇/CP 催化剂的优势电位整体负向移动, 推测这是由于较低的电位不足以提供足够能量进行大量的 C—N

偶联合成尿素目标反应. Cu/CP 催化剂在 -0.67 V vs RHE 下的尿素产率达到 76.9 μg/(h · cm²), 远高于 Ni/CP 催化剂, 推测这可能是由于金属 Cu 本身存在良好的导电性, 拥有突出的电子传输能力. 此外, 大量金属 Cu 的存在使得合金催化剂的产率迅速提升, 其中 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂在 -0.57 V vs RHE 下的尿素产率达到 98.9 μg/(h · cm²). 还原电位对于催化剂的合成尿素产率影响较大. Cu₅-Ni₅/CP、Cu₃-Ni₇/CP 与 Ni/CP 催化剂在 -0.47 ~ -0.67 V vs RHE 的电位区间内, 目标产物尿素的产率随着还原电位增高而上升, 表明更高的还原电位将供给更多电能用于电催化 C—N 偶联合成尿素, 产率上升. Cu/CP 催化剂在 -0.57 V vs RHE 下的尿素产率较低, 推测在该还原电位下, 与低电位相比存在更多的竞争性副反应, 用于电催化反应的电能较少. 然而, 对于 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂, 仍能观测到与选择性一致的火山型变化趋势, 其优势电位仍在 -0.57 V vs RHE. 随着还原电位进一步增高, 其目标产物尿素的产率降低, 推测是由于高电位下发生了竞争性副反应, 需结合其所有电催化还原产物进行综合分析验证.

从产率的整体结果可见, Cu/CP 催化剂在 -0.47 ~ -0.67 V vs RHE 的电位下, 均表现出较高的合成尿素产率, 而 Ni/CP 催化剂难以高产率地形成 C—N 偶联产物尿素, 加入金属 Cu 形成合金催化剂之后, Cu₇-Ni₃/CP 和 Cu₅-Ni₅/CP 催化剂的尿素产率明显提高. 推测当仅有金属 Ni 时, 催化剂的导电性能较差, 难以

进行电子转移,合成目标产物反应不能大量进行,导致产率低下.而引入金属 Cu 可提升导电性能,增强电子转移能力,从而提升目标产物的产率.将金属 Cu 与金属 Ni 制备成合金,并调控二者的比例设计而成的催化剂,既能弥补 Ni 催化剂产率较低的劣势,也能形成 Cu 与 Ni 之间的双金属协同作用,加速电子转移,进一步提升目标产物尿素的产率.

为进一步探究 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂在-0.57 V vs RHE 电位下同时具有良好选择性与高产率的原因,将该催化剂在优势电位下的目标产物与各副产物的合成性能进行对比分析.如图 7 所示,在-0.57 V vs RHE 测试电位下的尿素法拉第效率达到 34.1%.随着还原电位增高,尿素法拉第效率明显下降,其氮还原反应竞争产物 NO₂⁻与 NH₃,以及 CO₂ 还原反应竞争产物 CO 的法拉第效率均未见明显上升,而 H₂ 的法拉第效率明显上升,可见是由于析氢反应的加剧,导致目标产物尿素的法拉第效率下降.

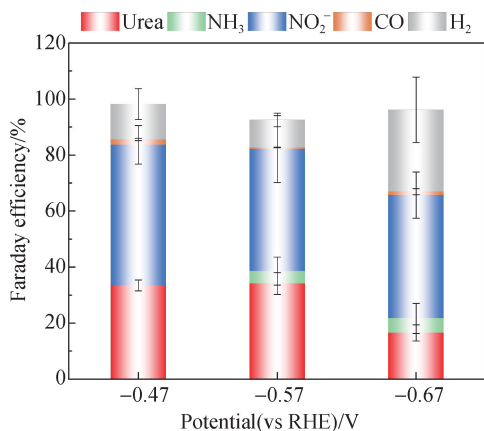


图 7 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂的总法拉第效率
Fig. 7 Total Faraday efficiency of Cu₇-Ni₃/CP catalyst

值得一提的是,非缺陷碳纸(未经 CO₂ 热活化步骤的碳纸)上的 Cu₇-Ni₃/CP(no defects) 催化剂在相同电位下(-0.57 V vs RHE),尿素法拉第效率仅有 5.03%,尿素产率仅有 42.0 μg/(h · cm²),该对比测试结果表明富含缺陷的 CP 对于电催化 C-N 偶联合成尿素有明显的促进作用.

为证明 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂 C-N 偶联合成的尿素来源于实验条件提供的碳源与氮源,设计对比实验如下:控制其他实验变量一致,分别在仅含有 CO₂、电解液为 KHCO₃ 的条件下与仅含有 Ar、电解液为 KNO₃ 的条件下进行电催化测试,其结果如图 8 所示.在上述对比实验条件下均只能检测到痕量的尿素,说明尿素是由本实验条件提供的高纯 CO₂ 气体与 KNO₃ 偶联形成.

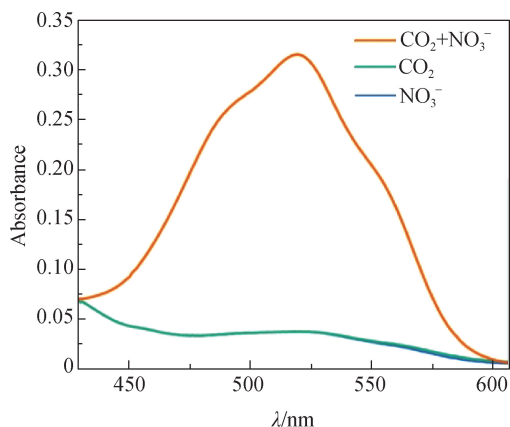


图 8 对比实验结果
Fig. 8 Results of contrast experiments

考察 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂的稳定性,结果如图 9 所示.在前 3 个循环的实验过程中,计时电流曲线波动稳定,尿素的选择性相对稳定.在超过 10 800 s 的第 4 个循环测试中,电流密度波动减少,尿素法拉第效率明显下降.这可能是由于催化剂在电解液中长时间浸泡,导致合金颗粒从 CP 基底上脱落.此外,实验中也明显观察到,循环测试过程中 CP 表面的金属光泽逐

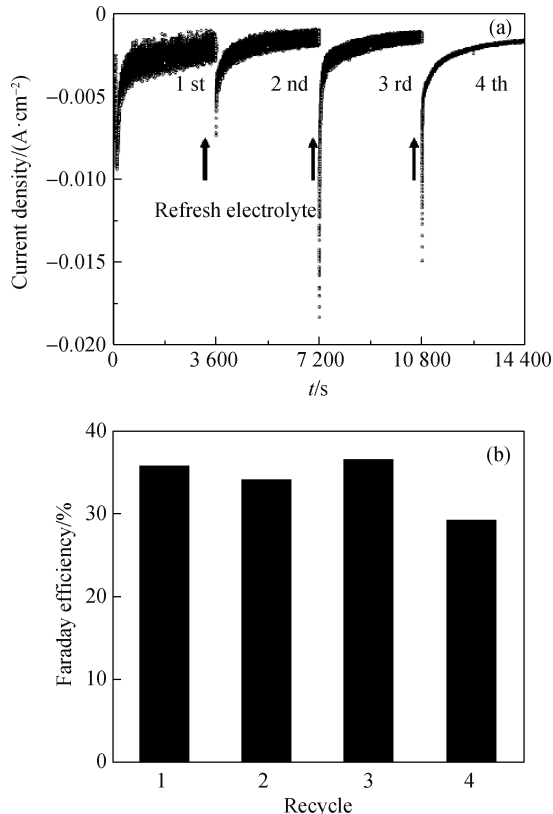


图 9 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂循环测试的电流密度(a)和尿素法拉第效率(b) of recycle test for Cu₇-Ni₃/CP catalyst

渐减弱,与上述推测相印证。

图 10 是 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂的拉曼光谱图,在测试前后仅观测到 1 348 和 1 595 cm⁻¹ 处的碳峰,分别对应碳原子的 D 带和 G 带. D 带对应的是带有缺陷的碳原子,是 sp³ 杂化;G 带对应的是石墨化的碳原子,是 sp² 杂化. D 带和 G 带的峰强度(I_D和 I_G)的比值可反映出样品的缺陷程度. 从 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂的拉曼光谱上仅能观测到上述碳原子的 D 带与 G 带的峰,证明 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂中没有其他金属相,表明 Cu 盐与 Ni 盐前驱体在碳热冲击下形成了合金,这一结果与 XRD 结果相吻合. 催化剂在电催化测试后的拉曼光谱图仍然仅存在碳原子的 D 带与 G 带的峰,说明电催化测试并未影响催化剂的构型。

电催化测试结果证明 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂对于电催化 C—N 偶联合成尿素表现出良好的效果. 与已报道的电催化 C—N 偶联合成尿素体系中的催化剂进行比较,如表 1 所示. 在已有使用 NO₃⁻、NO₂⁻ 与 N₂ 作为氮源进行电催化 C—N 偶联合成尿素的相关催化剂中,双金属/合金协同作用常被用于提升催化性能. 然而,其多为含贵金属的双金属/合金类催化剂,成本高

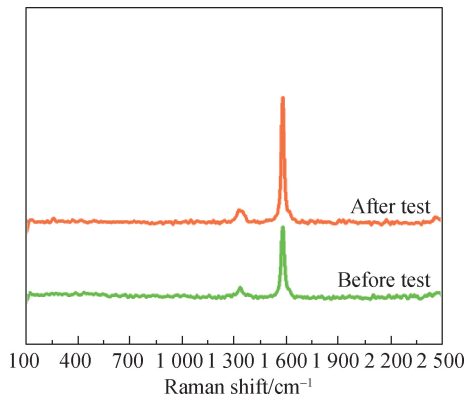


图 10 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂的拉曼光谱图

Fig. 10 Raman patterns of Cu₇-Ni₃/CP catalyst

昂,且除 PdCu/CBC 催化剂外,双金属/合金类催化剂的尿素合成效果并不突出. 本研究制备的非贵金属合金催化剂,其尿素合成性能在双金属/合金类催化剂中效果突出,且优于文献报道的贵金属合金催化剂如 Ru/Pt/Pd-Cu CF 合金催化剂^[17],表明采用碳热冲击法制备得到的 Cu₇-Ni₃/CP 合金催化剂,可为双金属/合金类催化剂应用于电催化 C—N 偶联合成尿素提供新的见解。

表 1 电催化 C—N 偶联合成尿素相关催化剂的性能

Tab. 1 Performances of catalysts for electrocatalytic C—N coupling for urea

催化剂	氮源种类	尿素法拉第效率/%	尿素产率	参考文献
PdCu/CBC	NO ₃ ⁻	69.1	763.8 μg/(h·mg)	[21]
In(OH) ₃ -S	NO ₃ ⁻	53.4	9.87 mmol/(g·h)	[27]
V _O -InOOH	NO ₃ ⁻	51	8.88 mmol/(g·h)	[28]
Cu ₇ -Ni ₃ /CP	NO ₃ ⁻	34.1	98.9 μg/(h·cm ²)	本研究
Cu-GS-800	NO ₃ ⁻	28	30.0 mmol/(g·h)	[29]
Ru-Cu CF	NO ₃ ⁻	25.4	2.5 μmol/h	[17]
Pt-Cu CF	NO ₃ ⁻	24.4	1.7 μmol/h	[17]
B-FeNi-DASC	NO ₃ ⁻	17.8	20.2 mmol/(g·h)	[7]
Fe@C-Fe ₃ O ₄ /CNTs	NO ₃ ⁻	16.5	1 341.3 μg/(h·mg)	[30]
Pd-Cu CF	NO ₃ ⁻	14.8	1.5 μmol/h	[17]
Cu@Zn	NO ₃ ⁻	9.3	7.29 μmol/(h·cm ²)	[31]
V _O -CeO ₂ -750	NO ₃ ⁻	3.8	15.7 mmol/(g·h)	[32]
Cu-TiO ₂	NO ₂ ⁻	43.1	20.8 μmol/h	[33]
AuCu SANFs	NO ₂ ⁻	24.7	389 μg/(h·mg)	[34]
ZnO-V _O	NO ₂ ⁻	23.3	16 μmol/h	[35]
Te-Pd NCs	NO ₂ ⁻	12.2		[36]
Rice-like InOOH	N ₂	21	6.85 mmol/(g·h)	[37]
Ni ₃ (BO ₃) ₂ -150	N ₂	20.4	9.7 mmol/(g·h)	[38]
BiFeO ₃ /BiVO ₄	N ₂	17.2	4.94 mmol/(g·h)	[39]
CuPc NTs	N ₂	13	143.5 μg/(h·mg)	[40]
Bi-BiVO ₄	N ₂	12.6	5.71 mmol/(g·h)	[41]

注: CBC: 碳化细菌纤维素; V_O: 氧空位; GS: 石墨烯片; CF: 泡沫铜; DASC: 双原子位点催化剂; CNTs: 碳纳米管; SANFs: 自组装纳米纤维; NCs: 纳米晶体; CuPc: 酞菁铜; NTs: 纳米管。

2.5 电催化 C—N 偶联合成尿素机理

为探寻 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂具有更好的电催化 C—N 偶联合成尿素性能的原因,考虑从催化剂本身的电化学表征分析着手.图 11 是 5 种催化剂的奈奎斯特图,可以看出 Cu_x-Ni_y/CP 合金催化剂的阻抗均在 Cu/CP 与 Ni/CP 催化剂之间.这一结果与实际的常见金属电阻一致,说明加入金属 Cu 会降低电化学阻抗,促进电子传输,从而带来更高的产率.

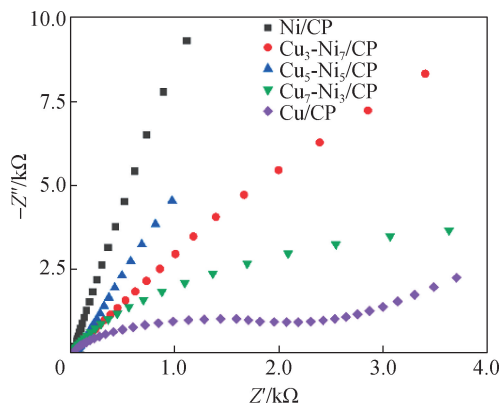


图 11 Cu_x-Ni_y/CP 催化剂的奈奎斯特图

Fig. 11 Nyquist plots of Cu_x-Ni_y/CP catalysts

电催化本质上是一种表面反应,其反应物与产物的吸附与解吸仅在催化剂表面或附近区域发生,因此,准确测量催化剂的 ECSA 对于研究催化剂的活性有着重要影响.使用双层电容法测得系列催化剂的

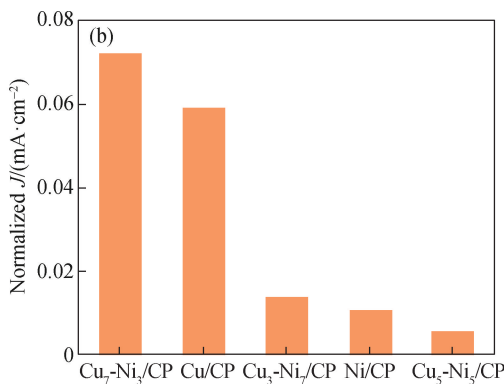
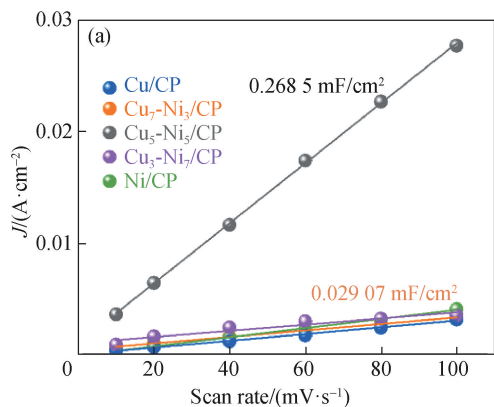


图 12 不同催化剂的电流密度-扫描速率曲线(a)和归一化电流密度(b)

Fig. 12 Curves of current density-scan rate (a) and normalized current densities (b) of different catalysts

3 结 论

本研究采用快速碳热冲击法将 Cu 盐与 Ni 盐前驱体锚定在富含缺陷的 CP 上作为电极,用于 CO₂ 和 NO₃⁻ 共还原电化学合成尿素.在 -0.57 V vs RHE

测试电位下,Cu₇-Ni₃/CP 催化剂的尿素法拉第效率达到 34.1%,产率达到 98.9 μg/(h·cm²),超过贵金属合金催化剂 Ru/Pt/Pd-Cu CF. 电化学阻抗谱和 ECSA 结果表明,金属 Cu 的加入有助于降低阻抗,促进电子转移,而加入金属 Ni 则增强了催化剂的本征活性.因此,通过构筑合金的策略解决单一金属催化剂导致的

ECSA,并进行归一化处理,即可得到归一化电流密度,用于表征催化剂的本征电催化活性.图 12(a)中的线性斜率表示电化学双电层电容,而催化剂的 ECSA 与其成正比,其中 Cu₅-Ni₅/CP 催化剂对应的斜率最大,表明其 ECSA 最大,而其他催化剂的 ECSA 几乎相等;同时,从图 12(b)可以看出,Cu₇-Ni₃/CP 催化剂显示出最大的归一化电流密度,其次是 Cu/CP 与 Cu₃-Ni₇/CP 催化剂.结合图 11 可知:添加 Cu 有助于降低阻抗,促进电子转移,从而提高尿素产率;而适量金属 Ni 的加入则能够提高 Cu 催化剂的活性,进而促进电催化 C—N 偶联合成尿素的进行.因此调控金属 Cu/Ni 比例制备的 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂有着突出的电催化 C—N 偶联合成尿素性能,与实验结果相符合.

Cu 与 Ni 的协同作用在电催化 C—N 偶联合成尿素的过程中至关重要.一方面,奈奎斯特图显示 Cu/CP 催化剂具有较低的电化学阻抗,表明 Cu 的引入能够降低电化学阻抗,促进电子传输,从而提高尿素的产率;另一方面,因 Ni 具有优异的深度氮还原能力^[22],引入 Ni 能够提升尿素的选择性.此外,适宜的 Cu/Ni 金属比例使 Cu 的碳还原能力^[42]与 Ni 的氮还原能力^[22]相匹配,形成双活性位点,协同促进尿素的合成.因此,Cu₇-Ni₃/CP 合金催化剂结合了 Cu 的高产率与 Ni 的高选择性,协调了两者的电催化特性,从而在电催化 C—N 偶联合成尿素过程中展现出优异的产率和法拉第效率.

选择性或产率较低问题,调节金属 Cu/Ni 比例制备的 Cu₇-Ni₃/CP 催化剂展现出优异的尿素合成综合性能. 这项工作为 NO₃⁻ 和 CO₂ 回收获得高附加值化学品提供了一种替代策略,具有良好的应用前景.

参考文献:

- [1] LAN R, TAO S W, IRVINE J T S. A direct urea fuel cell: power from fertilizer and waste [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(4): 438-441.
- [2] XIANG X F, GUO L, WU X, et al. Urea formation from carbon dioxide and ammonia at atmospheric pressure[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2012, 10(3): 295-300.
- [3] 史建公, 刘志坚, 刘春生. 二氧化碳为原料制备尿素技术进展[J]. *中外能源*, 2019, 24(1): 68-79.
- [4] KYRIAKOU V, GARAGOUNIS I, VOURROS A, et al. An electrochemical Haber-Bosch process[J]. *Joule*, 2020, 4(1): 142-158.
- [5] 刘永华. 合成氨工艺技术的现状分析及其发展探讨[J]. *化学工程与装备*, 2012(7): 148-149, 158.
- [6] 邹才能, 赵群, 张国生, 等. 能源革命: 从化石能源到新能源[J]. *天然气工业*, 2016, 36(1): 1-10.
- [7] ZHANG X R, ZHU X R, BO S W, 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.
- [8] YUAN M L, CHEN J W, ZHANG H H, et al. Host-guest molecular interaction promoted urea electrosynthesis over a precisely designed conductive metal-organic framework [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(5): 2084-2095.
- [9] CHEN C, ZHU X R, WEN X J, et al. Coupling N₂ and CO₂ in H₂O to synthesize urea under ambient conditions [J]. *Nature Chemistry*, 2020, 12(8): 717-724.
- [10] MENCIO A, MAS-PLA J, OTERO N, et al. Nitrate pollution of groundwater; all right... but nothing else? [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 539: 241-251.
- [11] YAO F B, JIA M C, YANG Q, et al. Highly selective electrochemical nitrate reduction using copper phosphide self-supported copper foam electrode: performance, mechanism, and application [J]. *Water Research*, 2021, 193: 116881.
- [12] LV C D, ZHONG L X, LIU H J, et al. Selective electrocatalytic synthesis of urea with nitrate and carbon dioxide[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(10): 868-876.
- [13] ZHOU Y L, YANG B P, HUANG Z C, et al. Cu—Ni alloy nanocrystals with heterogenous active sites for efficient urea synthesis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 343: 123577.
- [14] FU W Y, HU Z Z, ZHENG Y, et al. Tuning mobility of intermediate and electron transfer to enhance electrochemical reduction of nitrate to ammonia on Cu₂O/Cu interface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133680.
- [15] WANG Y H, LIU J L, ZHENG G F. Designing copper-based catalysts for efficient carbon dioxide electroreduction[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(46): 2005798.
- [16] LI J N, KORNIENKO N. Electrochemically driven C—N bond formation from CO₂ and ammonia at the triple-phase boundary [J]. *Chemical Science*, 2022, 13(14): 3957-3964.
- [17] QIN J Z, LIU N S, CHEN L Z, et al. Selective electrochemical urea synthesis from nitrate and CO₂ using Ru anchoring onto a three-dimensional copper electrode[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(48): 15869-15875.
- [18] YANG C J, LI Z, XU J P, et al. Electrocatalytic C—N coupling for urea synthesis: a critical review [J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(9): 4908-4933.
- [19] WEN W D, YAN P, SUN W P, et al. Metastable phase Cu with optimized local electronic state for efficient electrocatalytic production of ammonia from nitrate[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(6): 2212236.
- [20] ZHAO J, LIU L J, YANG Y, et al. Insights into electrocatalytic nitrate reduction to ammonia via Cu-based bimetallic catalysts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(6): 2468-2475.
- [21] ZHANG S B, GENG J, ZHAO Z, et al. High-efficiency electrosynthesis of urea over bacterial cellulose regulated Pd—Cu bimetallic catalyst [J]. *EES Catalysis*, 2023, 1: 45-53.
- [22] ZHANG Z J, LIU Y, SU X Z, et al. Electro-triggered Joule heating method to synthesize single-phase CuNi nano-alloy catalyst for efficient electrocatalytic nitrate reduction toward ammonia [J]. *Nano Research*, 2023, 16: 6632-6641.
- [23] YAO Y G, HUANG Z N, XIE P F, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles [J]. *Science*, 2018, 359(6383): 1489-1494.
- [24] 王然, 姜慧斌, 姚泰, 等. 高熵纳米材料的电催化应用及研究进展 [J]. *科学通报*, 2023, 68(18): 2341-2353.
- [25] YAO Y G, HUANG Z N, XIE P F, et al. Ultrafast, controllable synthesis of sub-nano metallic clusters through defect engineering [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(33): 29773-29779.
- [26] CHEN L, MA J, HUANG Y, et al. Optimization of a

- colorimetric method to determine trace urea in seawater[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2015, 13(6): 303-311.
- [27] LV C, ZHONG L X, LIU H J, et al. Selective electrocatalytic synthesis of urea with nitrate and carbon dioxide[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(10): 868-876.
- [28] LV C, LEE C, ZHONG L X, et al. A defect engineered electrocatalyst that promotes high-efficiency urea synthesis under ambient conditions[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(5): 8213-8222.
- [29] 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 CO₂ and NO₃⁻ to urea[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(32): 2201500.
- [30] GENG J, JI S H, JIN M, 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.
- [31] MENG N N, MA X M, WANG C H, 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.
- [32] WEI X X, WEN X J, LIU Y Y, 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.
- [33] CAO N, QUAN Y L, GUAN A X, 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.
- [34] LIU S L, YIN S L, WANG Z Q, et al. AuCu nanofibers for electrosynthesis of urea from carbon dioxide and nitrite[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(5): 100869.
- [35] MENG N N, HUANG Y M, LIU Y, et al. Electro-synthesis of urea from nitrite and CO₂ over oxygen vacancy-rich ZnO porous nanosheets[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2(3): 100378.
- [36] FENG Y G, YANG H, ZHANG Y, et al. Te-doped Pd nanocrystal for electrochemical urea production by efficiently coupling carbon dioxide reduction with nitrite reduction[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(11): 8282-8289.
- [37] YUAN M L, ZHANG H H, XU Y, et al. Artificial frustrated Lewis pairs facilitating the electrochemical N₂ and CO₂ conversion to urea[J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(2): 309-320.
- [38] YUAN M L, CHEN J W, XU Y, et al. Highly selective electroreduction of N₂ and CO₂ to urea over artificial frustrated Lewis pairs [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(12): 6605-6615.
- [39] YUAN M L, CHEN J W, BAI Y L, et al. Electrochemical C—N coupling with perovskite hybrids toward efficient urea synthesis[J]. *Chemical Science*, 2021, 12(17): 6048-6058.
- [40] 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.
- [41] YUAN M L, CHEN J W, BAI Y L, et al. Unveiling electrochemical urea synthesis by Co-activation of CO₂ and N₂ with Mott-Schottky heterostructure catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(19): 10910-10918.
- [42] ZHANG B H, ZHANG J T. Rational design of Cu-based electrocatalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(6): 1050-1066.

(责任编辑:曾礼娜)