

电催化二氧化碳和硝酸根合成尿素研究进展

车志凯¹, 张谭^{1,2}, 宋芋茹¹, 李晋平^{1,2}, 刘光¹

(¹ 太原理工大学化学与化工学院, 气体能源高效清洁利用山西省重点实验室, 山西 太原 030024;

² 怀柔实验室山西研究院, 山西 太原 030031)

摘要: 电催化CO₂和NO₃⁻偶联合成尿素被认为是一种清洁可持续的绿色生产途径, 有助于碳中和和人工氮循环。然而, 因其反应复杂、反应物吸附慢、副反应竞争等多方面因素, 电催化合成尿素面临法拉第效率低、尿素选择性差、难以满足工业需求等问题。综述了电催化CO₂和NO₃⁻合成尿素的研究进展, 深入讨论了C—N偶联的反应机理, 分析总结了提升催化剂性能的策略, 包括尺寸调控、晶面调控、空位工程等催化剂设计策略, 以及H型槽、流动池、膜电极组件(MEA)等反应器设计方法。最后, 提出了该领域未来的研究方向以及工业化应用所面临的挑战。

关键词: 尿素合成; 电化学; C—N偶联; 催化剂; 反应器设计; 二氧化碳

中图分类号: TQ 151.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 04-1650-17

Research progress in electrocatalytic synthesis of urea from carbon dioxide and nitrate

CHE Zhikai¹, ZHANG Tan^{1,2}, SONG Yuru¹, LI Jinping^{1,2}, LIU Guang¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Shanxi Key Laboratory of Efficient and Clean Utilization of Gas Energy, Taiyuan 030024, Shanxi, China; ² Shanxi Research Institute of Huairou Laboratory, Taiyuan 030031, Shanxi, China)

Abstract: Electrocatalytic CO₂ and NO₃⁻ coupling synthesis of urea is a clean and sustainable green production pathway, which is conducive to carbon neutralization and artificial nitrogen cycle. However, due to its complex reaction, slow adsorption of reactants, side reaction competition and other factors, the electrocatalytic synthesis of urea faces problems such as low Faradaic efficiency, poor urea selectivity, and difficulty in meeting industrial needs. In this paper, the research progress of electrocatalytic CO₂ and NO₃⁻ synthesis of urea is reviewed. The reaction mechanism of C—N coupling is discussed in depth. The strategies for improving catalyst performance are analyzed and summarized, including catalyst design strategies such as size control, crystal plane control and vacancy engineering, and reactor design methods such as H-groove, flow cell and membrane electrode assembly (MEA). Finally, it discusses the challenges and prospects for future research and industrial applications in this field.

Keywords: urea synthesis; electrochemistry; C—N coupling; catalyst; reactor design; carbon dioxide

收稿日期: 2025-09-16 修回日期: 2025-10-28

通信作者: 刘光(1984—), 男, 博士, 教授, liuguang@tyut.edu.cn

第一作者: 车志凯(2002—), 男, 硕士研究生, chezhikai1214@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(22578302, U22A20418)

引用本文: 车志凯, 张谭, 宋芋茹, 李晋平, 刘光. 电催化二氧化碳和硝酸根合成尿素研究进展[J]. 化工学报, 2026, 77(4): 1650–1666

Citation: CHE Zhikai, ZHANG Tan, SONG Yuru, LI Jinping, LIU Guang. Research progress in electrocatalytic synthesis of urea from carbon dioxide and nitrate[J]. CIESC Journal, 2026, 77(4): 1650–1666

引 言

随着化石能源的大量消耗以及CO₂和其他污染物的大量排放,全球面临着巨大的环境挑战^[1]。为了实现碳中和目标,减少CO₂的排放,开发一种高效的CO₂捕集技术显得尤为重要^[2]。此外,工业生产中大量排放的含氮污染物对生态环境和人类健康构成了严重威胁^[3]。高效治理这些污染物,实现变废为宝,仍是当前亟待解决的重大课题。将CO₂和含氮物种通过C—N偶合生成具有高经济价值的产物,可以实现人工固碳和固氮,对实现碳中和目标以及含氮污染物变废为宝都具有重大意义^[4]。

尿素作为一种重要的C—N偶合产物,其在农业、工业、医药学以及生物学等方面有广泛的应用,具有很高的经济和社会价值^[5-7]。传统合成尿素的方法大多使用Bosch—Meiser工艺,其过程分为两个步骤^[8]。(1)合成氨(Haber—Bosch工艺):在高温(400~500℃)和高压[150~300 bar(1 bar=0.1 MPa)]的条件下,氮气(N₂)和氢气(H₂)在铁基催化剂的作用下反应生成氨(NH₃);(2)氨(NH₃)与二氧化碳(CO₂)在高温(150~200℃)和高压(150~200 bar)的条件下反应生成氨基甲酸铵(NH₂CONH₂),然后分解生成尿素和水。这两个步骤均需严苛的反应条件下进行,能耗高且伴随大量CO₂排放^[9]。因此,开发一种在温和条件下可持续合成尿素的方法具有重要的研究前景^[10-11]。

尿素的合成方法不断发展,电催化合成尿素因其独特的优势而成为研究者关注的热点^[12]。该方法以CO₂和含氮分子(如NO₃⁻、NO₂⁻、N₂)为原料,在常温常压下通过电化学还原实现碳氮偶联,具有以下优势:(1)低碳排放^[13]。直接利用可再生能源驱动,减少化石燃料依赖。(2)原料多样化^[14]。可协同转化CO₂与工业废水中的硝酸盐(NO₃⁻),兼具碳减排与污

染治理双重效益。(3)反应条件温和^[15]。避免高温高压,降低设备成本与安全风险。传统尿素合成工艺与电催化尿素合成工艺的对比见表1。

选择合适的氮源对于电催化C—N偶联合成尿素至关重要。目前,电催化合成尿素所用的氮源主要有N₂、NO₂⁻、NO₃⁻等(图1)。由于N₂在H₂O中的溶解度较低、难以活化、对催化剂的吸附较弱,并且破坏N≡N键需要较高的能量(941 kJ·mol⁻¹),这限制了高效电催化C—N偶联合成尿素的实现,因此电催化CO₂和N₂共还原生成尿素的产率和法拉第效率等性能均不理想^[16-17]。相较于N₂来说,硝酸盐(NO₃⁻)具有更高的溶解度和更低的N—O键解离能(204 kJ·mol⁻¹),这使得NO₃⁻和CO₂共电解法合成尿素在热力学上比使用N₂和CO₂更为有利^[18]。而对于NO₂⁻,其在水溶液中很容易被进一步氧化为NO₃⁻,且工业废水中大部分为NO₃⁻,NO₂⁻只占一小部分,故而目前研究中大部分氮源选用的是NO₃⁻。

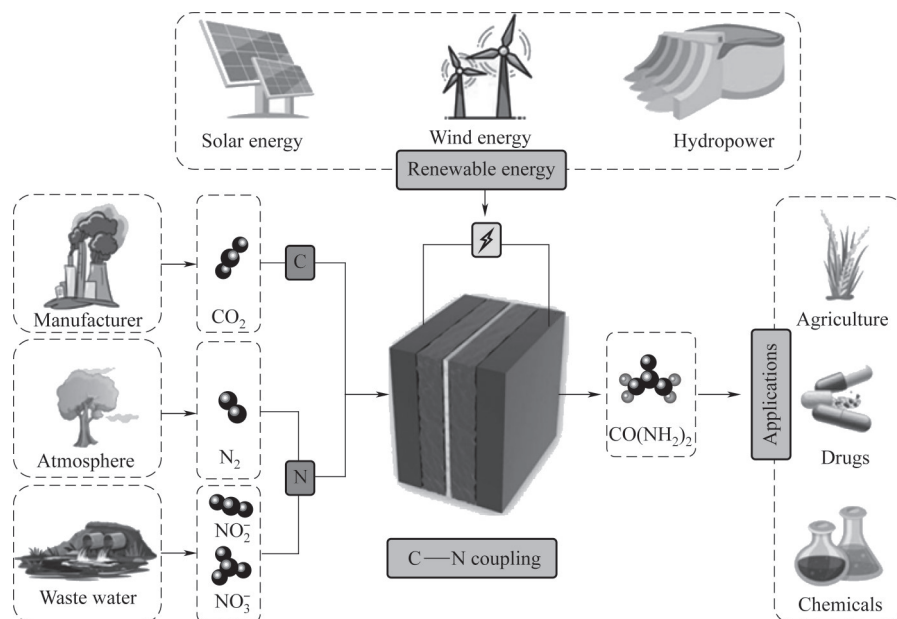
近年来,电催化CO₂与NO₃⁻合成尿素的研究取得了显著进展^[19-23],但尽管如此,电催化尿素合成仍面临以下关键挑战:(1)动力学不匹配^[24]。CO₂还原(CO₂RR)与NO₃⁻还原(NO₃RR)的反应速率差异导致中间体积聚与副反应竞争,降低选择性。(2)催化剂稳定性不足^[25]。反应中活性位点易发生重构或溶解,如Cu基催化剂在长时间电解后表面氧化失活。(3)C—N偶联机制不明确^[26]。涉及多电子转移与复杂中间体(如*NHCONH、*HONCON),缺乏原位表征手段明确决速步与路径调控规律。(4)工业应用瓶颈^[27]。实验室级催化剂难以满足工业级电流密度(>200 mA·cm⁻²)与传质需求,流动池设计与规模化生产技术亟待突破。

针对上述挑战,研究者聚焦于设计和构建高效的电催化剂用于C—N偶合。本文对CO₂与NO₃⁻电还原合成尿素的催化剂设计策略进行了综述,对目

表1 传统尿素合成工艺与电催化尿素合成工艺对比

Table 1 Comparison of traditional urea synthesis process and electrocatalytic urea synthesis process

项目	Bosch—Meiser 工艺	电催化合成尿素工艺
反应条件	高温、高压且需要大型、耐高压的抗腐蚀设备	常温常压,对设备要求低,安全性高
原料来源	高纯度NH ₃ 和CO ₂ (NH ₃ 来自高能耗的哈伯法合成氨,CO ₂ 通常来自化石燃料重整或其他工业过程)	广泛且直接,N ₂ (直接来自空气)、CO ₂ (工业废气)、NO ₃ ⁻ (工业废水)
环境影响	大(巨大的碳排放以及工业废水排放)	绿色合成(清洁无污染)
主要优点	①技术可靠、工艺成熟;②高选择性和高收率;③强大的规模效应	①反应条件温和,安全节能;②原料绿色,可直接利用N ₂ 和废弃CO ₂ ;③流程简单,易于模块化
主要缺点	①高能耗、高碳排放,对环境不友好;②依赖化石燃料作为原料和能源;③集中式生产,基础设施要求高;④工艺复杂	①技术不成熟,距离实用化遥远;②选择性/法拉第效率低;③产物分离困难,成本高昂;④催化剂的活性和稳定性不足

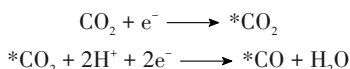
图 1 电催化 C—N 偶合示意图^[4]Fig.1 Electrocatalytic C—N coupling diagram^[4]

前催化剂设计存在的问题进行深入分析,并针对这些问题提出解决方法和未来展望。

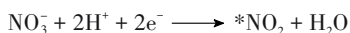
1 C—N 偶合机理分析

了解电催化 CO_2 与 NO_3^- 反应合成尿素的 C—N 偶合机制是设计高效催化剂的关键。电催化 CO_2 与 NO_3^- 偶合合成尿素是一个涉及多电子转移与复杂界面反应的过程,其反应路径涉及多个步骤,包括 CO_2 的还原、 NO_3^- 的还原以及 C—N 键的形成。目前,电催化尿素合成路径大体可分为两种:一种是 Langmuir–Hinshelwood (L-H) 路径, CO_2 还原生成的碳中间体(如 $^*\text{COOH}$ 、 $^*\text{CO}$)与 NO_3^- 还原生成的氮中间体(如 $^*\text{NH}_2$)同时在催化剂表面吸附,通过表面扩散碰撞形成 C—N 键;另一种是 Eley–Rideal (E-R) 路径,气相 CO_2 分子直接与吸附态氮中间体(如 $^*\text{NO}_2$ 、 $^*\text{NH}_2$ 、 $^*\text{NH}$)偶合,无须 CO_2 先还原。目前,大多数研究主要集中于 $^*\text{CO}$ 作为关键中间体与 $^*\text{NH}_2$ 中间体偶合形成尿素,即 Langmuir–Hinshelwood 路径,具体步骤如下:

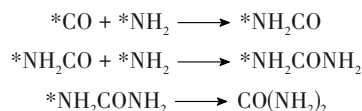
(1) CO_2 的还原: CO_2 在催化剂表面被还原为 $^*\text{CO}$ 中间体。



(2) NO_3^- 的还原: NO_3^- 在催化剂表面被还原为 NO_2 和 NH_2 中间体。



(3) C—N 键的形成: $^*\text{CO}$ 和 $^*\text{NH}_2$ 中间体在催化剂表面发生偶联反应,形成尿素。



总的来说, CO_2 在催化剂表面被还原为 $^*\text{CO}$ 中间体, NO_3^- 在催化剂表面被还原为 $^*\text{NO}_2$ 中间体,进一步还原为 $^*\text{NH}_2$ 中间体。 $^*\text{CO}$ 和 $^*\text{NH}_2$ 中间体在催化剂表面发生偶联反应,形成 $^*\text{NH}_2\text{CO}$ 中间体, $^*\text{NH}_2\text{CO}$ 中间体进一步还原和脱水,最终形成尿素。

目前,电催化合成尿素反应机理主要是通过密度泛函理论 (DFT) 计算以及一些原位光谱表征技术(如原位拉曼、原位红外等)进行验证。关于 L-H 路径的验证, Xu 等^[28]合成了一种单原子铜合金催化剂 (Pd_4Cu_1), 利用电荷极化双位点 ($\text{Pd}^\delta- \text{Cu}^\delta$) 分别稳定亲电性 CO (来自 CO_2 还原) 和亲核性 NH_2 (来自 NO_3^- 深度还原), 并通过调控 Cu 掺杂比例及载体界面 ($\text{Pd}_4\text{Cu}_1/\text{FeNi}(\text{OH})_2$) 实现 CO 与 NH_2 生成动力学匹配(速率比为 1.5:1), 显著降低 C—N 偶合能垒。原位拉曼光谱捕获到关键中间体 NH_2 (1296 cm^{-1}) 及 CONH_2 (甲酰胺, $590/1402 \text{ cm}^{-1}$) [图 2(a)], 结合对照实验(仅 $^*\text{CO}/^*\text{NH}_2$ 前体能生成尿素)和 DFT 计算(C—N 偶合能垒降至 0.07 eV), 证实反应路径为 $^*\text{CO} + ^*\text{NH}_2 \longrightarrow ^*\text{CONH}_2 \longrightarrow$ 尿素。 Geng 等^[29]采用液相激光辐照技术构建了 $\text{Fe}(\text{a})@\text{C}-\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 双位点催

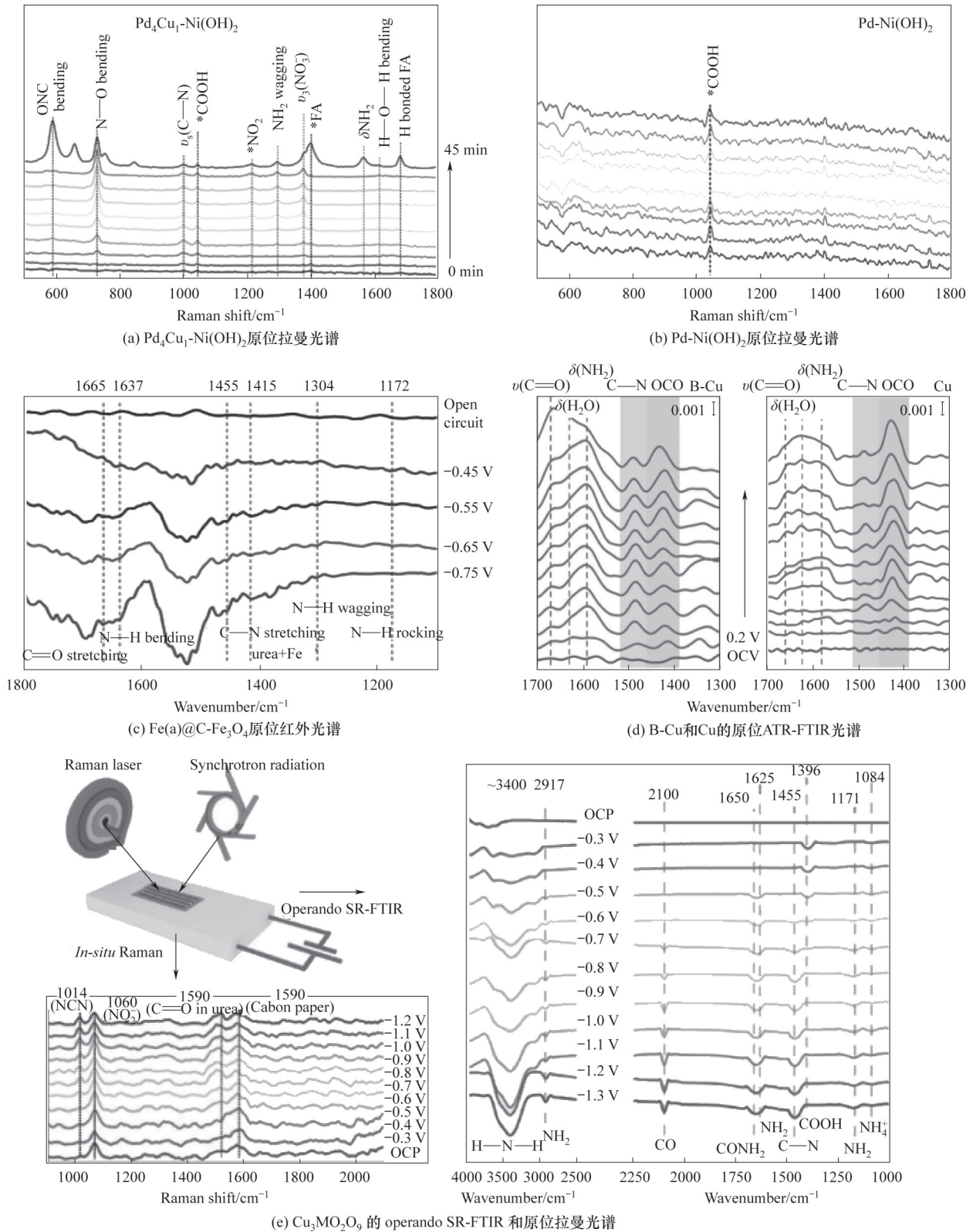


图2 C—N 偶联机理分析示例图^[28-30, 35]

Fig.2 Example diagram of C—N coupling mechanism analysis^[28-30, 35]

化剂,利用 Fe(a)@C 位点(优先活化 NO_3^- 生成 $^*\text{NH}_2$) 和 Fe_3O_4 位点(高效还原 CO_2 生成 $^*\text{CO}$) 的协同作用,显著降低 C—N 偶合能垒 (0.79 eV)。通过原位

FTIR/拉曼捕获到关键中间体 NH_2 、 CO 及 $^*\text{CONH}_2$ [图 2(c)], 结合同位素标记 NMR 确证尿素源自 CO_2 和 NO_3^- 的偶合。Zhang 等^[30] 通过开发 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米棒

催化剂,提出“活性氢泵”机制,利用DFT计算结合原位EPR验证其通过优化水解离($\Delta G = -1.73$ eV)和氢吸附平衡,持续供应活性氢(*H);借助同位素标记DEMS、原位SR-FTIR及拉曼光谱[图2(e)],证实*H促进 $\text{NO}_3^-/\text{CO}_2$ 分别氢化为关键中间体* NH_2 与*CO,二者经低能垒路径(0.66 eV)偶合形成*CONH₂,最终生成尿素。除了*CO与* NH_2 偶联,还有*CO+*NO偶联^[31-32]、*CO+*NO₂偶联^[33-34]等不同的偶联方式已经被报道。

E-R路径则通过气相CO₂直接与吸附态的含氮中间体偶联形成C—N键,而不需要依赖CO₂还原产生的中间体,故而只需要调控含氮中间体在催化位点上的吸附即可。例如,Hu等^[35]通过硼掺杂铜催化剂(B-Cu)调控关键中间体*NO₂的吸附行为,通过电化学测试,在CO₂还原(CO₂R)无法发生的电位下[0.05 V(*vs.* RHE)],原始Cu仍能生成尿素,并结合动力学分析,证明了CO₂直接参与C—N偶合。同时结合原位ATR-FTIR、XAS、XPS及DFT计算,揭示了Eley-Rideal型C—N偶合机制:气相CO₂直接与吸附态*NO₂偶联形成尿素,而非传统双中间体路径。表征证实硼掺杂降低Cu的d带中心,削弱*NO₂的吸附,抑制其加氢副反应(生成NH₃),同时促进*NO₂与CO₂的偶联(能垒降低)。同样地,CO₂也可直接与其他含N中间体偶联生成尿素,例如CO₂+*NH₂偶联^[19,36-37]、CO₂+*NH偶联^[38]等。

Langmuir-Hinshelwood与Eley-Rideal这两种路径并没有绝对优劣之分,选择取决于反应物吸附特性、浓度及催化剂表面设计。当催化剂对CO₂和氮源均具有强吸附能力(如Fe单原子催化剂吸附CO和NO₂),且需高选择性合成尿素时,优先选择L-H路径;当氮源吸附弱但浓度高(如Cu电极+高浓度NO₃⁻电解液),或需避免*CO被竞争吸附抑制时,则优先选择E-R路径。高效的电催化体系通常需协同利用这两种路径,如E-R路径生成初级C—N键,L-H路径完成加氢闭环,协同生成尿素。

2 催化剂设计策略

目前,电催化C—N偶合制尿素常伴随着反应产率低、法拉第效率不理想等问题,为解决该类问题,需要设计高活性、高选择性、高稳定性的催化剂。本文从尺寸调控、晶面调控、空位工程、掺杂、异质结构、载体工程六个方面综述催化剂的设计

策略。

2.1 尺寸调控

尺寸调控的核心作用在于通过精确控制催化剂的物理尺度(如颗粒尺寸、纳米结构维度),直接改变其几何结构(显著增加比表面积、暴露更多活性位点)和电子结构,并促进在反应条件下形成高活性缺陷(如晶界),从而优化催化活性位点的密度和性质,为提升电催化剂性能奠定基础(图3)。

Wang等^[39]利用晶界(GB)缺陷作为活性位点,通过冷冻介质液相剥离法制备了超薄二维Bi₂Se₃纳米片,在CO₂和NO₃⁻共还原过程中动态重建为二维缺陷Bi纳米片。GB-rich Bi催化剂在-0.4 V(*vs.* RHE)时表现出最高的尿素产率(4.6 mmol·h⁻¹·mg_{cat}⁻¹)和法拉第效率(32%),显著高于低GB Bi催化剂和块体Bi催化剂。超薄Bi₂Se₃纳米片由于尺寸小、厚度薄,更容易被还原和重建为GB-rich Bi催化剂。电化学表面积(ECSA)显示,GB-rich Bi的ECSA值为5.8 mF·cm⁻²,是低GB Bi和块体Bi的1.5倍和3.8倍,表明高密度GB提供了更多的活性位点,显著降低了*CO和* NH_2 中间体的形成能和C—N偶合能垒。然而,单一组分催化剂的活性和选择性仍有提升空间。Yang等^[40]则采用水热法成功制备了Cu-MnO₂纳米管催化剂。该催化剂在电催化CO₂和NO₃⁻共还原合成尿素中表现出优异性能,在流动池中实现了54.7%的最高法拉第效率和116.7 mmol·h⁻¹·g_{cat}⁻¹的尿素产率,且在宽电位范围内性能稳定。性能优异的关键在于纳米管的尺寸调控效应:纳米管结构通过限域作用稳定了高价位Cu^{δ+}位点,并诱导形成Cu^{δ+}-氧空位-Mn³⁺双位点,有效抑制了电子积累和活性位点还原,同时通过促进C—N偶合中间体(如* NHCO)的形成,显著降低了反应能垒,从而提升了尿素合成效率。

Zhang等^[41]进一步深化了尺寸调控策略的应用,采用共沉淀法结合水热过程成功制备了SnO₂Cu超薄膜纳米片,其厚度仅为1.8 nm,并具有约2 nm的介孔结构。该催化剂在电催化CO₂和NO₃⁻共还原合成尿素反应中表现出优异性能,尿素法拉第效率高达50% ± 1%,产率达到(2701.2 ± 99.1) μmol·h⁻¹·g_{cat}⁻¹,且循环稳定性良好。超薄纳米片和均匀介孔结构显著增大了比表面积(112.71 m²·g⁻¹),提供了丰富的活性位点和缺陷,增强了反应物的吸附与传质效率,从而促进了C—N偶合反应动力学。

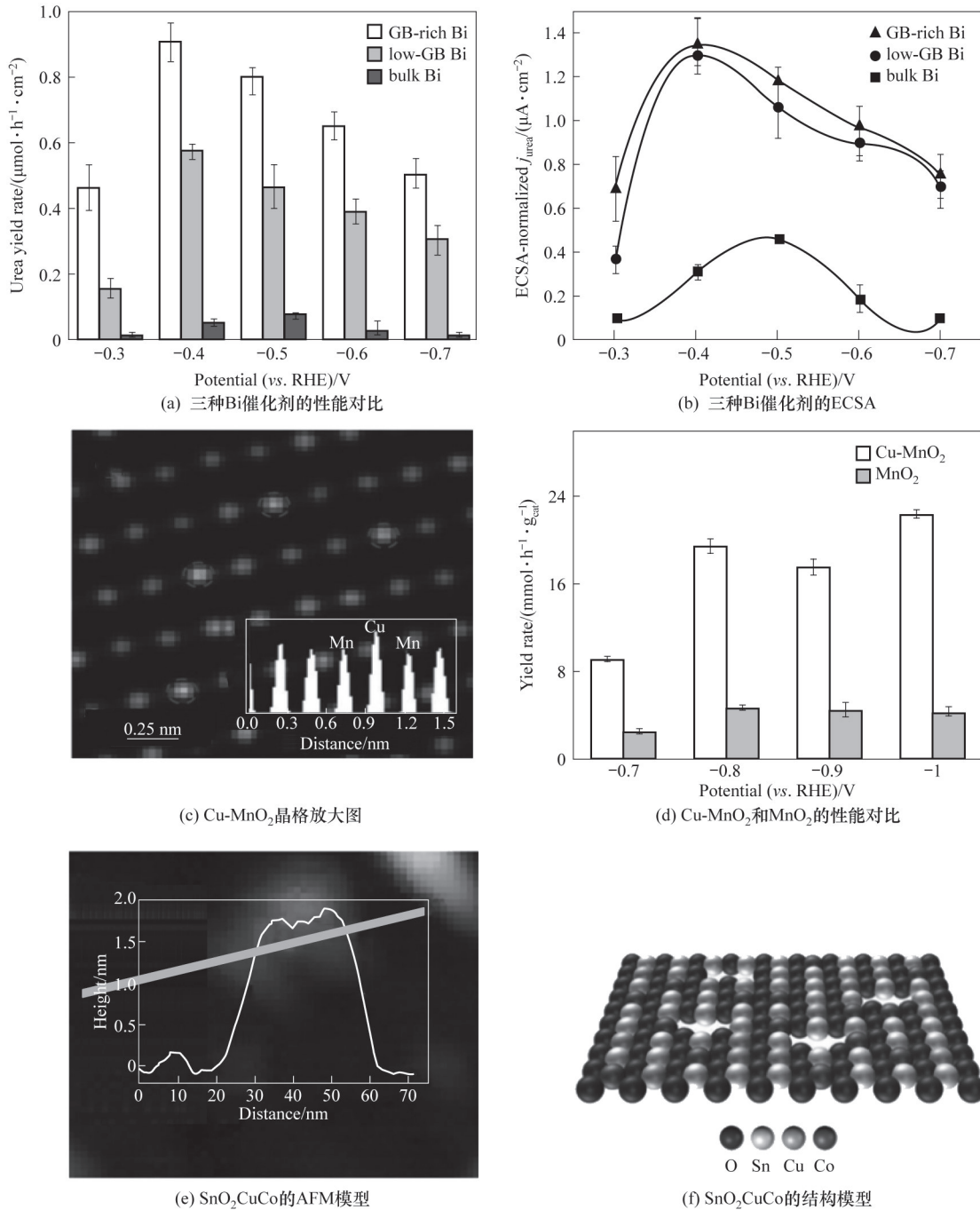


图3 尺寸调控设计策略示例图^[39-41]

Fig.3 Size control design strategy example diagram^[39-41]

2.2 晶面调控

晶面调控的核心作用在于通过精确选择并暴露具有特定原子排列和电子结构的晶体表面,实现对催化剂表面活性位点、反应物吸附/活化能力、关键反应路径(如C—N偶合)选择性以及界面电荷传输效率的精准优化。它不仅能够有效降低关键步骤的能垒、抑制副反应(如析氢反应),更能协同缺陷工程策略,从原子和电子层面理性设计出高效、

高选择性的催化剂(图4)。

Lv等^[42]的研究率先证实了{100}晶面暴露对尿素合成的显著促进作用。通过溶剂热法制备了具有{100}晶面暴露的立方体氢氧化铟(In(OH)₃-S)催化剂,该催化剂在-0.6 V(vs. RHE)条件下尿素产率达到了533.1 μg·h⁻¹·mg_{cat}⁻¹,法拉第效率为53.4%,氮选择性为82.9%,碳选择性接近100%。其优异性能源于{100}晶面独特的原子排列促进NO₂与CO₂中间

体直接 C—N 偶合,理论计算显示该路径能垒仅 0.35 eV,显著低于传统 *NH₂ 偶合路径;此外,{100} 晶面在 CO₂ 吸附后诱导形成的 p 型半导体特性和空穴积累层,有助于排斥质子,从而有效抑制析氢副反应(HER)。原位同步辐射红外光谱证实了 C—N 键的早期形成机制,能谱分析与同位素标记实验验证了尿素中氮、碳分别来源于硝酸盐和二氧化碳。在认识到{100}晶面优势的基础上,Li 等^[43]进一步探索了晶面与缺陷工程的协同效应,显著提升了性能。他们同样通过溶剂热法成功制备了富含氧空位(Vo)并主要暴露{100}晶面的氢氧化铜催化剂(Vo-S-IO-6)。该催化剂在相同电位[-0.6 V (vs. RHE)]下法拉第效率提升至 60.6%,尿素产率更是高达 910.4 μg·h⁻¹·mg_{cat}⁻¹。通过{100}晶面与氧空位的协同作用:{100}晶面通过 In—O—x—O—In(x=C 或 N) 构型稳定并活化关键中间体 NO₂ 和 CO₂,促进选择性 C—N 偶合;而引入的氧空位则通过重构局部电子环境,削弱 In—O 键的相互作用,加速质子化决速步(*CO₂NH₂的质子化),降低整体反应能垒。这种晶面与缺陷的协同机制显著提高了尿素合成的选择性和效率,为高效尿素合成催化剂的设计提供了新思路。

上述研究聚焦于铜基催化剂,而 Wu 等^[44]则通过

理论计算,在更普适的铜基催化剂体系上深入揭示了不同晶面对尿素合成性能的影响,并进一步佐证了特定晶面的关键作用。采用密度泛函理论(DFT)结合恒定电位方法和隐式溶剂模型,研究了不同晶面铜[Cu(100)、Cu(111)、Cu(110)]对电催化尿素合成的性能。计算结果表明,Cu(100)表面同样展现出最优的尿素合成活性,其尿素合成转化频率(TOF)在 -0.50 V (vs. RHE) 时达到 8.61×10⁻⁴ s⁻¹·site⁻¹,远高于 Cu(111)(4.29×10⁻⁵ s⁻¹·site⁻¹)。Cu(100)的优势体现在:(1)更易于形成和稳定关键中间体(如 CO—NH 和 NH—CO—NH);(2)具有更高的电双层电容(29.3~34.9 μF·cm⁻²),利于电荷迁移和反应动力学。反应机制分析表明,尿素合成涉及 NO₂ 和 CO₂ 的逐步还原偶合,其中 *CO—NH → *NH—CO—NH 的二次偶合步骤(势垒 0.357 eV)为决速步。Cu(100)表面特殊的电子结构和高电容特性协同稳定了关键中间态,促进了尿素分子的定向合成,与铜基体系中观察到的晶面效应相呼应,凸显了晶面调控在电催化合成尿素中的普适性。

2.3 空位工程

空位工程通过精准引入晶格缺陷(如氧空位),成为调控催化剂性能的关键原子级策略。它主要作用于电子结构(如调控 d 带中心、诱导电子态转

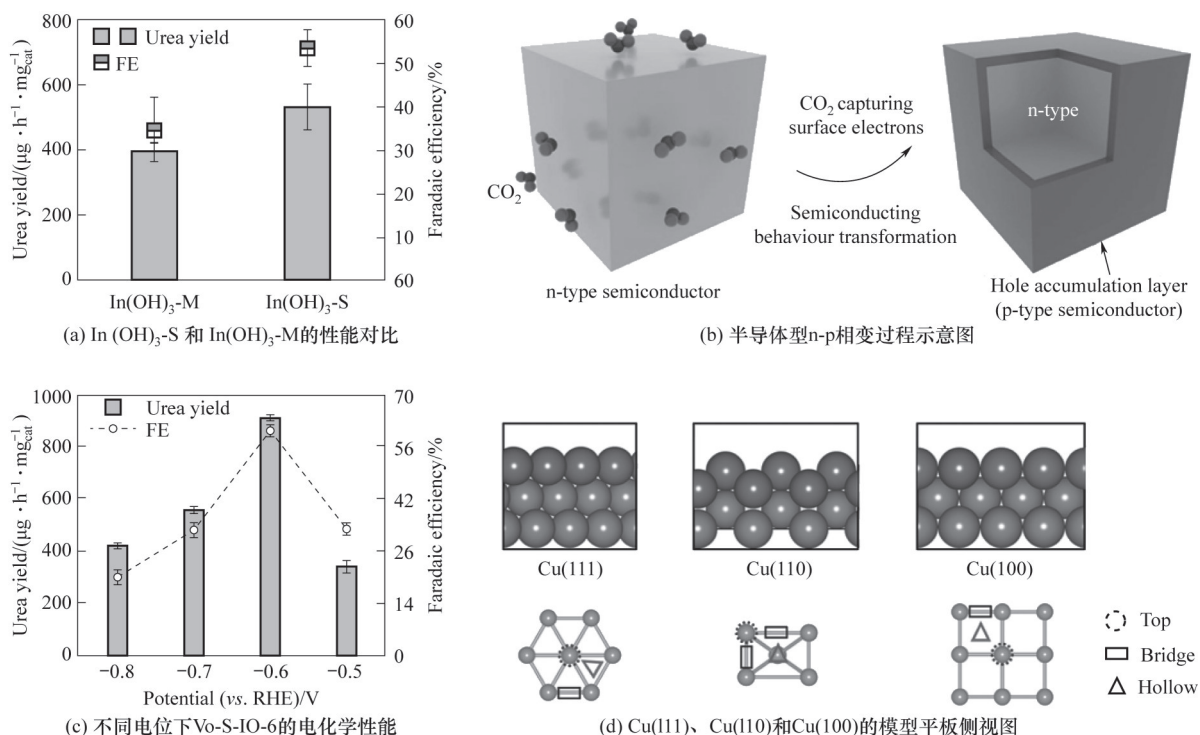


图4 晶面调控设计策略示例图^[42-44]

Fig.4 Example diagram of crystal plane control design strategy^[42-44]

变、优化轨道杂化、增强电荷转移)和局部配位环境(如锚定单原子、优化原子间距、调节中间体吸附强度),从而有效降低C—N偶合的能垒,促进目标中间体的生成与转化,并抑制竞争性副反应。最终,空位工程协同提升了催化剂的活性、选择性与稳定

性,是一种催化剂设计的有效策略(图5)。

这一策略的有效性在多种催化剂体系和反应路径中得到了充分验证。Huang等^[45]采用瞬态焦耳加热法在CeO₂基底上引入氧空位,并通过湿化学浸渍与高温煅烧在空位处锚定Cu和Fe单原子,制备

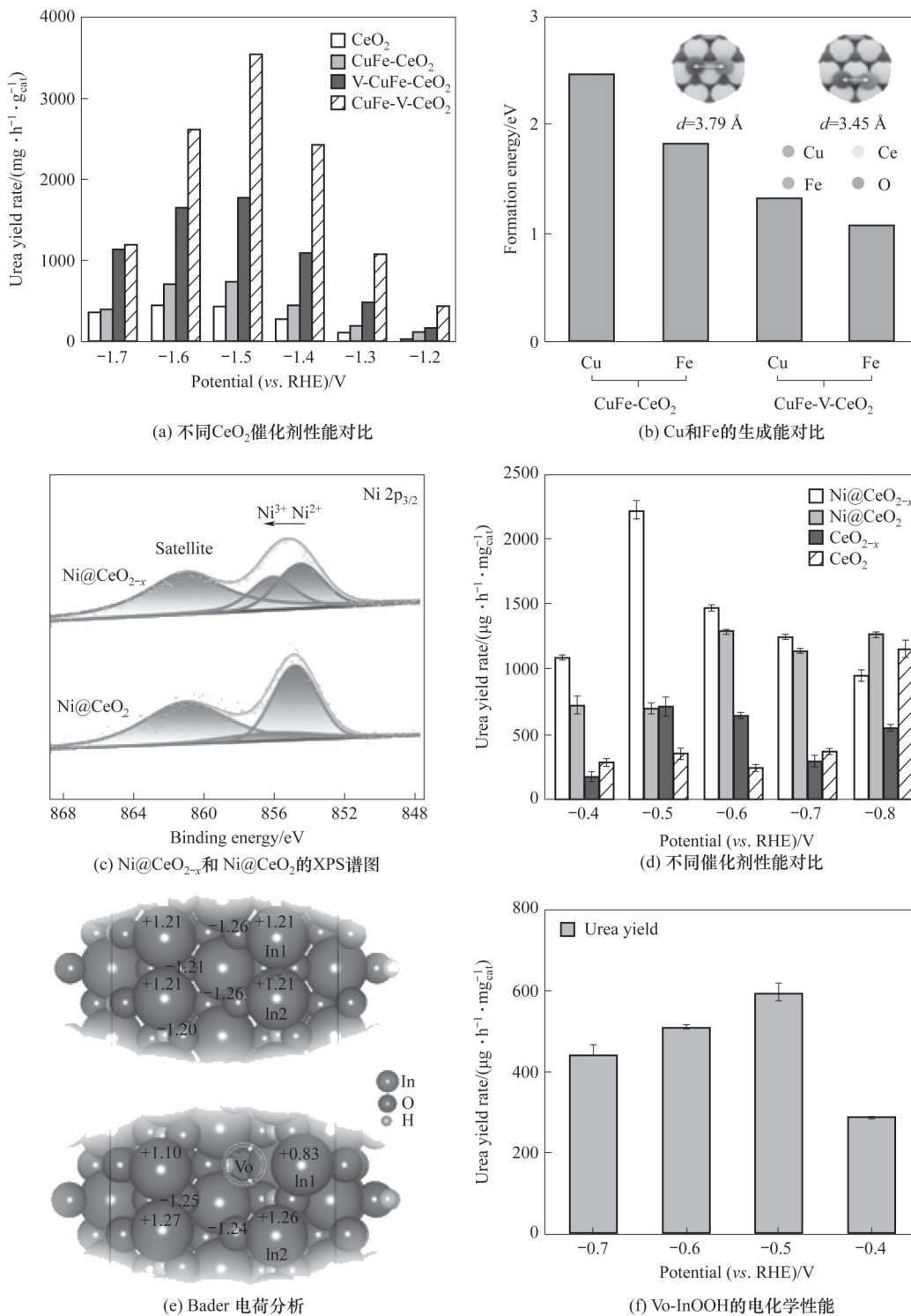


图5 空位工程设计策略示例图^[45-48]

Fig.5 Vacancy engineering design strategy example diagram^[45-48]

了CuFe-V-CeO₂电催化剂。目前,关于单原子的认知尚少,单原子去活化多个中间体值得怀疑,在反应过程中有可能面临施加电压后变为团簇的可能性。该催化剂在-1.5 V (*vs.* RHE)下实现了3553 mg·h⁻¹·g_{cat}⁻¹的尿素产率。理论研究表明,氧空位不仅增强了金属原子的分散性与原子利用率,缩短了Cu-Fe间距[3.45 Å(1 Å=0.1 nm) *vs.* 3.79 Å],还降低了C-N偶联的能垒(0.76 eV);DFT计算表明,Ce、Cu、Fe位点分别主导活性氢(*H)生成、硝酸盐吸附还原和CO₂稳定化,三者协同促进C-N偶联动力学。此外,氧空位优化了电子结构,提高了Cu和Fe的d带中心能级,加速了电子转移,从而显著提升了尿素合成的选择性与反应效率。

进一步的研究表明,氧空位不仅能促进金属位点间的协同,还能诱导关键活性位点电子态的根本性转变,从而优化其对特定中间体的活化能力。Liang等^[46]通过水热辅助共沉淀和退火法,制备了具有氧空位的单原子Ni锚定的CeO_{2-x}催化剂(Ni@CeO_{2-x})。该催化剂在-0.6 V (*vs.* RHE)下尿素产率达2175.47 μg·mg⁻¹·h⁻¹,法拉第效率为70.1%。氧空位诱导高自旋态Ni²⁺向低自旋态Ni³⁺的转变,增强了Ni 3d轨道与NO中间体N 2p轨道的杂化,有效促进关键中间体NH₂的生成;同时,氧空位调控的Ce³⁺-O位点促进CO₂的吸附与还原为*CO。NH₂作为局部质子供体加速*CO生成,并通过低能垒的C-N偶联形成尿素,抑制副反应,从而实现了高效定向尿素电合成。

除了优化金属活性位点,氧空位对基底材料本身电子结构的调控,也能显著降低关键步骤的能垒,加速C-N偶联动力学。Lv等^[47]通过缺陷工程方法在氢氧化铟(InOOH)中引入氧空位,成功制备了氧空位修饰的氢氧化铟催化剂(V_o-InOOH)。该催化剂在-0.5 V (*vs.* RHE)下尿素产率达592.5 μg·h⁻¹·mg_{cat}⁻¹,法拉第效率为51.0%。机制研究表明,氧空位直接调控了表面铟原子的电子结构,降低了关键中间体CO₂NH₂质子化的能垒(从1.43 eV降至1.04 eV),从而加速了C-N偶联反应。氧空位通过削弱铟原子与中间体的结合强度,促进CO₂NH₂向*COOHNH₂的转化,并抑制析氢反应,最终实现高效、选择性的尿素合成。

将氧空位与特定设计的单原子活性位点相结合,构建具有明确分工的串联催化位点,也是实现更高性能的有效途径。Zhang等^[48]通过水热-热退火

结合浸渍法,成功制备了氧空位(OV)富集的In₂O_{3-x}负载Zn单原子催化剂(Zn₁/In₂O_{3-x})。该催化剂在流动池中-0.7 V电压下实现41.6 mmol·h⁻¹·g⁻¹的尿素产率和55.8%的法拉第效率。其核心在于氧空位(OV)与Zn单原子形成的独特Zn₁-O₂-In₃结构:氧空位主要调控In₂O₃基底的整体电子结构以增强电荷传输;而In-OV位点专门活化CO₂生成CO中间体,Zn₁-OV位点则专门活化NO₃生成NH₂中间体。随后,CO自发迁移至Zn₁-OV位点与NH₂偶合形成*CONH₂,最终高效转化为尿素。这种空间分离功能协同的串联催化机制,以及OV对副反应(NO₃RR/HER)的抑制,共同实现了选择性与活性的显著提升。

2.4 掺杂

杂原子掺杂通过引入异质原子(如金属元素、氮、氟等)改变催化剂的电子特性或物理结构,从而改变活性中心的电子结构(如能级分布、电荷密度)来降低关键反应步骤C-N偶联的能垒,优化反应物/中间体的吸附与活化能力。此外,它还能有选择性地抑制析氢反应,将电子和反应路径导向目标产物(尿素)。这种对电子特性、物理结构和反应环境的协同优化,是显著提升催化剂活性、选择性和稳定性的核心策略(图6)。

金属元素的掺杂被证明能有效调控电子结构并降低关键步骤的能垒。Wan等^[49]通过水热和热退火方法制备了单原子Rh合金化的Co催化剂(Rh₁Co),该催化剂在流动池中尿素产率高达24.9 mmol·h⁻¹·g⁻¹,法拉第效率达51.1%。性能提升主要源于Rh单原子掺杂的协同效应:Rh位点优先激活NO₃形成NH₂中间体,而Co位点高效催化CO₂还原为CO;随后CO从Co位点脱附并迁移至Rh位点,与NH₂发生连续的C-N偶合生成尿素,同时掺杂调控电子结构增强了中间体转移的动力学,并抑制了硝酸盐还原和析氢等副反应,从而显著提高了尿素合成的选择性和活性。类似地,Xiang等^[50]通过将孤立的Rh单原子掺杂到Cu基底中,构建了Rh₁Cu单原子合金催化剂;掺杂的Rh单原子与Cu基底之间发生显著的电子相互作用,诱导了从Cu到Rh的电荷转移,从而协同调控了催化剂的电子结构,使得Rh₁位点优先高效活化NO₃生成关键中间体NH₂,而Cu位点则主导CO₂活化生成CO;更重要的是,掺杂引入的Rh₁位点与原有的Cu位点构成了独特的“接力催化”机制,促使在Cu上生成的CO能自发迁移至邻

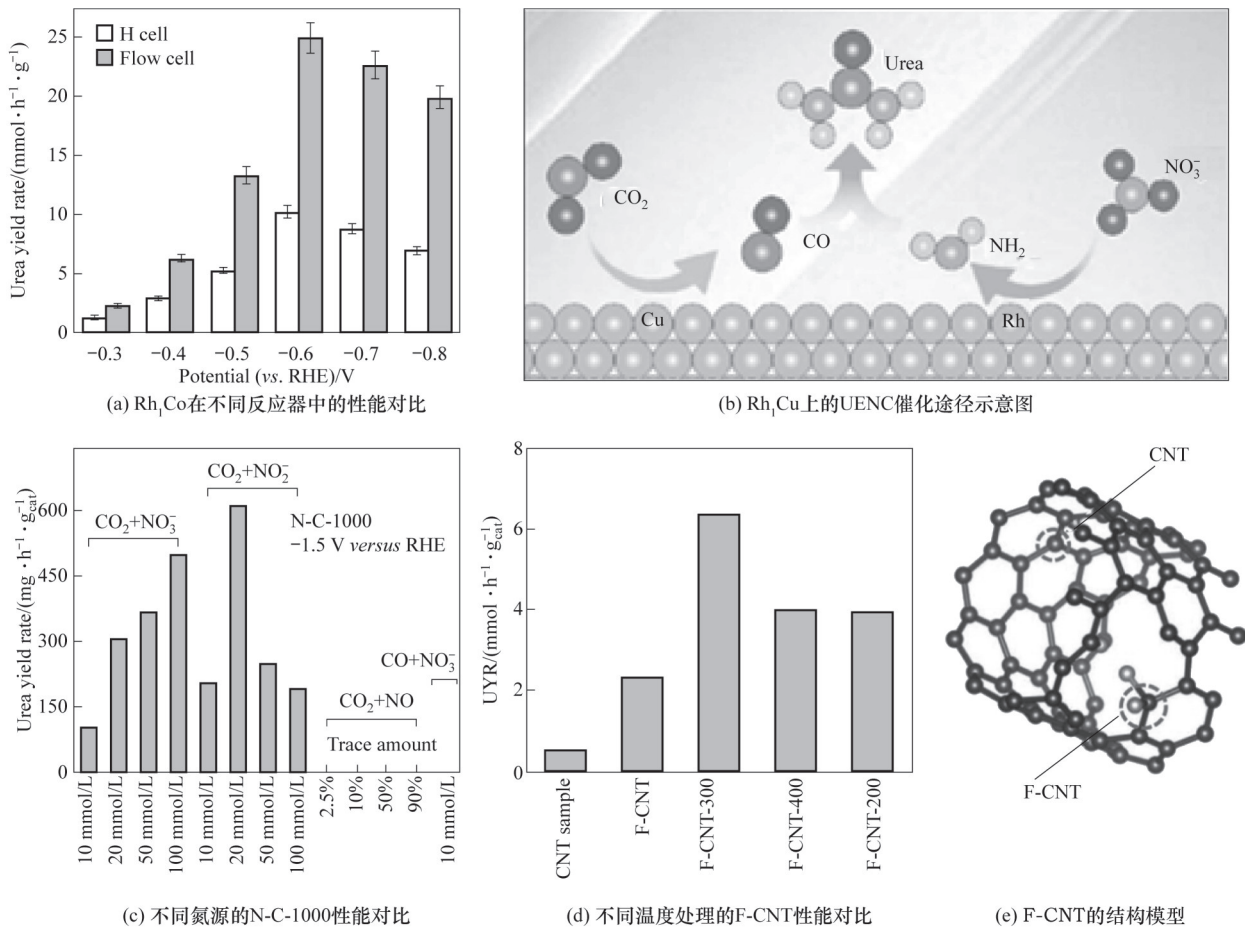


图6 关于掺杂设计策略的示例图^[49-52]

Fig.6 Example diagram of doping design strategy^[49-52]

近的Rh₁位点,极大地促进了原本困难的NH₃与*CO的C—N偶合步骤,最终实现了对尿素合成选择性与产率的显著提升。

除了金属元素,非金属杂原子(如氮、氟)掺杂也能通过改变碳基材料的电子特性来提升性能。Chen等^[51]采用热解锌配位聚合物的方法合成了多孔氮掺杂碳催化剂(N-C-1000),研究表明,氮物种(吡啶氮/石墨氮等)是关键活性位点,未掺杂氮的碳材料(C-1000)性能仅为N-C-1000的五分之一。N-C-1000在-1.5 V(vs. RHE)下初始产率达102.2 mg·h⁻¹·g⁻¹,FE达峰值,循环稳定性优异。氮掺杂引入了不同氮物种(如吡啶氮和吡咯氮增强硝酸盐还原活性,石墨氮促进二氧化碳还原活性),通过调节其比例实现了亚反应活性的平衡,从而显著提升了尿素合成效率。高电负性杂原子(如氟)的掺杂,则通过诱导电荷极化和调控表面性质来增强性能。Liu等^[52]开发了一种富氟表面的碳纳米管(F-CNT),对F-CNT在不同温度(200、300、400℃)下进行退火处理,得到F-CNT-X(X为退火温度)。电化学测试

结果显示,F-CNT-300表现出最佳的尿素产率(6.36 mmol·h⁻¹·g⁻¹)和法拉第效率(18.0%),优于未掺杂和其他温度处理的样品,且在8次循环后尿素产率保持稳定。氟原子凭借其极高的电负性(3.98)诱导邻近碳原子带正电荷,有效促进了反应物(CO₂和NO₃⁻)的吸附。通过优化退火温度(300℃)得到的F-CNT-300,不仅稳定了氟掺杂结构,还显著增大了比表面积(210.1 m²·g⁻¹),提供了更多活性位点,同时避免了高温导致的氟流失。此外,氟掺杂降低了表面氢吸附能,抑制竞争反应HER(法拉第效率<15%),使更多电子用于尿素合成。

2.5 异质结构

通过构建不同材料(如金属-半导体、氧化物-分子筛)的界面,利用不同材料间的功能互补、界面电子转移以及空间耦合效应,精准调控反应物吸附活化、关键中间体(如CO、NH₂、NO)的生成与传输,以及C—N偶联等关键步骤。通过这种设计策略能显著降低反应能垒、优化反应路径、抑制副反应,最终实现催化活性、选择性和稳定性的协同提升,为

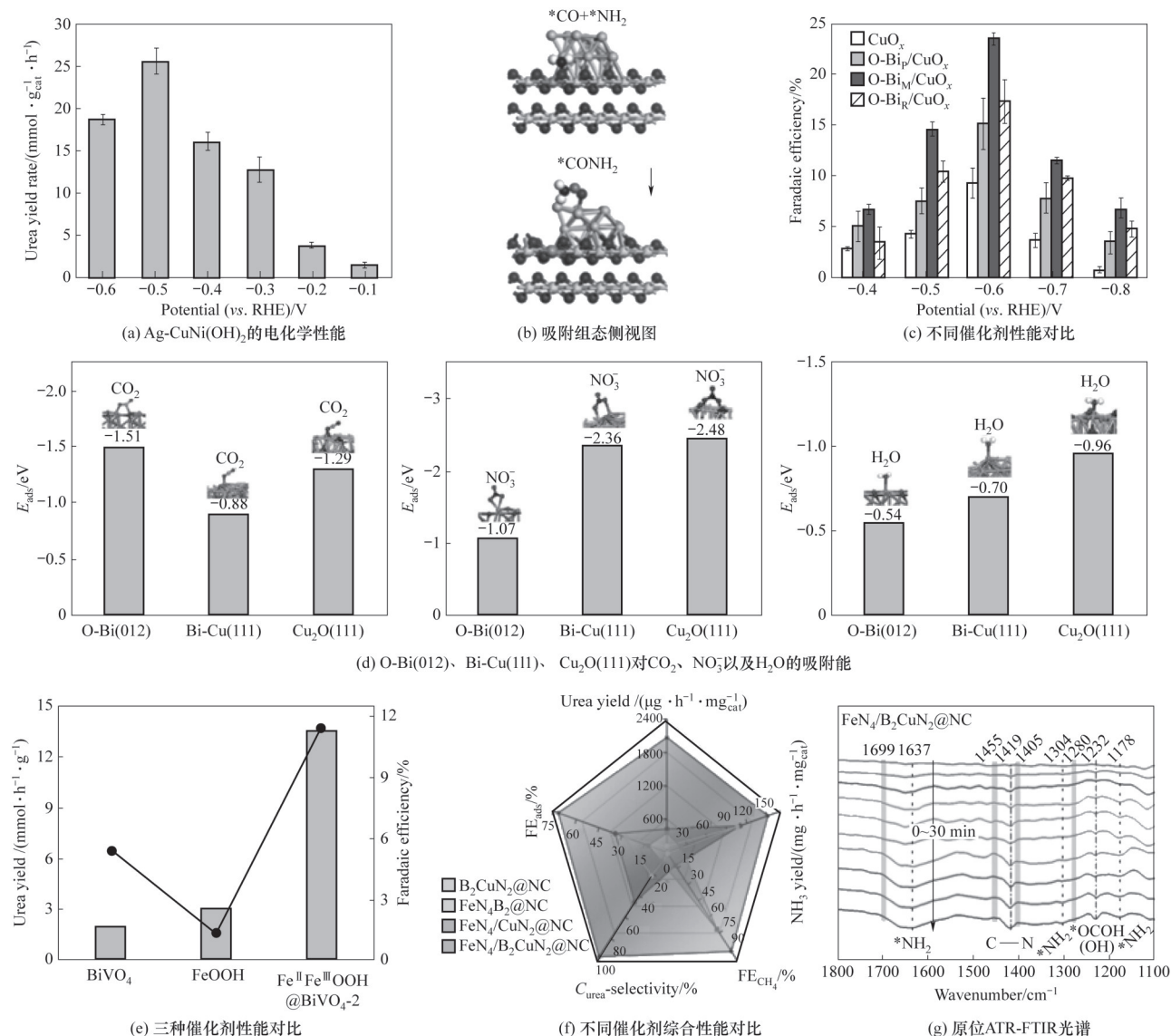


图 7 异质结构设计策略示例图^[53-56]

Fig.7 Heterogeneous structure design strategy example diagram^[53-56]

复杂多步反应(如尿素电合成)的高效进行提供了

2.5.1 金属/氢氧化物界面:缩短空间距离与降低能垒 Ye等^[53]通过化学还原法将Ag纳米颗粒锚定在Cu掺杂的层状Ni(OH)₂纳米片上,构建了Ag-CuNi(OH)₂金属/氢氧化物异质结构催化剂。该催化剂在-0.5 V(*vs.* RHE)电位下实现了25.6 mmol·g⁻¹·h⁻¹的尿素产率和46.1%的法拉第效率,并在50 h内保持稳定循环性能,性能显著优于单一组分。其优异性能源于异质界面协同效应:Ag位点优先活化CO₂生成关键CO中间体,CuNi(OH)₂通过Cu掺杂促进硝酸盐高效还原为NH₂中间体。研究表明,金属/氢氧化物强耦合界面不仅缩短了CO与NH₂的空间距离(< 5 Å),降低了C-N偶联能垒(ΔG=-1.18 eV),还优化

强大助力(图7)。

了界面水分子结构,加速水解离并提供活性氢,促进脱氧还原过程。原位表征和理论计算证实,异质界面通过双位点协同机制实现CO₂RR与NO₃RR的级联反应,使CO与NH₂在界面处自发偶合形成尿素,同时抑制副反应。

2.5.2 多相双金属界面:多活性位点协同活化与优化反应路径 为了进一步提升复杂反应中的协同性,研究者引入了更复杂的多相结构。Song等^[54]通过NaBH₄还原CuCl₂和BiCl₃的方法制备了Bi-Cu/O-Bi/Cu₂O异质结构双金属催化剂。该催化剂在-0.6 V(*vs.* RHE)下展现出23.5%的法拉第效率和2180.3 μg·h⁻¹·mg⁻¹的产率。异质结构丰富的相边界促进

了CO₂、NO₃⁻和H₂O的协同活化,通过DFT计算证实:Bi-Cu合金相促进NO₃⁻还原生成NO,O-Bi界面增强CO₂活化生成CO,Cu₂O相优化H₂O解离提供质子[图7(d)],三者协同降低了C-N偶联能垒(*NO+CO→OCNO,ΔG=0.10 eV),同时加速HONCON中间体形成和后续HNCONH₂质子化脱附过程,从而实现了高效尿素合成。

2.5.3 半导体异质结:促进电荷迁移与中间体共活化 除了金属组分,引入半导体构建异质结也是调控电荷行为的有效途径。Yin等^[55]通过水热合成结合NaBH₄还原法成功制备了Fe^{II}-Fe^{III}OOH@BiVO₄-2异质结构催化剂。该催化剂在-0.8 V(vs. RHE)条件下实现了13.8 mmol·h⁻¹·g⁻¹的尿素产率和11.5%的法拉第效率,其性能显著优于单一组分(FeOOH:3.2 mmol·h⁻¹·g⁻¹;BiVO₄:2.0 mmol·h⁻¹·g⁻¹)及其他配比异质结构。其中BiVO₄作为CO₂电化学还原(CO₂ER)活性位点促进CO中间体生成,而FeOOH作为硝酸盐电化学还原(NO₃ER)位点产生NO中间体,二者通过界面电子转移实现关键中间体的共活化。原位红外光谱证实尿素合成路径涉及CO与NO中间体的C-N偶合,异质结构形成的n-n型半导体结加速了电荷迁移,促进关键中间体OCNO的形成及后续质子化反应。

2.5.4 原子级精准界面:轨道调控与选择性突破 将异质界面设计推向原子尺度,可以实现对反应物吸附模式和反应路径的精准调控,带来选择性的突破。Zhou等^[56]通过双金属异质单原子策略制备了FeN₄/B₂CuN₂@NC催化剂,该催化剂在-0.4 V(vs. RHE)时实现了2072.5 μg·h⁻¹·mg_{cat}⁻¹的尿素产率、71.9%的法拉第效率和97.1%的碳选择性。其核心创新点在于通过Cu-B键的碳导向反键相互作用,诱导CO₂以单齿O吸附模式(OCO)替代传统C端或桥式O吸附,从而优先触发与NO₂的C-N偶合而非质子化副反应。机制研究表明,这种吸附模式通过增强*OCO中间体的电子转移能力,显著降低了C-N偶合(能垒0.45 eV)和质子化决速步(能垒1.08 eV)的动力学势垒,同时抑制了CO₂直接质子化生成CH₄等副产物,最终实现了高原子经济性的尿素定向合成。

2.6 载体工程

载体工程的核心在于通过对载体材料结构、化学性质及其与活性组分界面作用的精准设计与调控,优化活性位点的分散度、稳定性和反应微环境,从而协同提升催化剂的活性、选择性、抗失活能力及使用寿命,突破传统催化剂因功能单一或失活导致的性能瓶颈(图8)。

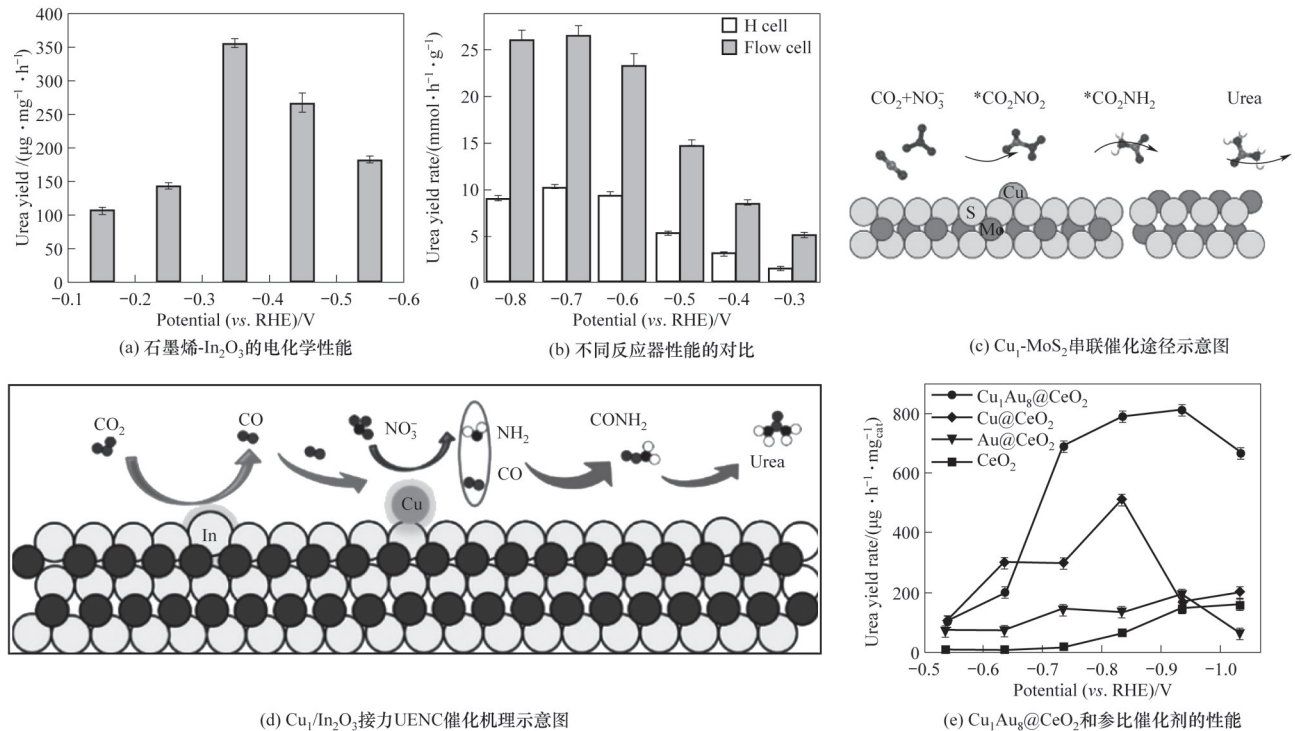


图8 载体工程设计策略示例图^[57-60]

Fig.8 Example diagram of carrier engineering design strategy^[57-60]

载体最基本的功能是提升活性组分的分散度与稳定性。Mao等^[57]采用水热法与煅烧相结合的方式制备了石墨烯负载的 In_2O_3 纳米颗粒催化剂,在 -0.35 V (*vs.* RHE)下,石墨烯- In_2O_3 催化剂的尿素产率达到 $357.47\ \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,法拉第效率为10.46%,碳选择性接近100%,且在40 h的恒电位测试中保持相对稳定。石墨烯独特的二维结构和表面性质显著提高了 In_2O_3 的分散性,有效防止了 In_2O_3 纳米颗粒的团聚,显著增加了活性位点的暴露,从而提升了 CO_2 和 NO_3^- 的共活化效率。

然而,载体工程的价值远不止于物理支撑和分散,更深层次的设计在于利用载体本身或构建载体-活性组分界面来创造协同催化位点,实现多步反应的偶合。Du等^[58]采用水热法合成 MoS_2 载体,并通过浸渍法将铜单原子锚定于其上,成功制备了 Cu_1-MoS_2 催化剂。在流动池中, Cu_1-MoS_2 实现了57.02%的尿素法拉第效率和 $23.31\ \text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 的尿素产率,且在100 h的连续电解测试中表现出极高的稳定性。其高性能源于 MoS_2 载体的关键作用: MoS_2 不仅提供了稳定锚定Cu单原子的基底,更重要的是其边缘位点与Cu单原子位点形成了协同串联催化机制——Cu单原子位点高效促进了早期C—N偶合步骤,而 MoS_2 边缘位点则显著降低了 $^*\text{CO}_2\text{NH}_2$ 氢化为 $^*\text{COOHNH}_2$ 这一决速步的能垒,从而共同推动了尿素的高效合成,体现了载体在提升催化剂整体性能中的核心作用。

类似地,Zhang等^[59]通过水热/退火法成功制备了原子级分散的Cu锚定于 In_2O_3 的催化剂($\text{Cu}_1/\text{In}_2\text{O}_3$),该催化剂在流动池中尿素产率达 $28.97\ \text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$,法拉第效率达50.88%。其高性能同样源于 In_2O_3 载体的重要作用:作为p-区金属氧化物,它不仅为Cu单原子提供了稳定的锚定位点,形成 $\text{Cu}_1-\text{O}_2-\text{In}$ 结构,还通过诱导d-p轨道杂化效应优化了活性位点的电子结构,增强了催化剂的导电性和反应动力学。催化剂通过接力催化机制发挥作用,其中 In_2O_3 的In位点优先催化 CO_2 还原为 $^*\text{CO}$,而 $\text{Cu}_1-\text{O}_2-\text{In}$ 位点高效驱动硝酸盐还原为 $^*\text{NH}_2$,随后 $^*\text{CO}$ 迁移至 $\text{Cu}_1-\text{O}_2-\text{In}$ 位点与 $^*\text{NH}_2$ 进行C—N偶联,最终生成尿素。

载体工程可以更进一步,将单原子合金(SAA)概念与电子金属-载体相互作用(EMSI)相结合,在原子尺度上精细调控活性位点的电子结构和界面微环境,实现性能的飞跃。Zhan等^[60]采用单原子合

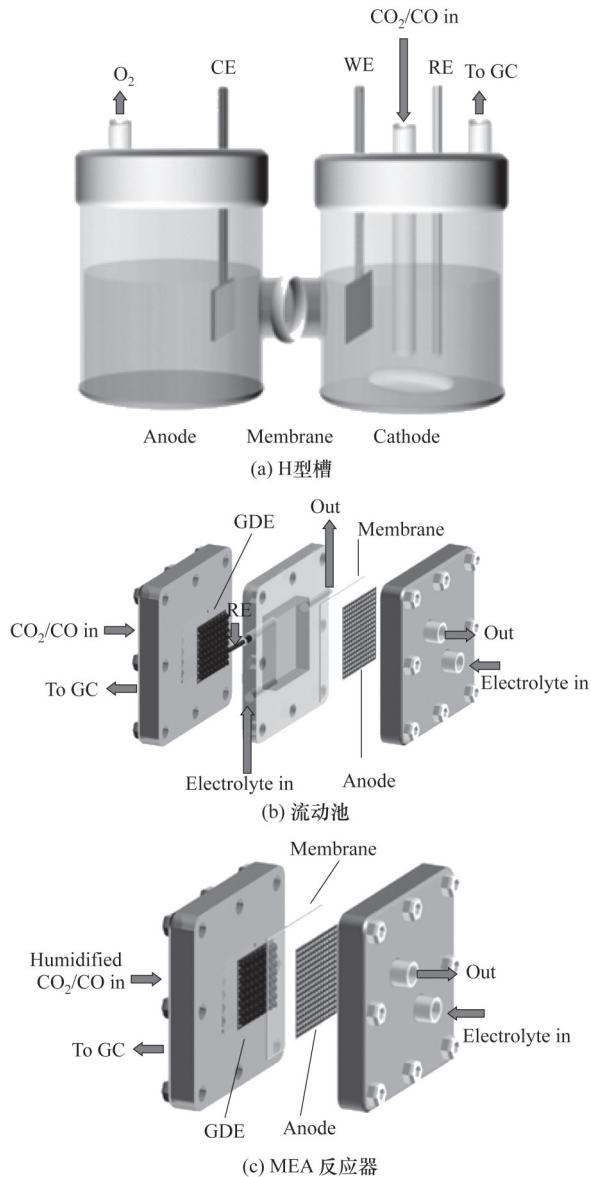
金(SAA)与电子金属-载体相互作用(EMSI)结合的方法,制备了负载于 CeO_2 纳米棒上的CuAu单原子合金催化剂($\text{Cu}_1\text{Au}_8@\text{CeO}_2$)。该催化剂在 -0.94 V (*vs.* RHE)时尿素产率达 $813.6\ \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$,并在 -0.74 V 时法拉第效率达到45.2%。其优异性能归因于: CeO_2 载体与CuAu单原子合金之间的电子金属-载体相互作用,优化了活性位点的电子结构及其与反应中间体的吸附行为,并创造了更有利于反应进行的界面微环境。

3 反应器的设计

尿素性能的提升并不单依靠催化剂的调控,还与反应器的设计有很大的关系。电化学反应器是尿素合成研究中最基础的设备。电化学池的结构和工作电极的结构会直接影响电荷传递、气体转化和质量扩散,从而对反应动力学产生重要影响^[4]。H型槽因其操作简单、灵活性高、成本低、易于取样分析等优点而被广泛应用于电催化合成尿素的研究。但对于电催化 CO_2 和 NO_3^- 共还原反应,由于 CO_2 在水中的溶解度低,阻碍了气体扩散,导致电催化合成尿素的电流密度低,反应动力学缓慢。针对此问题,研究者们开发了带有气体扩散电极(GDE)的流动池,以提高C—N偶合性能。与H型槽中气体扩散缓慢的情况不同,流动槽中的气体可以有效地扩散到达电催化剂表面,增加了气体的局部浓度,形成了催化剂-电解质-气体三相界面,加速了气体转化,提高了尿素合成反应速率^[61]。MEA反应器是流动池的一种高级形式,将阴极、阳极和质子交换膜(PEM)或阴离子交换膜(AEM)压合为一个紧凑的“三明治”结构,这是目前最具工业化前景的反应器构型,但其仍然面临着成本高、长期运行稳定性差等挑战^[62]。

值得注意的是,反应器的阳极部分同样对系统性能具有重要影响。在尿素电合成体系中,阳极通常发生析氧反应(OER),其较高的过电位成为全反应能耗的主要来源之一。此外,在MEA构型中,阳极室的结构设计、电解液传输以及与离子交换膜的接触状态,均会影响质子(或氢氧根离子)的迁移与反应器的整体稳定性。优化阳极侧操作条件(如电解质组成、流速等)也有助于延缓催化剂腐蚀与膜降解,从而延长系统寿命。

尿素电合成性能的提升是一个系统工程,不仅

图9 三种类型电催化反应器的示意图^[63]Fig.9 Schematic illustration of three types of electrocatalytic reactors^[63]

依赖于高性能催化剂的开发,同时也需要反应器的协同优化。从H型槽到流动池,再到MEA反应器,其设计核心在于通过改善传质、降低欧姆损耗和构建高效三相界面来提升反应动力学和电流密度(图9)。目前,MEA技术虽代表了前沿方向,但成本和稳定性仍然是制约其迈向工业化的挑战。

4 结语与展望

电催化二氧化碳与硝酸根合成尿素因其反应条件温和、环境友好等优势受到了广泛的关注,作为有望替代传统尿素合成的新兴途径,其以温室气

体CO₂以及废水为原料,生成具有极高应用价值的尿素,对实现变废为宝以及碳/氮中和目标具有重大意义。不同电催化CO₂和NO₃合成尿素催化剂的电化学性能见表2。

本文重点总结了在电催化合成尿素的催化剂设计中,尺寸调控、晶面调控、空位工程、掺杂、异质结构、合金化和载体工程这七种核心策略,这些策略旨在通过提升活性位点密度、增强关键反应物(如CO₂、NO₃、质子)的吸附与活化能力,改善电子转移效率、降低反应能垒(特别是C—N偶联步骤),以及提高选择性抑制副反应和增强稳定性。通过精细调控催化剂的物理结构(尺寸、形貌)、化学组成(掺杂、合金化)和电子结构(空位、界面、载体相互作用),为高效尿素电合成提供了多元化途径。虽然目前研究者们通过多种催化剂设计策略设计出了很多高效稳定的催化剂,且这些催化剂具备不错的电化学性能,但目前仍存在许多挑战。例如,尿素的法拉第效率低、选择性不佳、竞争反应激烈、难以满足工业需求,以及C—N偶合的反应机理目前尚不明确等。对此,本文提出了该领域未来研究值得关注的几个重点。

(1)多策略深度协同。未来催化剂的设计应更注重多种策略的结合(如空位丰富的掺杂异质结构纳米粒子负载于功能化载体),研究重点在于理解多种改性手段之间的偶合效应与协同机制,而非单一策略的简单叠加。此外,应积极探索“动态催化剂”概念,即催化剂在反应条件下可发生可逆的结构重构,形成具有自适应性的高活性界面。

(2)深入机理与原位表征。运用原位表征技术(如原位XAS, Raman, FTIR, TEM, APXPS)实时监测催化剂在真实反应条件下的动态演化过程(结构变化、中间体吸附、价态转变、空位生成、界面重构等),深入解析C—N偶联等关键步骤的微观机制,为催化剂的设计提供直接依据。此外,目前的催化剂主要着重于C/N物种的演变,而忽略水分子在合成尿素过程中的动态演变。由于合成尿素也是一个质子耦合电子转移的过程,因此研究水分子的动态演变对催化剂性能的提升也至关重要。同时,应关注电解质(阳离子、阴离子、pH、缓冲容量)对界面双电层结构、局部反应浓度和反应路径的调控,实现对“催化剂-电解质”集成体系的理性设计。

(3)稳定性与规模化考量。提升催化剂在工业级电流密度和长期运行下的结构稳定性与抗中毒

表2 不同电催化CO₂和NO₃⁻合成尿素催化剂的电化学性能Table 2 Electrochemical performance of different electrocatalysts for CO₂ and NO₃⁻ synthesis of urea

催化剂	电解质	最佳电位(<i>vs.</i> RHE)/V	产率	法拉第效率/%	文献
W800-Cu	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃ +0.01 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-0.6	1373.5 μg·h ⁻¹ ·mg _{cat} ⁻¹	12.8	[23]
Co ₁ -TiO ₂	含 1.0 mol·L ⁻¹ K ⁺ 的PBS和KNO ₃	-0.8	212.8 mmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹	36.2	[64]
RhCu	0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-0.6	26.81 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	34.82	[65]
FeNC-Fe ₁ N ₄ /C	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃ +0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	—	38.2 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	66.5	[66]
Cu@Zn纳米线	0.2 mol·L ⁻¹ KHCO ₃ +0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-1.02	7.29 μmol·cm ⁻² ·h ⁻¹	9.28	[21]
RP-AuCu	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃ +0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-0.6	22.9 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	88.5	[67]
Ru ₁ Co	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃ +0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-0.5	22.34 mmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹	50.1	[68]
CuPc-amino	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃ +0.05 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-1.6	103.1 mmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹	11.9	[69]
TiO ₂ -C	0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-0.9	43.37 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	48.88	[36]
Cu/PI-500	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃ +0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-1.4	255.0 mmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹	14.3	[70]
Cu ₂ O	0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-0.017	29.71 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	12.9	[71]
Vo-CeO ₂ -750	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃ +0.05 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-1.6	943.6 mg·h ⁻¹ ·g ⁻¹	—	[72]
CuO ₅₀ ZnO ₅₀	0.1 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ +0.1 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	-0.8	—	41	[73]
h-Cu/Cu ₂ O MPs	0.5 mol·L ⁻¹ KHCO ₃ +0.05 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-0.3	632.1 μg·h ⁻¹ ·mg _{cat} ⁻¹	43.2	[74]
CuWO ₄	0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-0.2	98.5 μg·h ⁻¹ ·mg _{cat} ⁻¹	70.1	[33]
OL-Cu	0.9 mol·L ⁻¹ KHCO ₃ +0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-0.7	298.67 mmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹	28.64	[19]
Pd ₂ Au ₁ /RuO ₂	1 mol·L ⁻¹ KOH+0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	-0.5	237.8 mmol·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	68.0	[20]

能力至关重要。提升催化剂稳定性需从对抗“失活”的根源入手:深入研究在工业级电流密度下催化剂的动态演变,以及硝酸根还原过程中副产物(如亚硝酸根、氨)引起的催化剂中毒。开发自愈合催化剂、梯度结构催化剂等设计策略以增强催化剂的抗中毒能力和稳定性。设计需兼顾成本效益,优先发展非贵金属、富集地球元素的高效稳定催化剂体系。同时,催化剂设计还需与反应器工程、电解质优化(如抑制析氢、调控局部微环境)相结合。

总之,电催化尿素合成催化剂的未来在于通过深度理解反应机理、利用先进计算和表征工具指导下的多策略集成设计,开发出兼具高活性、高选择性、优异稳定性、低成本且易于规模化的高效催化剂,同时设计出兼具成本和稳定性的先进反应器,最终实现这一极具潜力的绿色合成路线的实际应用。

参考文献

- [1] He F, Tong S R, Luo Z Y, et al. Accelerating net-zero carbon emissions by electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, **79**: 398-409.
- [2] Zhang S R, Bai X Y, Zhao C W, et al. China's carbon budget inventory from 1997 to 2017 and its challenges to achieving carbon neutral strategies[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **347**: 130966.
- [3] Zhang Z Z, Li S J, Zhang Z, et al. A review on electrocatalytic CO₂

conversion *via* C—C and C—N coupling[J]. *Carbon Energy*, 2024, **6**(2): e513.

- [4] Wan Y C, Zheng M Y, Yan W, et al. Fundamentals and rational design of heterogeneous C—N coupling electrocatalysts for urea synthesis at ambient conditions[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(28): 2303588.
- [5] Wang C, Gao W Q, Hu W, et al. Recent advances in electrochemical synthesis of urea *via* C—N coupling[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, **98**: 294-310.
- [6] Lim J, Fernández C A, Lee S W, et al. Ammonia and nitric acid demands for fertilizer use in 2050[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, **6** (10): 3676-3685.
- [7] Gruber N, Galloway J N. An earth-system perspective of the global nitrogen cycle[J]. *Nature*, 2008, **451**(7176): 293-296.
- [8] Liu S, Yang H B, Su X, et al. Rational design of carbon-based metal-free catalysts for electrochemical carbon dioxide reduction: a review[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, **36**: 95-105.
- [9] Luo Y T, Xie K, Ou P F, 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.
- [10] Jiang M H, Zhu M F, Wang M J, et al. Review on electrocatalytic coreduction of carbon dioxide and nitrogenous species for urea synthesis[J]. *ACS Nano*, 2023, **17**(4): 3209-3224.
- [11] Kohlhaas Y, Tschauder Y S, Plischka W, et al. Electrochemical urea synthesis[J]. *Joule*, 2024, **8**(6): 1579-1600.
- [12] Zhu X R, Zhou X C, Jing Y, et al. Electrochemical synthesis of urea on MBenes[J]. *Nature Communications*, 2021, **12**: 4080.
- [13] Ma L J, Yuan J L, Liu Z T, 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.
- [14] Yu Y D, Lv Z, Liu Z Y, 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.
- [15] Hu Q, Zhou W L, Qi S, et al. Pulsed co-electrolysis of carbon dioxide and nitrate for sustainable urea synthesis[J]. *Nature Sustainability*, 2024, **7**(4): 442–451.
- [16] Jiao Y R, Li H B, Jiao Y, et al. Activity and selectivity roadmap for C—N electro-coupling on MXenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145**(28): 15572–15580.
- [17] Ying Y R, Fan K, Qiao J L, et al. Rational design of atomic site catalysts for electrocatalytic nitrogen reduction reaction: one step closer to optimum activity and selectivity[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2022, **5**(3): 6.
- [18] Liu X, Jiao Y, Zheng Y, et al. Mechanism of C—N bonds formation in electrocatalytic urea production revealed by ab initio molecular dynamics simulation[J]. *Nature Communications*, 2022, **13**: 5471.
- [19] Wei X X, Liu S Q, Liu H J, et al. Lattice oxygen-driven co-adsorption of carbon dioxide and nitrate on copper: a pathway to efficient urea electrosynthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**(7): 6049–6057.
- [20] Li J Y, Li Y F, Li L S, et al. Remote carbon monoxide spillover improves tandem urea electrosynthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(10): e202421266.
- [21] 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.
- [22] Wang Y, Xia S, Zhang J F, 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.
- [23] Chen S B, Hai G T, Cheng H, et al. Efficient urea electrosynthesis *via* coordination of the reaction rate of carbon dioxide and nitrate co-reduction[J]. *AIChE Journal*, 2024, **70**(10): e18515.
- [24] Fu J J, Yang Y, Hu J S. Dual-sites tandem catalysts for C—N bond formation *via* electrocatalytic coupling of CO₂ and nitrogenous small molecules[J]. *ACS Materials Letters*, 2021, **3** (10): 1468–1476.
- [25] 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**(1): 45–53.
- [26] Gao W T, Wu Q Y, Fan X F, et al. Promoting electrocatalytic reduction of CO₂ and nitrate to urea on N-doped porous hollow carbon spheres[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16** (38): 50726–50735.
- [27] Zhao J M, Yuan Y, Zhao F, et al. Identifying the facet-dependent active sites of Cu₂O for selective C—N coupling toward electrocatalytic urea synthesis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, **340**: 123265.
- [28] Xu M Q, Wu F F, Zhang Y, et al. Kinetically matched C—N coupling toward efficient urea electrosynthesis enabled on copper single-atom alloy[J]. *Nature Communications*, 2023, **14**: 6994.
- [29] 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.
- [30] Zhang C, Zhou Q, Li Z Y, et al. Promoting the intermediates hydrogenation for urea electrosynthesis over an “active hydrogen pump” catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(29): e202507869.
- [31] Song X N, Jin X Y, Chen T H, et al. Boosting urea electrosynthesis *via* asymmetric oxygen vacancies in Zn-doped Fe₂O₃ catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(28): e202501830.
- [32] Wei X X, Liu Y Y, Zhu X R, et al. Dynamic reconstitution between copper single atoms and clusters for electrocatalytic urea synthesis[J]. *Advanced Materials*, 2023, **35**(18): 2300020.
- [33] Zhao Y L, Ding Y X, Li W L, 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.
- [34] Li Y, Zheng S S, Liu H, et al. Sequential co-reduction of nitrate and carbon dioxide enables selective urea electrosynthesis[J]. *Nature Communications*, 2024, **15**: 176.
- [35] Hu B H, Lu R H, Wang W L, et al. Directing the C—N coupling pathway enables efficient urea electrosynthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**(25): 21764–21777.
- [36] Huang X M, Li Y F, Xie S J, et al. The tandem nitrate and CO₂ reduction for urea electrosynthesis: role of surface N-intermediates in CO₂ capture and activation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(24): e202403980.
- [37] Ma X Y, Mao B G, Yu Z Q, et al. Elucidating relay catalysis on copper clusters with satellite single atoms for enhanced urea electrosynthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(19): e202423706.
- [38] Zhao Q L, Lu X X, Wang Y N, et al. Sustainable and high-rate electrosynthesis of nitrogen fertilizer[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62**(33): e202307123.
- [39] Wang Y, Xia S, Cai R, et al. Dynamic reconstruction of two-dimensional defective Bi nanosheets for efficient electrocatalytic urea synthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(16): e202318589.
- [40] Yang Y D, Wu G Z, Jiang J D, et al. Stabilization of Cu^{δ+} sites within MnO₂ for superior urea electro-synthesis[J]. *Advanced Materials*, 2024, **36**(41): 2409697.
- [41] Zhang T B, Wang P, Yang C, et al. Sub-2 nm Cu and co codoping SnO₂ ultrathin nanosheet with mesoporous structure for efficient electrocatalytic urea synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**(36): 33108–33119.
- [42] 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.
- [43] Li Z Y, Zhou P, Zhou M, et al. Synergistic electrocatalysis of crystal facet and O-vacancy for enhance urea synthesis from nitrate and CO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **338**: 122962.
- [44] Wu Q, Dai C C, Meng F X, et al. Potential and electric double-layer effect in electrocatalytic urea synthesis[J]. *Nature Communications*, 2024, **15**: 1095.
- [45] Huang R, Xue F, Wang P F, et al. Multi-orbital electronic coupling mediated by integrating multiple-metal hybridizations at ultrafast heating accumulation for efficient electrochemical urea synthesis[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, **103**: 657–664.
- [46] Liang J Y, Deng S J, Li Z Y, et al. Spin state modulation with oxygen vacancy orientates C/N intermediates for urea

- electrosynthesis of ultrahigh efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2025, **37**(9): 2418828.
- [47] Lv C D, 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.
- [48] Zhang Y, Li Z H, Chen K, et al. Promoting electroreduction of CO₂ and NO₃⁻ to urea *via* tandem catalysis of Zn single atoms and In₂O_{3-x}[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(47): 2402309.
- [49] Wan Y Y, Zhang Z Y, Qian J M, et al. Single-atom Rh₁ alloyed co for urea electrosynthesis from CO₂ and NO₃⁻[J]. *Nano Letters*, 2024, **24**(35): 10928–10935.
- [50] Xiang J Q, Qiang C F, Shang S Y, et al. Relay catalysis of isolated rhodium-alloyed copper boosts urea electrosynthesis from nitrate and CO₂[J]. *ACS Nano*, 2024, **18**(43): 29856–29863.
- [51] Chen C, Li S, Zhu X R, et al. Balancing sub-reaction activity to boost electrocatalytic urea synthesis using a metal-free electrocatalyst[J]. *Carbon Energy*, 2023, **5**(10): e345.
- [52] Liu X W, Kumar P V, Chen Q, 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.
- [53] Ye W, Zhang Y, Chen L, et al. A strongly coupled metal/hydroxide heterostructure cascades carbon dioxide and nitrate reduction reactions toward efficient urea electrosynthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(48): e202410105.
- [54] Song X N, Ma X D, Chen T H, 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.
- [55] Yin H Q, Sun Z S, Zhao Q P, 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.
- [56] Zhou M, Zhang Y, Li H, et al. Tailoring O-monodentate adsorption of CO₂ initiates C–N coupling for efficient urea electrosynthesis with ultrahigh carbon atom economy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(2): e202414392.
- [57] Mao Y N, Jiang Y, Liu H, et al. Ambient electrocatalytic synthesis of urea by co-reduction of NO₃⁻ and CO₂ over graphene-supported In₂O₃[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, **35**(3): 108540.
- [58] Du W Y, Sun Z Y, Chen K, et al. Synergistic Cu single atoms and MoS₂-edges for tandem electrocatalytic reduction of NO₃⁻ and CO₂ to urea[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(43): 2401765.
- [59] Zhang Y, Li Z H, Qiang C F, et al. Atomically dispersed Cu on In₂O₃ for relay electrocatalytic conversion of nitrate and CO₂ to urea[J]. *ACS Nano*, 2024, **18**(36): 25316–25324.
- [60] Zhan P, Zhuang J J, Yang S, et al. Efficient electrosynthesis of urea over single-atom alloy with electronic metal support interaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(33): e202409019.
- [61] Niu Z Z, Chi L P, Liu R, et al. Rigorous assessment of CO₂ electroreduction products in a flow cell[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, **14**(8): 4169–4176.
- [62] Lin L, He X Y, Xie S J, et al. Electrocatalytic CO₂ conversion toward large-scale deployment[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, **53**: 1–7.
- [63] Ma W C, He X Y, Wang W, et al. Electrocatalytic reduction of CO₂ and CO to multi-carbon compounds over Cu-based catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, **50**(23): 12897–12914.
- [64] Tu X J, Zhu X R, Bo S W, et al. A universal approach for sustainable urea synthesis *via* intermediate assembly at the electrode/electrolyte interface[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(3): e202317087.
- [65] Fu S Y, Chu K B, Guo M H, et al. Ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis of RhCu alloy nanospheres for electrocatalytic urea production[J]. *Chemical Communications*, 2023, **59**(29): 4344–4347.
- [66] Li Z W, Xu M Q, Wang J Q, et al. Boosting up electrosynthesis of urea with nitrate and carbon dioxide *via* synergistic effect of metallic iron cluster and single-atom[J]. *Small*, 2024, **20**(38): 2400036.
- [67] Zhao C, Jin Y, Yuan J K, 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.
- [68] Wan Y Y, Zhang Z Y, Wang X M, et al. Electrocatalytic urea production with nitrate and CO₂ on a Ru-dispersed co catalyst[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(41): 2406438.
- [69] Li H, Xu L T, Bo S W, et al. Ligand engineering towards electrocatalytic urea synthesis on a molecular catalyst[J]. *Nature Communications*, 2024, **15**: 8858.
- [70] Wang Y J, Zhu X R, An Q Z, et al. Electron deficiency is more important than conductivity in C–N coupling for electrocatalytic urea synthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(49): e202410938.
- [71] Li M, Shi Q J, Li Z H, et al. Photoelectrocatalytic synthesis of urea from carbon dioxide and nitrate over a Cu₂O photocathode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(33): e202406515.
- [72] 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.
- [73] Anastasiadou D, Ligt B, He Y Y, et al. Carbon dioxide and nitrate co-electroreduction to urea on CuO_xZnO_y[J]. *Communications Chemistry*, 2023, **6**: 199.
- [74] Dai Z C, Chen Y X, Zhang H K, et al. Surface engineering on bulk Cu₂O for efficient electrosynthesis of urea[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 3271.