研究论文

原位重构 ZnCu 合金在尿素合成中的电催化性能研究

张剑芳, 袁　旭, 夏　帅, 余翠平, 王　岩*, 吴玉程
（合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009）

摘要: 本研究通过电化学重构 Zn 掺杂 CuSe 纳米片制备了 ZnCu 合金催化剂, 用于电催化 CO_2 与硝酸盐共还原合成尿素, 并对比分析了 Zn 掺杂量对电催化性能的影响。结果表明, CuSe 纳米片经电化学还原后转变为多孔 Cu 纳米片, 原位重构并生成丰富的晶界活性位点; Zn 原子的引入有效调控了 ZnCu 合金的电子结构, Cu 与 Zn 双位点的协同作用增强了对反应物的吸附能力, 并显著加速了 C—N 偶联反应以生成尿素。优化 Zn 含量后, $Zn_{2.8}Cu_{97.2}$ 合金表现出最佳性能, 在相对于可逆氢电极(reversible hydrogen electrode, RHE)为−0.2 V 的较低电压下, 尿素产率达到 2.18 μmol·h^{-1}·cm^{-2}, 法拉第效率为 34.7%。本研究提出的电化学重构策略为合理设计双金属位点催化剂提供了重要思路, 在电化学合成领域展现出广阔的应用前景。

关键词: 电化学重构; ZnCu 合金; CO_2 还原; C—N 偶联; 合成尿素

中图分类号: TB34　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2507046　　CSTR: 32180.14.jfmd.2507046

Study on the electrocatalytic performance of in-situ reconstructing ZnCu alloy in urea synthesis

ZHANG Jianfang, YUAN Xu, XIA Shuai, YU Cuiping, WANG Yan*, WU Yucheng
(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Zn-doped CuSe nanosheets were electrochemically reconstructed into ZnCu alloy catalysts for the co-electroreduction of CO_2 and nitrate to urea. The influence of varying Zn doping concentrations on the electrocatalytic performance was systematically investigated. The findings revealed that the CuSe nanosheets were reduced in situ to porous Cu nanosheets, generating a significant number of grain-boundary active sites. The incorporation of Zn atoms modulated the electronic structure of the ZnCu alloy. The synergistic interaction between Cu and Zn sites enhanced the adsorption of reactants and facilitated the C—N coupling reaction for urea formation. Upon optimization of Zn content, the $Zn_{2.8}Cu_{97.2}$ alloy delivered the best performance, achieving a urea yield of 2.18 μmol·h^{-1}·cm^{-2} with a Faradaic efficiency of 34.7% at a low potential of −0.2 V versus the reversible hydrogen electrode (RHE). The proposed

收稿日期: 2025−07−24;　　**修订日期:** 2025−08−29

基金项目: 国家自然科学基金(No. 52202226、No. 52172293)

作者简介: 张剑芳(1989—), 男, 副研究员, 研究方向为纳米功能材料及其电催化性能(E-mail: jfzhang@hfut.edu.cn)

通信作者: 王　岩(1985—), 男, 教授, 研究方向为新型金属材料的开发及其功能化应用(E-mail: stone@hfut.edu.cn)

electrochemical reconstruction strategy provides a robust approach for the rational design of bimetallic-site catalysts and demonstrates significant potential for future applications in electrochemical synthesis.

Key words: electrochemical reconstruction; ZnCu alloy; CO_2 reduction; C—N coupling; urea synthesis

0 引言

以二氧化碳(CO_2)与含氮物质为原料,通过构建碳氮键合成酰胺和胺类化合物,在化工制造、农业和能源领域具有重要意义[1]。尿素($CO(NH_2)_2$),作为典型的酰胺类化合物,在农业中被广泛用作氮肥,同时也是工业生产中的重要化学原料[2-3]。然而,目前工业尿素生产仍主要依赖高能耗的 Bosch-Meiser 工艺。该工艺不仅消耗大量化石能源,且操作条件苛刻[4-6],其关键原料氨气(NH_3)通过 Haber-Bosch 工艺制取,该反应需要在高温高压(400~500 ℃,10~20 MPa)条件下运行,每年消耗全球约 2% 的能源[7-10]。因此,开发替代性的尿素合成路线势在必行。近年来,利用可再生电力驱动的电催化 C—N 偶联反应,在常温常压下以 CO_2 为碳源、硝酸盐(NO_3^-)为氮源合成尿素,成为一种极具前景的新方法[11-13]。然而,该电化学反应涉及多电子转移和双重 C—N 偶联步骤,实现高活性、高选择性的尿素合成仍面临重大挑战。

CO_2 和 NO_3^- 的加氢生成关键的 C—中间体和 N—中间体,是实现选择性 C—N 偶联并合成尿素的关键步骤[14-15]。然而,CO_2 和 NO_3^- 的还原路径复杂且相互竞争,往往导致 C—N 偶联动力学缓慢。为克服这一问题,催化剂需同时具备高活性,并对 CO_2 和 NO_3^- 表现出适中的吸附亲和力,以促进关键中间体的形成[16-18]。铜(Cu)基材料因其在还原 CO_2 和 NO_3^- 方面兼具高活性与高选择性,被视为尿素合成的潜在高效催化剂之一[19-21]。然而,CO_2 还原和 NO_3^- 还原在 Cu 表面彼此分离,并与选择性生成尿素所需的 C—N 偶联反应形成激烈竞争。这种竞争导致副产物(如 CO、HCOOH 和 NH_3)大量生成,从而显著降低尿素选择性。值得注意的是,锌(Zn)基材料因对 C—中间体和 N—中间体表现出适中的吸附亲和力,被认为是促进 C—N 偶联过程的潜在催化剂[22-23]。将 Zn 原子引入 Cu 基纳米材料形成合金催化剂,两种金属活性位点在原子尺度上杂化。两种金属位点和合金结构的协同优势,使生成的 CO 和 NH_2 中间体在不同金属位点间的迁移在能量上更为有利,从而显著促进 CO 与 NH_2 的偶联,推动尿素的生成[24-25]。因此,构建 ZnCu 合金材料有望成为高效、高选择性的尿素电合成催化剂。

本文利用化学浴法合成了 Zn 掺杂 CuSe 纳米片,并通过原位电化学重构制备 ZnCu 合金催化剂。CuSe 在电化学还原为 Cu 的过程中发生重构,产生丰富的晶界活性位点。Zn 的引入不仅增强了催化剂对 CO_2 的吸附和还原能力,还调控了 Cu 的电子结构,提升了 NO_3^- 的还原活性。Zn 和 Cu 双位点间的协同作用促进了 CO 和 NH_2 关键中间体的生成,加速了 C—N 偶联反应并提高了尿素合成效率。通过优化 Zn 掺杂量,进一步平衡 CO 和 NH_2 中间体,从而提高 C—N 偶联反应的速率和选择性。所制备的 $Zn_{2.8}Cu_{97.2}$ 合金表现出最佳的尿素合成性能,在相对于可逆氢电极(reversible hydrogen electrode, RHE)为 −0.2 V 的电压下,尿素产率达到 2.18 $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot cm^{-2}$,法拉第效率达到 34.7%,并在 15 次循环中保持产率和效率稳定。

1 实验部分

1.1 材料制备

首先,采用油浴加热法合成 Zn 掺杂 CuSe 纳米片(Zn-CuSe)前驱体。称取 40 mg 一水合乙酸铜($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$)和 22.4 mg SeO_2 粉末置于 50 mL 平底烧瓶中,分别加入摩尔质量为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mmol 的六水硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$)和 20 mL 油胺,在室温下搅拌 12 h,得到蓝绿色悬浮液。随后,将装有悬浮液的平底烧瓶置于油浴锅中,在 180 ℃ 下加热 1 h,经离心、干燥后得到不同掺杂量的 Zn-CuSe 纳米片前驱体,记为 Zn_x-CuSe (x=0.01、0.02、0.03、0.04、0.05)。最后,利用喷枪将制得的 Zn_x-CuSe 纳米片均匀喷涂在碳纸上制成电极,并在浓度为 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 的 CO_2 饱和 KNO_3 电解液中施加−0.5 V vs. RHE 电压还原 1 h,最终得到 5 组 ZnCu 合金催化剂。根据电感耦合等离子体

质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测得 Zn 和 Cu 原子比例, 依次命名为 $Zn_{0.8}Cu_{99.2}$、$Zn_{1.2}Cu_{98.8}$、$Zn_{2.8}Cu_{97.2}$、$Zn_{3.9}Cu_{96.1}$ 和 $Zn_{5.3}Cu_{94.7}$。

1.2 表征与性能测试

利用透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)、X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)和 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对所制备的 ZnCu 合金的形貌、晶体结构和表面价态进行表征分析。采用显微共焦激光拉曼(Raman)光谱和傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)进行原位 Raman 和原位 FTIR 测试。采用 CHI 760E 电化学工作站在三电极体系 H 型电解池中进行电化学测试, ZnCu 合金电极作为工作电极, 镍网和 Ag/AgCl 电极分别作为对电极和参比电极。以浓度为 0.1 mol·L^{-1} 的 CO_2 饱和 KNO_3 溶液作为电解液, 阴极和阳极用 Nafion 117 阳离子交换膜隔开, 在不同电压(−0.1、−0.2、−0.3、−0.4 和−0.5 V vs. RHE)下进行电催化反应 1 h。随后, 通过紫外-可见分光光度计(ultraviolet-visible spectrophotometer, UV-Vis)对电解液中尿素及副产物 NH_3 和NO_2^-的质量浓度进行定量分析, 利用气相色谱仪(gas chromatography, GC)和 ^{1}H 核磁共振(^{1}H nuclear magnetic resonance, ^{1}H NMR)波谱分别检测气体产物 H_2、CO 及其他液体产物。

利用二乙酰一肟法测定尿素质量浓度: 称取 10 mg $FeCl_3$、10 mL H_3PO_4 和 30 mL H_2SO_4 溶于 60 mL 去离子水中配制成显色剂 A, 称取 0.5 g 二乙酰一肟和 10 mg 硫代氨基脲溶于 100 mL 去离子水中配制成显色剂 B。取出 1 mL 反应后的电解液, 依次加入 2 mL 显色剂 A 和 1 mL 显色剂 B, 置于 100 ℃油浴锅中保持 15 min, 随后冷却至室温, 利用 UV-Vis 测量 525 nm 处的吸收值, 并根据尿素的标准曲线计算电解液中生成的尿素质量浓度。

尿素的生成速率(Y)和法拉第效率(E_F)计算公式如下:

$$Y = CV/(Mst) \tag{1}$$

$$E_F = nFCV/(MQ) \tag{2}$$

式(1)~(2)中: C 为尿素的质量浓度, μg·mL^{-1}; V 为电解液的体积, mL; s 为电极的面积, cm^2; t 为电催化反应时间, h; n 为生成一个尿素分子所转移的电荷量(16); F 为法拉第常数(96485.3 C·mol^{-1}); M 为尿素的相对分子质量(60.06); Q 为反应过程中消耗的总电荷量, C。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构表征

TEM 测试结果显示, Zn-CuSe 纳米片经电化学还原后形貌发生显著变化, 如图 1(a)、(b)所示。可以看出, 所制备的 Zn-CuSe 前驱体为完整的纳米片形貌, 尺寸为 500~600 nm, 而经过电化学还原后, 纳米片结构坍塌形成多孔结构。高分辨 TEM 图进一步揭示了其反应前后的结构变化: 反应前的 Zn-CuSe 表现出完整规则的晶格条纹, 晶面间距为 0.31 nm, 对应于 CuSe 的(102)晶面(图 1(c))。在电化学还原过程中, Zn-CuSe 中的 Se 元素析出, Cu^{2+}被还原为 Cu, 纳米片结构发生电化学重构, 形成更小尺寸的 Cu 晶粒, 从而产生高密度的 Cu 晶界(图 1(d))。此外, 高分辨 TEM 图中未发现 Zn 相关晶面的存在, 说明掺杂的 Zn 未形成颗粒, 这一结果可通过 XRD 进一步验证。如图 1(e)所示, 所有 Zn_x-CuSe 的 XRD 图谱中仅显示 CuSe 物相, C 的峰来源于碳纸。进一步对比发现, 随着 Zn 掺杂量的增加, 2θ=31.08°(θ 为衍射角)处的峰强逐渐减弱且峰位向左移动, 表明 Zn 原子进入 CuSe 晶格间隙, 诱导晶格膨胀和畸变。还原得到的 ZnCu 合金物相对于纯 Cu(图 1(f)), 同样未检测到 Zn 相关物相, 并且 2θ=43.5°处的峰位随着 Zn 含量的增加而向低角度偏移, 证明 Zn 原子进入 Cu 晶格形成了 ZnCu 合金。

图 2(a)的 XPS 全谱表明, Cu 和 Zn 元素共同存在于 ZnCu 合金中, 且 Zn 的含量逐渐增加。Cu 2p XPS 图谱可拟合为 $Cu^{0/+}$和 Cu^{2+}两对峰(图 2(b)), 其中 Cu^{2+}物种主要来源于表面氧化。值得注意的是, 随着 Zn 含量的增加, $Cu^{0/+}$物种的 Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 峰位分别从 932.3 eV 和 952.3 eV 右移至 932.6 eV 和 952.5 eV, 这表明 ZnCu 合金中 Cu 的电子向 Zn 发生了转移。电子从 Cu 向 Zn 的转移会引起 Cu 的价态升高, 使 Cu^+的比例相应增加, 这一趋势可通过 Cu 的俄歇电子能谱(Auger electron spectroscopy,

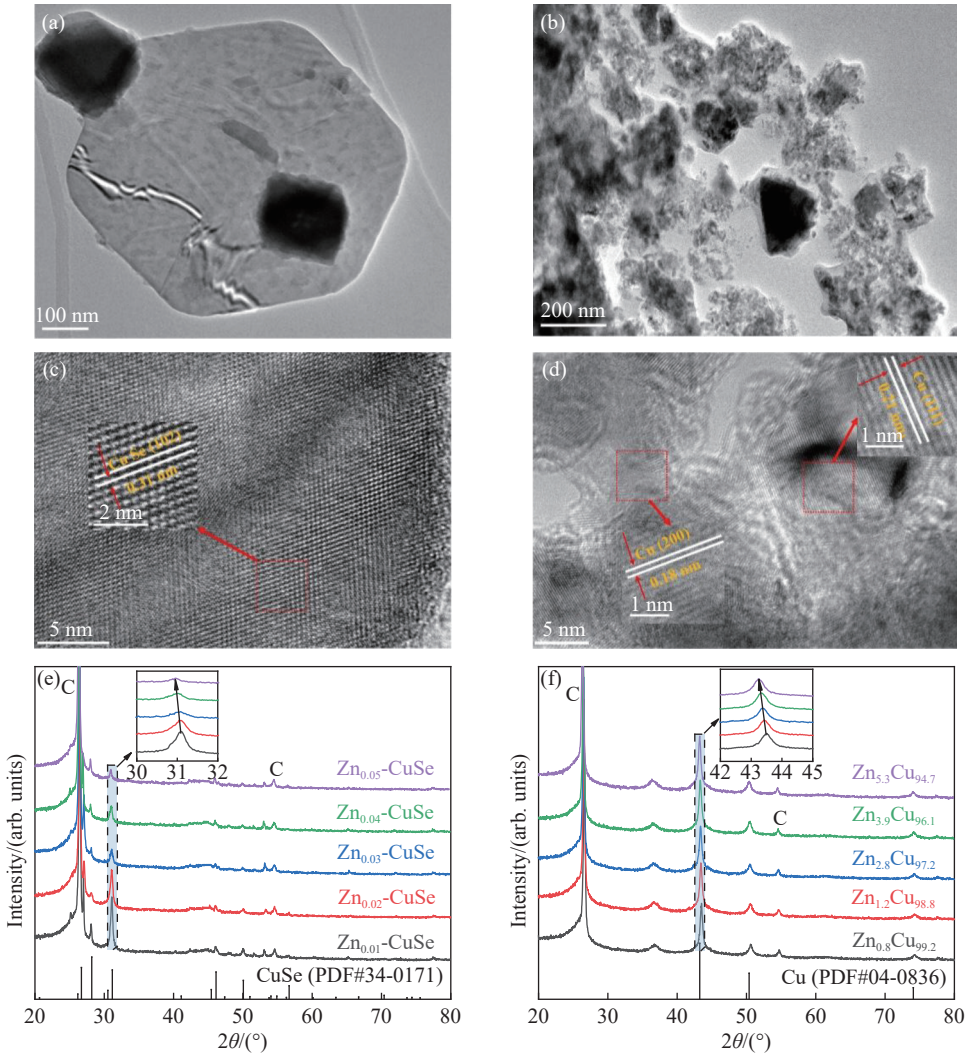


图 1　(a)Zn-CuSe、(b)ZnCu 合金的 TEM 图像；(c)Zn-CuSe、(d)ZnCu 合金的高分辨 TEM 图像；(e)Zn-CuSe、(f)ZnCu 合金的 XRD 图谱

Fig. 1　TEM images of (a) Zn-CuSe and (b) ZnCu alloy; high resolution TEM images of (c) Zn-CuSe and (d) ZnCu alloy; XRD patterns of (e) Zn-CuSe and (f) ZnCu alloys

AES)得到验证(图 2(c))。同样地，Zn 2p XPS 图谱中可清晰观察到 Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$ 峰位向低结合能方向移动(图 2(d))，进一步证明了 Cu 与 Zn 之间存在显著的电子相互作用。此外，所有 ZnCu 合金的 XPS 中均未检测到 Se 元素，这表明在还原过程中 Se 元素发生溢出，从而进一步验证了电化学重构形成 ZnCu 合金的过程。

2.2　电催化性能分析

采用三电极体系 H 型电解池对 ZnCu 合金的电催化性能进行测试，并评估不同 Zn 含量对尿素合成性能的影响。图 3(a)展示了 $Zn_{2.8}Cu_{97.2}$ 电极在 CO_2 饱和 Ar 饱和 KNO_3 电解液中的线性扫描伏安曲线(linear sweep voltammetry, LSV)。可以看出，CO_2 饱和 KNO_3 电解液中的电流密度低于 Ar 饱和 KNO_3 电解液中的电流密度，这表明 CO_2 分子参与反应并改变了反应路径。CO_2 的活化与还原以及 C—N 偶联反应所需的能量高于 NO_3^- 还原和析氢反应，导致整体反应的过电位升高。图 3(b)为不同电压下的电流密度-时间(*i-t*)曲线，电流密度随着施加电压的增加而逐渐增大，反映了电催化反应速率与电压的相关性。反应结束后，通过 UV-Vis 光谱对电解液中生成的尿素进行检测，如图 3(c)所示，尿素的吸收值随电压的增加呈现先上升后下降的

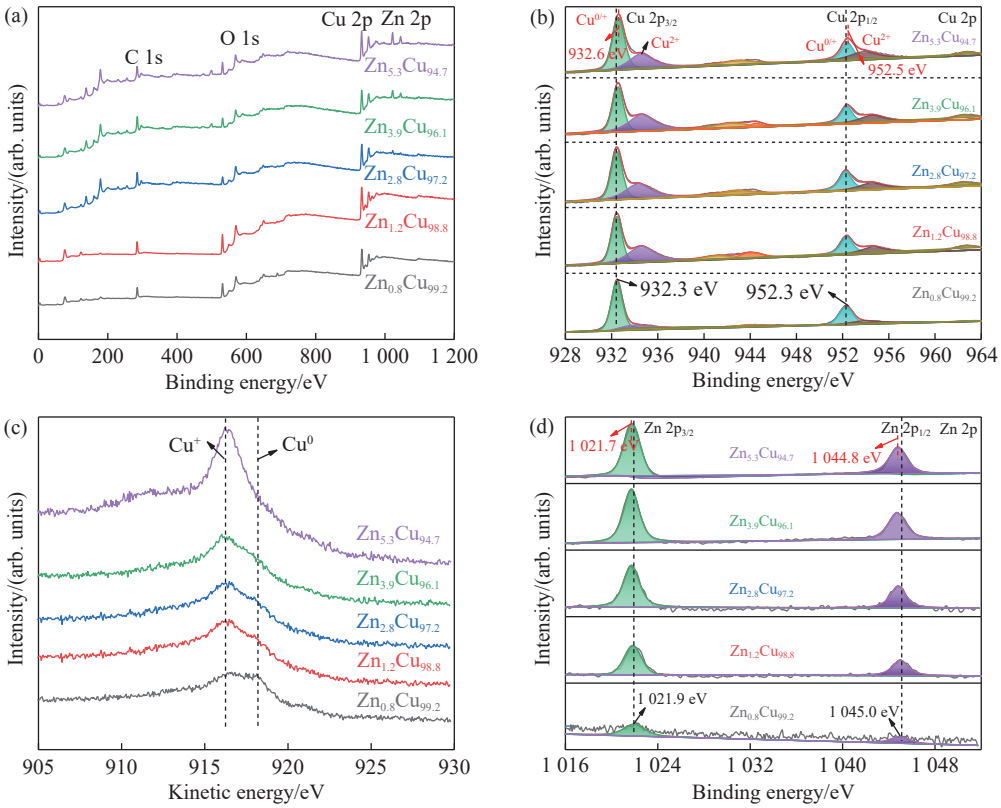


图 2　ZnCu 合金的 XPS 图。(a)全谱; (b)Cu 2p; (c)Cu AES; (d)Zn 2p

Fig. 2　XPS spectras of ZnCu alloys. (a) Survey; (b) Cu 2p; (c) Cu AES; (d) Zn 2p

趋势。为了准确测定电解液中生成的尿素、氨离子(NH_4^+)和亚硝酸根离子(NO_2^-)的质量浓度, 测试了其在不同质量浓度下标准溶液的 UV-Vis 曲线, 如图 3(d)~(f)所示, 并根据拟合结果绘制了对应的标准曲线(图 3(g)~(i))。

图 4(a)、(b)分别展示了 5 组 ZnCu 合金对应的尿素产率和法拉第效率, 二者均呈现火山型变化趋势。电催化合成尿素的性能随 Zn 含量的增加呈现出先上升后下降的趋势。其中, $Zn_{2.8}Cu_{97.2}$ 电极性能最优, 在−0.2 V vs. RHE 条件下, 尿素的最大产率达到 2.18 μmol·h^{-1}·cm^{-2}, 对应的法拉第效率为 34.7%。图 4(c)展示了 $Zn_{2.8}Cu_{97.2}$ 电极在不同电压下所有可能产物的总法拉第效率。可以看出, 在高电压下, 由于析氢反应的竞争作用, 尿素的法拉第效率显著降低。电化学结果表明, 引入适量的 Zn 能够显著提升尿素的产率和选择性, 这主要归因于 Cu 和 Zn 双位点之间的协同效应。一般认为, Zn 位点促进 CO_2 还原生成 CO, 而 Cu 位点则加速 NO_3^- 还原生成 NH_2 中间体, Cu-Zn 双位点进一步促进 CO 与 NH_2 偶联生成尿素。Zn 含量过低(或过高)会导致 CO 生成不足(或过量), 无法与 NH_2 中间体达到平衡, 从而降低 C—N 偶联反应的速率和选择性。

为验证合成尿素中 C 的来源, 分别以 CO_2 饱和 KNO_3 和纯 KNO_3 作为电解液进行对照实验。如图 4(d)所示, 仅在通入 CO_2 的 KNO_3 电解液中检测到尿素, 表明尿素中的 C 来源于 CO_2 气体。利用 ^{15}N 同位素标记法检测尿素中的氮源, 采用 $K^{15}NO_3$ 和 $K^{14}NO_3$ 作为电解液。图 4(e)展示了尿素产物的 ^1H NMR 谱, 通过双峰和单峰特征可以明显区分 $CO(^{15}NH_2)_2$ 和 $CO(^{14}NH_2)_2$, 证明尿素中的氮源自 KNO_3。通过 ^1H NMR 谱检测得到的尿素产率和法拉第效率与 UV-Vis 光谱的结果一致(图 4(f)), 说明电催化反应成功合成了尿素, 同时也验证了产量检测的可靠性。此外, 经过 15 次独立的循环测试, 尿素的产率和法拉第效率基本保持稳定(图 4(g)), 这进一步验证了 $Zn_{2.8}Cu_{97.2}$ 合金具有良好的稳定性。

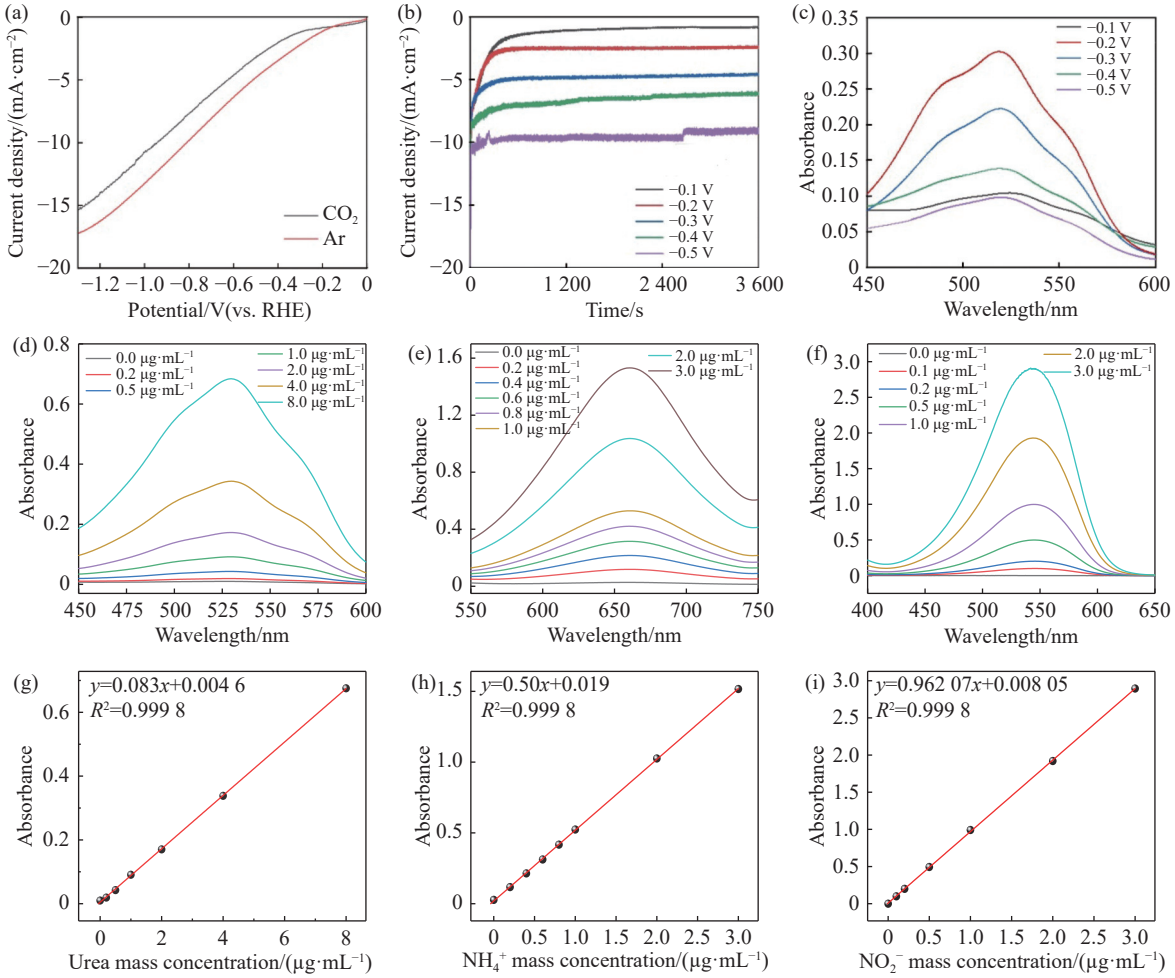


图 3　电催化性能测试。(a)LSV 曲线;(b)不同电压下的 *i-t* 曲线;(c)电解液中尿素的 UV-Vis 曲线;(d)尿素标准溶液的 UV-Vis 曲线;(e)NH_4^+标准溶液的 UV-Vis 曲线;(f)NO_2^-标准溶液的 UV-Vis 曲线;(g)尿素的标准曲线;(h)NH_4^+的标准曲线;(i)NO_2^-的标准曲线

Fig. 3　Electrocatalytic performance measurements. (a) LSV curves; (b) *i-t* curves at varying potentials; UV-Vis spectra of (c) urea present in the electrolyte, (d) urea standard solution, (e) NH_4^+ standard solution, and (f) NO_2^- standard solution; calibration curves of (g) urea, (h) NH_4^+, and (i) NO_2^-

2.3　反应机理研究

为了探究电催化还原 CO_2 和NO_3^-合成尿素的机理,首先进行原位 Raman 测试。图 5(a)、(b)分别为 ZnCu 合金与纯 Cu 电极在不同电压下的 Raman 图谱。可以看出,施加电压时 CuSe 的 Raman 信号消失,表明电催化还原过程中 CuSe 重构为 Cu。这说明 ZnCu 合金和纯 Cu 是真实的催化剂,与 XRD 和 TEM 结果一致。当施加电压为−0.1 V vs. RHE 时,NO_3^-还原和 CO_2 还原的中间体开始出现。在 798、1048、1185、1300、1397、1445 和 1583 cm^{-1} 处的峰分别对应NO_2^-弯曲振动(δNO_2^-)、吸附的NO_3^-、吸附的NO_2^-、CH_2 弯曲振动(δCH_2)、NH_2 对称变形振动($\delta_s NH_2$)、吸附的NH_3^+和 NH_2 的不对称变形振动($\delta_{as} NH_2$)[26]。ZnCu 合金电极上这些峰的 Raman 信号强度明显高于纯 Cu 电极,表明 ZnCu 合金具有更高的还原性能。此外,Raman 光谱中 C—N 键的弯曲振动(δCN)和伸缩振动(ν_sCN)分别出现在 565 和 1020 cm^{-1} 处,表明尿素已成功合成[27-28]。值得注意的是,C—N 键的峰强随着施加电压的增大呈现先增强后减弱的趋势,这与电化学性能的测试结果一致。

原位 FTIR 测试进一步揭示了尿素合成中的反应中间体种类及其变化趋势。如图 5(c)所示,在施加电压为−0.5~−0.1 V vs. RHE 范围内,ZnCu 合

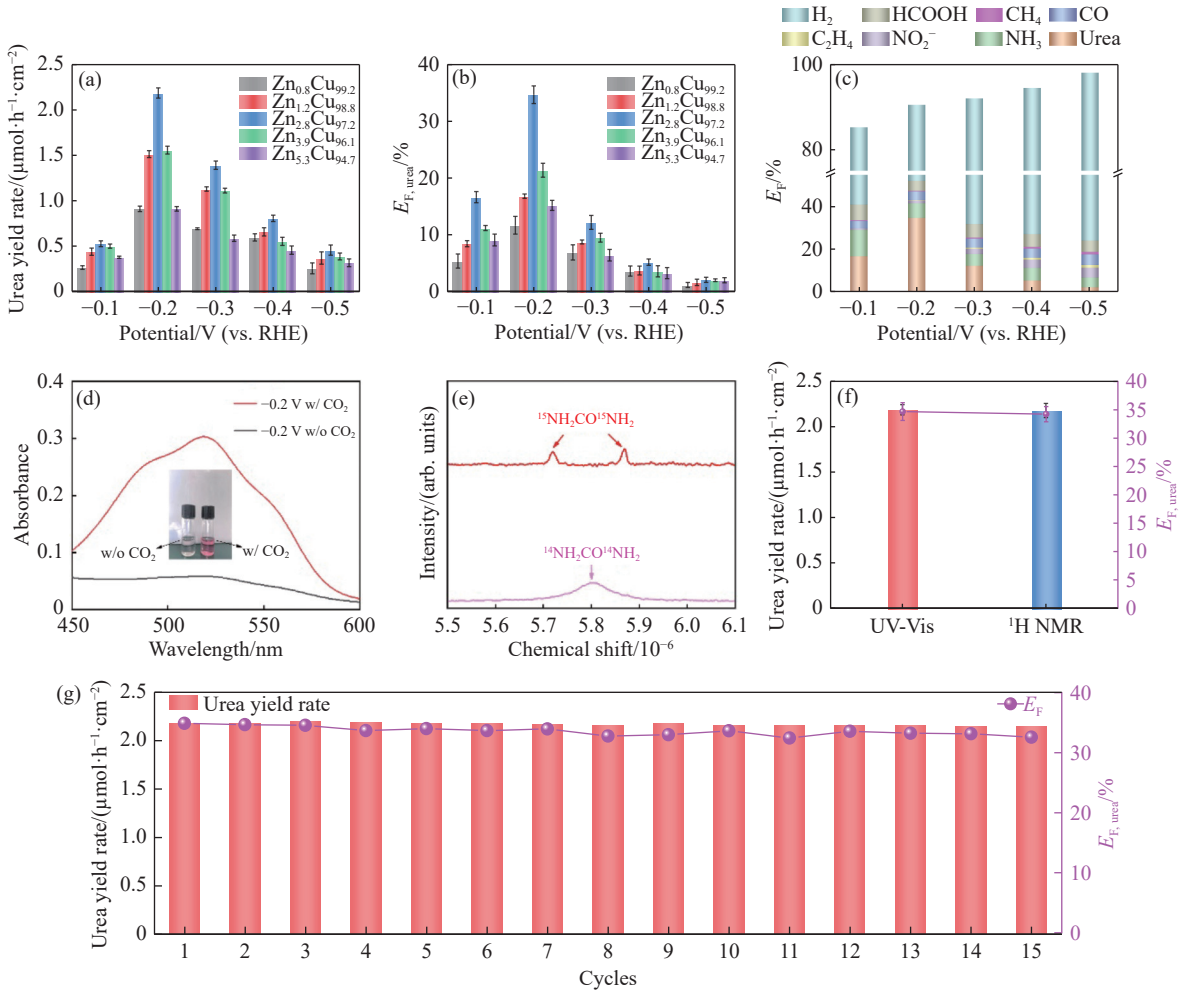


图 4　电催化合成尿素的性能。(a)尿素产率; (b)法拉第效率; (c)所有可能产物的总法拉第效率; (d)有无 CO_2 条件下生成尿素的 UV-Vis 曲线; (e)^{15}N 和 ^{14}N 标记电解液的 ^1H NMR 谱; (f)不同检测方法得到的尿素产率和法拉第效率; (g)循环 15 次的尿素产率和法拉第效率

Fig. 4 Performance of electrocatalytic urea synthesis. (a) Urea yield rate; (b) Faradaic efficiency; (c) total Faradaic efficiency of all possible products; (d) UV-Vis spectra of urea produced with or without CO_2; (e) ^1H NMR spectra of ^{14}N- and ^{15}N-labeled electrolytes; (f) yield rate and Faradaic efficiency of urea detected by different detection methods; (g) yield rate and Faradaic efficiency of urea over 15 cycles of electrolysis

金电极上出现多个碳和氮中间体。其中, 1159、1228、1648 和 3228~3387 cm^{-1} 处的 FTIR 信号分别对应于 NH_4^+、NO、δNH_2 和 NH_2 的对称与不对称伸缩振动($\nu_s NH_2$ 和 $\nu_{as} NH_2$)等氮中间体[29-30], 1372 cm^{-1} 的信号为 COOH[31], 而 1469 cm^{-1} 处的峰则属于尿素中的 C—N 非对称伸缩振动(ν_{as}CN)[32]。然而, 纯 Cu 电极上仅出现与 NO_3^- 还原相关的中间体, 且其信号强度较弱(图 5(d))。此外, COOH 和 C—N 峰均未能检测到, 表明纯 Cu 电极对 CO_2 还原及 C—N 偶联反应的能力较差。

原位 Raman 和 FTIR 测试结果表明, NO_3^- 和 CO_2 还原的关键中间体种类, 以及 ZnCu 和 Cu 电极上的信号强弱明确反映了引入 Zn 原子对提升电催化性能的作用。首先, 根据所检测到的反应中间体类型, 可推测电催化 CO_2 和 NO_3^- 还原合成尿素的反应路径。电催化 CO_2 还原经历 CO_2 加氢生成 COOH, COOH 再加氢脱 H_2O 生成 CO。NO_3^- 还原路径沿 NO_3 加氢脱氧: $NO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow NO \rightarrow N$, 随后 N 加 H 生成 NH 和 NH_2。最后, CO 和 NH_2 进行第 1 步 C—N 偶联生成 $CONH_2$, 接着与 NH_2 进行第 2 步 C—N 偶联生成 NH_2CONH_2。进一步分析 ZnCu 合金与纯 Cu 电极上中间体的种类和信号强度差异,

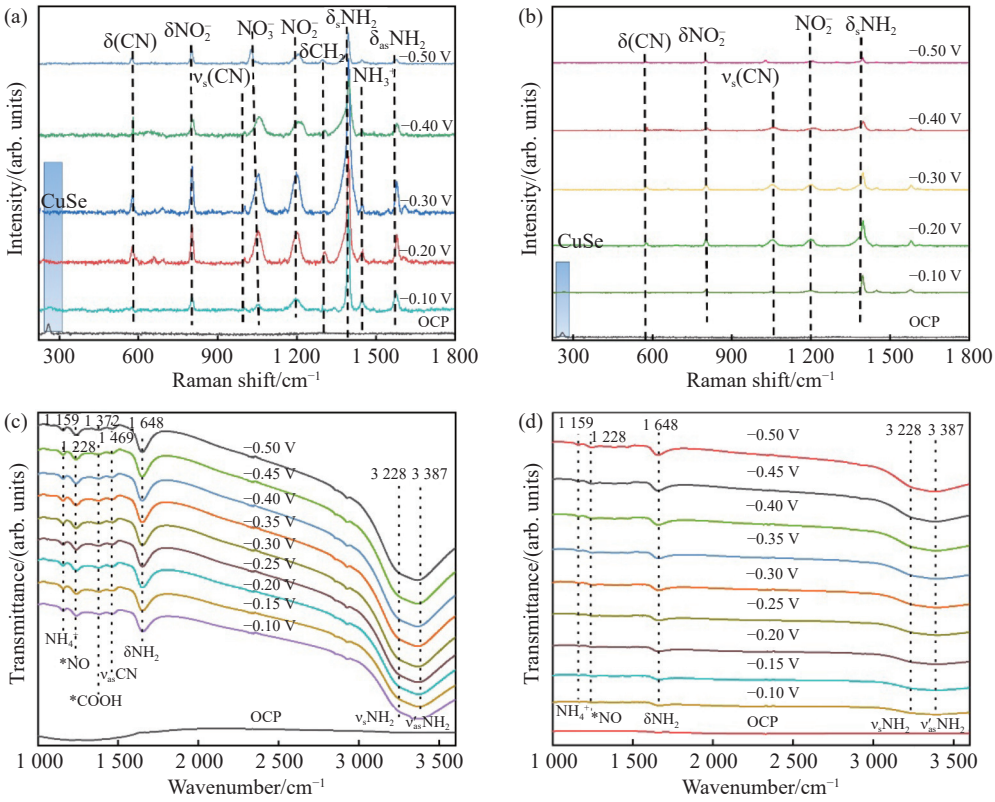


图 5　原位电化学光谱测试。(a)ZnCu 合金和(b)Cu 的原位 Raman 光谱；(c) ZnCu 合金和(d)Cu 的原位 FTIR 光谱

Fig. 5 In situ electrochemical spectroscopic measurements. In situ Raman spectra of (a) ZnCu alloy and (b) Cu; in situ FTIR spectra of (c) ZnCu alloy and (d) Cu

可以得出 ZnCu 合金中 Zn 和 Cu 双位点对尿素合成的协同促进作用。Zn 位点有助于 CO_2 活化并产生丰富的 CO 中间体，而具有丰富晶界的 Cu 位点能够活化 NO_3 生成 NH_2 中间体，并加速 CO 和 NH_2 中间体在双位点上偶联生成尿素。

3　结论

本文采用原位电化学重构策略制备了 ZnCu 合金催化剂。Zn 和 Cu 双位点间的协同作用促进了 CO_2 和 NO_3^- 的活化与还原进而生成 CO 和 NH_2 关键中间体，从而加速了 C—N 偶联反应生成尿素。通过优化 Zn 含量来调控 CO 和 NH_2 中间体的平衡，进一步提高了 C—N 偶联反应的速率和选择性。结果表明，$Zn_{2.8}Cu_{97.2}$ 合金在−0.2 V vs. RHE 的较低电压下表现出最优的尿素合成性能，产率达到 2.18 $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot cm^{-2}$，法拉第效率为 34.7%，并保持了良好的循环稳定性。本研究提出了一种合理设计双金属位点催化剂的策略，为提升尿素合成过程中的电催化性能提供了可靠的实验依据。

参考文献：

[1] Wang Yujie, Chen Dawei, Chen Chen, et al. Electrocatalytic urea synthesis via C—N coupling from CO_2 and nitrogenous species[J]. Accounts of Chemical Research, 2024, 57(2): 247-256.

[2] Kohlhaas Y, Tschauder Y S, Plischka W, et al. Electrochemical urea synthesis[J]. Joule, 2024, 8(6): 1579-1600.

[3] Yang Chuanju, Li Zhe, Xu Junpeng, et al. Electrocatalytic C—N coupling for urea synthesis: a critical review[J]. Green Chemistry, 2024, 26(9): 4908-4933.

[4] Mao Chengliang, Byun J, MacLeod H W, et al. Green urea production for sustainable agriculture[J]. Joule, 2024, 8(5): 1224-1238.

[5] Fan Xiaoya, Liu Chaozhen, He Xun, et al. Efficient electrochemical co-reduction of carbon dioxide and nitrate to urea with high faradaic efficiency on cobalt-based dual-sites[J]. Advanced Materials, 2024, 36(25): 2401221.

[6] Fan Xiaoya, Zhao Donglin, Deng Zhiqin, et al. Constructing Co@TiO_2 nanoarray heterostructure with Schottky contact for

selective electrocatalytic nitrate reduction to ammonia[J]. Small, 2023, 19(17): 2208036.

[7] 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): 3209-3224.

[8] Fan Xiaoya, Liang Jie, Zhang Longcheng, et al. Enhanced electrocatalytic nitrate reduction to ammonia using plasma-induced oxygen vacancies in $CoTiO_{3-x}$ nanofiber[J]. Carbon Neutralization, 2022, 1(1): 6-13.

[9] Liang Yi, Fan Xiaoya, He Xun, et al. Selective ammonia production via nitrite electroreduction over CoFe layered double hydroxides-decorated 3D TiO_2 array[J]. Nano Research, 2025, 18(4): 94907344.

[10] Fan Xiaoya, Liu Chaozhen, Li Zixiao, et al. Pd-doped Co_3O_4 nanoarray for efficient eight-electron nitrate electrocatalytic reduction to ammonia synthesis[J]. Small, 2023, 19(42): 2303424.

[11] 陈红梅, 杨泽群, 陈搏实, 等. CO_2 与NO_2^-/NO_3^-电催化合成尿素研究进展 [J]. 能源环境保护, 2023, 37(3): 88-97.
Chen Hongmei, Yang Zequn, Chen Boshi, et al. Progress of urea electrocatalytic synthesis based on CO_2 and nitrite/nitrate[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(3): 88-97.

[12] Muhyuddin M, Zuccante G, Mustarelli P, et al. Electrochemical urea production using carbon dioxide and nitrate: state of the art and perspectives[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(11): 3739-3752.

[13] Ge Riyue, Huo Juanjuan, Lu Peng, et al. Multifunctional strategies of advanced electrocatalysts for efficient urea synthesis[J]. Advanced Materials, 2024, 36(49): 2412031.

[14] Zhang Yalan, Hu Jie, Zhou Huike, et al. Boosting electrochemical urea synthesis via cooperative electroreduction through the parallel reduction[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(28): 2423568.

[15] 范晓娅, 赵镇, 彭强. 电催化二氧化碳和硝酸根共还原合成尿素研究进展 [J]. 化工进展, 2025, 44(5): 2856-2869.
Fan Xiaoya, Zhao Zhen, Peng Qiang. Review on electrocatalytic *co*-reduction of carbon dioxide andnitrate for urea synthesis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(5): 2856-2869.

[16] Lyu Liyang, Tan Hao, Kong Yuan, et al. Breaking the scaling relationship in C—N coupling via the doping effects for efficient urea electrosynthesis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(24): e202401943.

[17] Chen Chen, Li Shuang, Zhu Xiaorong, et al. Balancing sub-reaction activity to boost electrocatalytic urea synthesis using a metal-free electrocatalyst[J]. Carbon Energy, 2023, 5(10): e345.

[18] Zhang Xiaoran, Zheng Jianyun, Lyu Yanhong, et al. Recent advances in green C—N coupling for urea synthesis[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2023, 44(5): 20220717.

[19] Jiang Jiadi, Wu Guanzheng, Sun Mengmiao, et al. Cu—Mo dual sites in Cu-doped $MoSe_2$ for enhanced electrosynthesis of urea[J]. ACS Nano, 2024, 18(21): 13745-13754.

[20] Yang Chunqi, Zhuang Jingwen, Yang Ziyan, et al. Two-dimensional CoCu nanosheet for efficient urea electrosynthesis from CO_2 and NO_3^- through retarding the individual reaction[J]. CCS Chemistry, 2025, 7(11): 3364-3371.

[21] 唐祺, 柳璐, 张文, 等. 氯掺杂钌铜催化剂应用于电化学尿素合成 [J]. 化学工业与工程, 2025, 42(5): 49-58.
Tang Qi, Liu Lu, Zhang Wen, et al. Chlorine-doped ruthenium-copper catalyst for electrochemical urea synthesis[J]. Chemical Industry and Engineering, 2025, 42(5): 49-58.

[22] Wang Yan, Xia Shuai, Zhang Jianfang, et al. Spatial management of CO diffusion on tandem electrode promotes NH_2 intermediate formation for efficient urea electrosynthesis[J]. ACS Energy Letters, 2023, 8(8): 3373-3380.

[23] 梁红, 孙佳梁, 李敏, 等. ZnO-O_v/Cu_2O 异质结光电催化 CO_2 和NO_3^-共还原合成尿素 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(10): 5700-5711.
Liang Hong, Sun Jialiang, Li Min, et al. Photoelectrocatalytic co-reduction of CO_2 and NO_3^- for urea synthesisover ZnO-O_v/Cu_2O heterojunction[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(10): 5700-5711.

[24] 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.
Zhao Jia, XU Guangkuo, Cai Xiangcheng, et al. Electrocatalytic synthesis of urea from carbon dioxide and nitrate using Cu-Ni alloy[J]. Journal of Xiamen University (NaturalScience), 2025, 64(5): 818-829.

[25] Li Jingwei, Li Shengkai, Zhang Yaohao, et al. Principles of designing electrocatalysts to boost C—N coupling reactions for urea synthesis[J]. EcoEnergy, 2024, 2(4): 679-694.

[26] 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.

[27] Wang Ruifeng, Liu Yuchang, Kong Yafen, et al. Boosting synergistic catalysis C—N coupling via stabilizing close Zn/Ti bimetallic sites for electrocatalytic urea synthesis from CO_2 and nitrite[J]. ACS Catalysis, 2025, 15(3): 2703-2714.

[28] Zhai Shengliang, Peng Zheng, Chen Xiaokang, et al. Brass phase determining selectivity in urea electrosynthesis from CO_2 and nitrate[J]. ACS Catalysis, 2025, 15(4): 3276-3283.

[29] da Cunha M C P M, Weber M, Nart F C. On the adsorption and reduction of NO_3^- ions at Au and Pt electrodes studied by in situ FTIR spectroscopy[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, 414(2): 163-170.

[30] Mihaylov M Y, Ivanova E Z, Aleksandrov H A, et al. FTIR and density functional study of NO interaction with reduced ceria: identification of N_3^- and NO^{2-} as new intermediates in NO conversion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176-177: 107-119.

[31] Liu Chang, Wang Mingmin, Ye Jinyu, et al. Highly selective CO_2 electroreduction to C_{2+} products over Cu_2O-decorated 2D metal-organic frameworks with rich heterogeneous interfaces[J]. Nano Letters, 2023, 23(4): 1474-1480.

[32] 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.