

电催化NO与碳氧化物共还原合成尿素的理论 研究进展

张翔宇, 赵云彩

浙江师范大学含氟新材料研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华

收稿日期: 2024年1月18日; 录用日期: 2024年2月21日; 发布日期: 2024年2月28日

摘要

电化学方法由于能在温和条件下进行、低耗、清洁, 成为解决人类所面临的能源和环境问题的有效手段之一。一氧化氮(NO)造成了严重的环境问题, 碳氧化物(如CO₂和CO)是主要的空气污染物, 科学家一直致力于研究有效的方法减少或转化这些有毒害的氧化物。在环境条件下, 通过一氧化氮和碳氧化物的电化学共还原合成尿素可以实现碳/氮中和、减轻环境污染, 是一种环境友好策略, 具有广阔应用前景。近期虽然越来越多的研究在电化学尿素合成方面取得了一些突破, 但存在法拉第效率低、尿素产率不高、C-N耦联反应机理不清楚等问题, 这些问题制约其大规模应用。本文从实验化学和理论计算化学领域, 综述了环境条件下基于NO和碳氧化物电化学尿素合成的最新进展, 并从理论化学层面揭示C-N耦联反应机理, 为之后该反应提供实验与理论的指导与支撑。

关键词

电催化, 尿素合成, C-N耦联, 理论化学

Advances in Theoretical Research on Synthesis of Urea by Electrocatalytic Co-Reduction of Nitric Oxide and Carbon Oxides

Xiangyu Zhang, Yuncai Zhao

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Jan. 18th, 2024; accepted: Feb. 21st, 2024; published: Feb. 28th, 2024

文章引用: 张翔宇, 赵云彩. 电催化 NO 与碳氧化物共还原合成尿素的理论研究进展[J]. 分析化学进展, 2024, 14(1): 29-38. DOI: 10.12677/aac.2024.141004

Abstract

Electrochemical methods have become one of the effective means of solving the energy and environmental problems facing mankind due to their ability to be carried out under mild conditions, low consumption and cleanliness. Nitric oxide (NO) causes serious environmental problems, and carbon oxides (e.g., CO₂ and CO) are major air pollutants, and scientists have been working on effective methods to reduce or convert these toxic oxides. The synthesis of urea by electrochemical co-reduction of nitric oxide and carbon oxides under ambient conditions can achieve Carbon/Nitrogen neutralisation and reduce environmental pollution, which is an environmentally friendly strategy with broad application prospects. Recently, although more and more researches have made some breakthroughs in electrochemical urea synthesis, there are problems such as low Faraday efficiency, low urea yield, and unclear mechanism of C-N coupling reaction, which restrict its large-scale application. In this paper, we review the recent progress of electrochemical urea synthesis based on NO and carbon-oxygen compounds under ambient conditions from the fields of experimental chemistry and theoretical computational chemistry, and reveal the mechanism of the C-N coupling reaction from the level of theoretical chemistry, so as to provide experimental and theoretical guidance and support for this reaction afterwards.

Keywords

Electrocatalysis, Urea Synthesis, C-N Coupling, Theoretical Chemistry

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

尿素(NH₂CONH₂)是由无机原料生产的第一种有机化合物,其含氮量高而成为最重要的氮肥之一,在过去的一个世纪里养活了全球约两成的人口。[1] [2] [3] [4]人口的不断增长以及尿素在非农业领域的广泛使用,如化工和医药领域,使得尿素需求量进一步增加。[5] [6] [7] [8]现阶段,工业上生产尿素是在高温高压下由二氧化碳(CO₂)和氨(NH₃)反应生产的,并且其制造、储存和运输过程的能耗巨大,不是一种环保的方案。[9]另外,近半数生产的能源在运输过程中由于能源储存和转换系统效率低而被浪费。[10]因此,研究者们想寻找一种更加“绿色”环保的尿素合成工艺替代方案。电催化可以将可再生能源和原料转化为更具价值的化学品,对于尿素合成是一种可持续的策略。[11]

生产尿素主要的原料之一氨,目前主要由工业制造氨法(Haber-Bosch 法) [12]生产,需要承受高温为 300°C~500°C,压力为 200~300 atm,合成工艺反应条件苛刻,设备要求高,能耗大。[13] [14]此外, Haber-Bosch 工艺还加剧了温室气体排放[15],所以迫切需要开发替代的含氮反应物用于尿素电合成。

自 1995 年以来,硝酸盐和亚硝酸盐(NO₃⁻/NO₂⁻)就作为氮源与 CO₂耦合用于尿素电合成。[16] [17]然而,硝酸盐和尿素的十六电子还原过程复杂、亚硝酸盐的不稳定性,均限制了该技术的发展和 application 潜力。[18]除使用 NO₃⁻/NO₂⁻ 作为氮源外,也有研究者创造性地提出用二氮 N₂ 作为氮源,通过 N₂ 和二氧化碳来实现尿素的电合成。[1] [19] N≡N 三键的键能很高(940.95 kJ mol⁻¹), N₂ 是一种非常稳定的分子,因

此需要大量能量才能破坏 $\text{N}\equiv\text{N}$ 三键。[20]此外, N_2 在电解质中的溶解度低、竞争析氢反应(HER)等不利因素都限制了尿素的产量,所以文献报道的电化学共还原 CO_2 和 N_2 合成尿素的电催化剂的尿素产率通常低于 $10 \text{ mmol h}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$ 。[6] [21]为了寻找更好的含氮替代物, Zhang 等人[22]首先报道了在环境条件下,使用 NO 污染物作为氮源, H_2O 作为氢源,在 ZnO 纳米片催化剂上电化学将 CO_2 和 NO 转化为尿素。相比之下,一氧化氮(NO)分子比 N_2 分子更容易被激活。因此,电化学 NO 还原(NORR)为绿色有效地将 NO 转化为 NH_3 提供了一条新途径。[23] [24]

过去的研究中,碳氧化物的还原大多研究通过 C-C 键形成,产生重要的工业多碳原料,如乙烯[25]、乙醇[26]等。然而,将电解 CO_2 或 CO_2 衍生的 CO 中的 C 原子与 N 原子成键是产生增值产品的另一种策略,扩大了碳氧化物还原的应用。[27] [28]综上所述,利用 NO 和碳氧化物共还原合成尿素不仅可以解决转化减少污染物的问题,而且通过 C-N 耦联反应合成增值产品也能提高污染物利用率。

本文综述了环境条件下实验化学以及理论计算化学利用 NO 和碳氧化物电化学尿素合成的最新进展,对电催化剂的合理设计、C-N 耦联反应机理的认识以及电化学尿素合成存在的挑战和前景等方面提供了指导和讨论。希望本文的综述能促进电化学尿素合成研究的发展。

2. 电化学合成尿素的研究进展

本文提供了电化学尿素合成的发展历程如图 1 所示。电化学合成尿素的研究可以追溯到 1995 年, Furuya 和同事利用负载 Cu 的气体扩散电极,通过电化学共还原 CO_2 和 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 来合成尿素。[16]近年,通过在金属氧化物表面构建氧空位[29]、单原子催化剂[30]和非金属催化剂[31]在环境条件下通过电催化 CO_2 和 NO_3^- 还原来增强 FE_{Urea} 的策略受到了广泛的关注。除了通过构建氧空位来增强反应物质在催化剂表面的吸附强度外,在金属纳米催化剂表面掺杂杂原子[32]也是通过调节表面电子结构来优化反应中间体吸附强度的有效策略。目前, Cu 基催化剂在尿素合成过程中对 CO_2 和 NO_2^- 的电化学共还原效率很高。因此将 Cu 与其他金属合金化[33],可以有效地调节 Cu 基催化剂的表面形貌、电子结构和组成,从而提高催化性能。

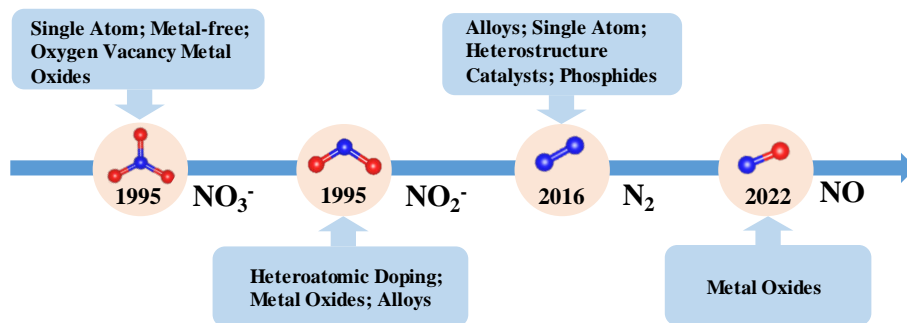


Figure 1. Development of electrochemical urea synthesis

图 1. 电化学尿素合成的发展历程

除使用 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 作为氮源外,有研究者提出 N_2 作为氮源。2016 年, Köleli 及其同事验证了电化学共还原 CO_2 和 N_2 用于尿素合成的概念。[14] Wu 等人指出,与单金属(Cu 和 Bi)和双金属(Cu-Bi 混合物和完整的 Cu-Bi)催化剂相比,具有表面缺陷的 Cu-Bi 合金催化剂[34]具有更高的电化学尿素合成活性。Zhang 的团队进一步研究了由 CO_2 和 N_2 电化学共还原合成尿素的异质结构催化剂[35],异质结构界面上存在空间电荷区可以促进活性分子的吸附和活化,同时也可以减少吸热* NNH 中间体的生成,抑制 CO 中毒。最近, Zhao 及其同事证明,过渡金属磷化物 MoP [36]的(101)表面可以作为 CO_2 和 N_2 电化学共还原制尿素的高效催化剂。

2022年, Zhang 和他的同事报告[22], 在环境条件下, 使用 NO 污染物作为氮源, 在 ZnO 纳米片催化剂上电化学将 CO₂ 和 NO 转化为尿素。将不同氮源与 CO₂ 电化学共还原合成尿素的产率和法拉第效率进行分析对比, 如表 1 所示。结果说明, NO 作为氮源与碳氧化物共还原与其他含氮物质效果相当, 是一种非常有前景的策略。因此下面着重讨论 NO 与碳氧化物电化学共还原合成尿素的理论研究进展。

Table 1. Comparison of catalyst yield and Faraday efficiency for co-reduction of urea from different nitrogen sources and CO₂
表 1. 不同氮源与 CO₂ 共还原合成尿素的催化剂产率及法拉第效率对比

氮源	引用文献	催化剂	电解液	尿素产率	FE _{Urea} (%)
NO ₃ ⁻	ref [1]	VO-InOOH	CO ₂ -saturated 0.1 M KNO ₃	592.5 μg h ⁻¹ mgcat. ⁻¹	51
	ref [2]	Cu-GS-800	CO ₂ -saturated 0.1 M KHCO ₃ + 0.1 M KNO ₃	1800 μg h ⁻¹ mgcat. ⁻¹	28
	ref [3]	F-CNT	CO ₂ -saturated 0.1 M KNO ₃	6.36 mmol h ⁻¹ gcat. ⁻¹	18
NO ₂ ⁻	ref [4]	Cu-TiO ₂	CO ₂ -saturated 0.2 M KHCO ₃ + 0.02 M KNO ₂	20.8 μmol h ⁻¹	43.1
	ref [5]	AuCu SANFs	CO ₂ -saturated 0.5 M KHCO ₃ + 0.01 M KNO ₂	3889.6 mg h ⁻¹ mgcat. ⁻¹	24.7
N ₂	ref [6]	BiFeO ₃ /BiVO ₄	CO ₂ and N ₂ cosaturated 0.1 M KHCO ₃	4.94 mmol h ⁻¹ g ⁻¹	17.18
	ref [7]	Cu-Bi alloy	CO ₂ and N ₂ cosaturated 0.1 M KHCO ₃	0.45 ± 0.06 mg L ⁻¹	8.7 ± 1.7
	ref [8]	MoP	CO ₂ and N ₂ cosaturated 0.1 M KHCO ₃	12.4 μg h ⁻¹ mgcat. ⁻¹	36.5
NO	ref [9]	ZnO nanosheets	CO ₂ and NO cosaturated 0.1 M KHCO ₃	15.13 mmol g ⁻¹ h ⁻¹	11.26

3. 电化学 NO 和碳氧化物共还原合成尿素的研究进展

3.1. 金属催化剂

Zhang 等人首先提出利用 NO 作为氮源, 与 CO₂ 耦联进行电化学尿素合成, 并采用原位电化学还原法制备了锌纳米带(Zn NBs)。实验说明了尿素是在 CO₂ 生成 CO 和 NO 生成 NH₄⁺过程中通过中间体耦联产生的。通过差分电化学质谱(DEMS)测试捕获电催化反应中的中间体和分子产物, 原位衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR), 以检测匹配电极表面吸收的中间体, 从而能够检验生成的中间体并结合密度泛函理论(DFT)计算揭示 NO 电还原反应路径。

理论计算部分的研究内容, 首先确定了 NO 电还原和 CO₂ 还原为 CO 的过程反应路径(图 2a) [22], 模拟实验中 NO 和 CO₂ 共存时 CO₂ 还原为 CO 的情况, 被吸附的 NO 分子的存在可以进一步稳定*COOH 和 *CO 中间体, 降低决速步骤的ΔG 值。*CO 解吸比较困难, 但是有利于后续的 C-N 耦合过程。模拟计算 C-N 耦合可能的过程, 分别计算*COOH 与 N 相关中间体的结合, 判断其结合并不稳定; 然后计算*CO 与不同 N 相关中间体结合形成 C-N 键的能。通过*CO-NH₂ 的生成能和*CONH₂ 形成过程的能垒(图 2b、图 2c) [22], 表明在动力学上有利于 C-N 键的形成。第二个 C-N 键的生成由于位阻因素倾向于通过*CONH₂ 和*NH₂ 耦合的途径, 如图 2d 所示[22]。最后, 由此推导出由 NO 和 CO₂ 共还原的尿素电合成反应途径如图 2e 所示[22]。这项工作对于使用密度泛函理论研究 C-N 耦合生成尿素机理是具有开创性的指导意义, 但是反应机理探究的部分, 对理论计算部分气体分子吸附等讨论不够全面, 仅配合实验结果解释其合成机理。

Cu 基材料是一种重要的电化学 CO₂ 还原催化剂, 可以吸附 CO 生成碳氢化合物, 还可以用于电化学还原氮氧化物(NO_x)以高法拉第效率生成 NH₃。在 Bagger 等人的工作中, 考虑通过密度泛函理论模拟研究了在一组金属之间的 NO 和 CO 电催化共还原过程中 C-N 耦联对尿素形成的影响。

在 NO 和 CO 的电化学共还原过程中, 可发生多种竞争反应, 如析氢反应、生成 CH₄ 和 NH₃。从热

力学上看, 尿素的形成虽然具有最高的平衡势, 但由于过电位的存在和大量的质子电子转移, 其他反应仍具有竞争性。因此, 在负电位下必须避免析氢反应(HER)的竞争。

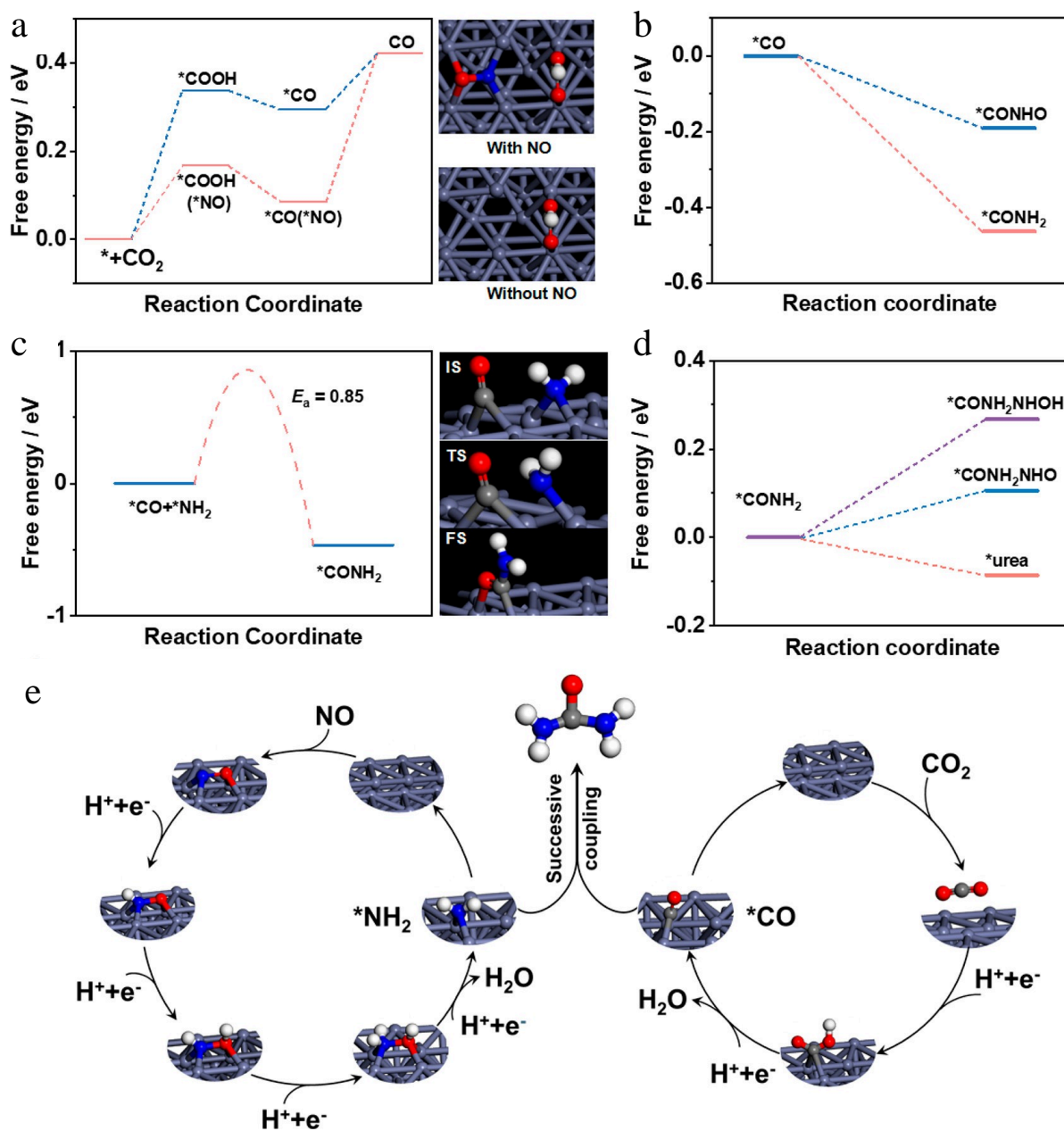


Figure 2. (a) Diagram of free energy changes for CO₂ reduction on Zn(101) surface with and without the assistance of *NO. (b) Diagram of free energy changes to form the first C-N bond on the Zn(101) surface. (c) Activation barriers of *CONH₂ formation on Zn(101) surface. IS, TS, and FS indicate initial state, transition state, and final state, respectively. (d) Diagrams of free energy changes to form the second C-N bond on the Zn(101) surface. (e) Schematic illustration of urea formation mechanism on the surface of Zn using NO and CO₂ as feed gas [22]

图 2. (a) 有*NO 和没有*NO 作用时 Zn(101)表面 CO₂ 还原的自由能变化图。(b) Zn(101)表面形成第一个 C-N 键的自由能变化图。(c) Zn(101)表面*CONH₂ 生成的激活势垒。IS、TS、FS 分别表示初始状态、过渡状态和最终状态。(d) Zn(101)表面形成第二个 C-N 键的自由能变化图。(e) 以 NO 和 CO₂ 为原料气在 Zn 表面生成尿素机理示意图[22]

在催化剂上进行电催化 NO 和 CO 还原前提, 需要 NO 和 CO 两种物质都将吸附在催化剂表面。文

章通过分类分析, 发现 Cu 是唯一能结合*NO 和*CO 分子的金属, 且 Cu 在还原条件下具有较低的*H 覆盖率, 从而使 CO 和 NO 还原相对有效地发生。接下来研究对于 NO 和 CO 的电化学共还原, C-N 耦合可以通过 CO 和 NO 还原中间体发生。由于 NO 还原会先发生, 所以研究了通过*CO 与含 N 中间体之间的耦合形成的第一个 C-N 键。计算了 C-N 键形成的激活势垒(E_a), *CO + *N 耦合的能垒是根据反应能绘制的(ΔE), 得到 C-N 键形成的反应能和过渡态能之间的 Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) 标度关系。由*CON + *N 形成的第二个 C-N 键是一个能量上升趋势, 对反应不利所以被排除。与*CO + *N 耦合相比, *CONH + *N 耦合具有良好的 BEP 标度, 表明其动力学快。对于 Cu 来说, 通过*CONH + *N 中间体的 C-N 耦合在能量上是下降的, 而对于 Au 等其他金属来说, 则不利于形成 C-N 键, 因此说明了 Cu 生成尿素的可能路径。结果表明, NO 还原、CO 还原和 NO 和 CO 共还原所需能量分别为 0.23、0.52 和 0.23 eV。这说明在 NO 和 CO 共还原过程中, NO 的还原比 CO 的还原更有利。*NO 的加氢是 NH₃ 和尿素生产的共同步骤, 表明这两种产品之间存在竞争。因此, 还比较了 C-N 和 N-H 键形成的热力学。*CO 与*N 耦合的负反应能(-2.23 eV)大于*N 与*H 耦合的负反应能(-1.53 eV), 为 C-N 键的形成提供了更高的驱动力。

为了研究如何控制生成尿素的反应, 与 NH₃ 的形成相比, 所以考虑了 NO 和 CO 共还原过程中所有产物的氮转化为尿素的效率, 构建了尿素生成的二维(2D)反应活性热图。发现在*NO 和*CO 被吸附但不结合*H 的窄范围窗口, C-N 耦合是可能的。在此工作研究的所有金属中, Cu 被预测为制备尿素的最具选择性的催化剂。

此工作中提出的结果为进一步了解 NO 和 CO 在金属上的共还原作用奠定基础, 并且为理论计算研究 C-N 耦合的反应提供了更多方法, 对于尿素的合成提供了一种有前景的技术。

3.2. 新型无金属电催化剂

无金属电催化剂的价格低廉、对环境友好、使用寿命长。[37] [38] [39]通过密度泛函理论计算 Wang 等人提出可以使用一种用于尿素和乙醇生产的新型无金属电催化剂 β 12 硼纳米片材料(β 12-BM)。比起之前报道的无金属催化剂, 这种新型无金属电催化剂 β 12 硼纳米片克服了不能有效激活插入的 CO₂ 和 NO 分子的缺点[40], 为合成尿素提供了前提条件。研究选择 1 个 CO₂ 分子作为碳源, 2 个 NO 分子作为氮源吸附在 β 12-BM 上, 作为电催化制尿素的第一步。首先探究了 NORR 和 CO₂RR 在 β 12-BM 上的催化性能, 从热力学上预测确定 NO 和 CO₂ 氢化的顺序, 并且能够判断关键中间体能否生成。提出一个 C-N 耦合生成尿素的新机理, 该机理包括四个步骤, 即吸附 NO 和 CO₂, *NO 还原为*NH₂, *CO₂ 还原为*CO, *NH₂ 和*CO 耦合生成尿素。

通过吉布斯自由能计算得到其生成尿素的极限电位(图 3) [41], 并与其竞争反应生成 C1 产物(CH₄, CO, CH₃OH)和 NH₃ 的极限电位作比较, 体现出 β 12-BM 对尿素合成的高选择性。结果表明, 在 β 12-BM 催化剂上合成尿素的极限电位极低, 为-0.09 V, 低于已有报道的催化剂。并通过“慢增长”方法对 C-N 耦合两步的显式水溶剂化计算进行了验证和研究, 从动力学角度进一步阐明尿素的生成。液体中计算了两步 C-N 耦合的能垒($E_{a1} = 0.62$ eV 和 $E_{a2} = 0.60$ eV)都较低。相对于尿素的生成, C-N 耦合反应抑制了竞争产物的生成。此工作基于密度泛函理论比较全面地研究了无金属催化剂的 C-N 耦合生成尿素的催化性能, 为电催化 NO 和 CO₂ 产生尿素的 C-N 耦合机理提供了新思路, 也为实验和计算研究人员设计高性能无金属催化剂提供了指导。

综上所述, 将 NO 和碳氧化物的所有研究工作的反应极限电位 U_L 和 C-N 耦合的能垒 E_a 进行对比分析, 结果如表 2 所示。三种催化剂的极限电位都较低, 其中无金属催化剂最低, 且能垒适中, 表明电催化性能良好, 从热力学和动力学上看都比较有利。

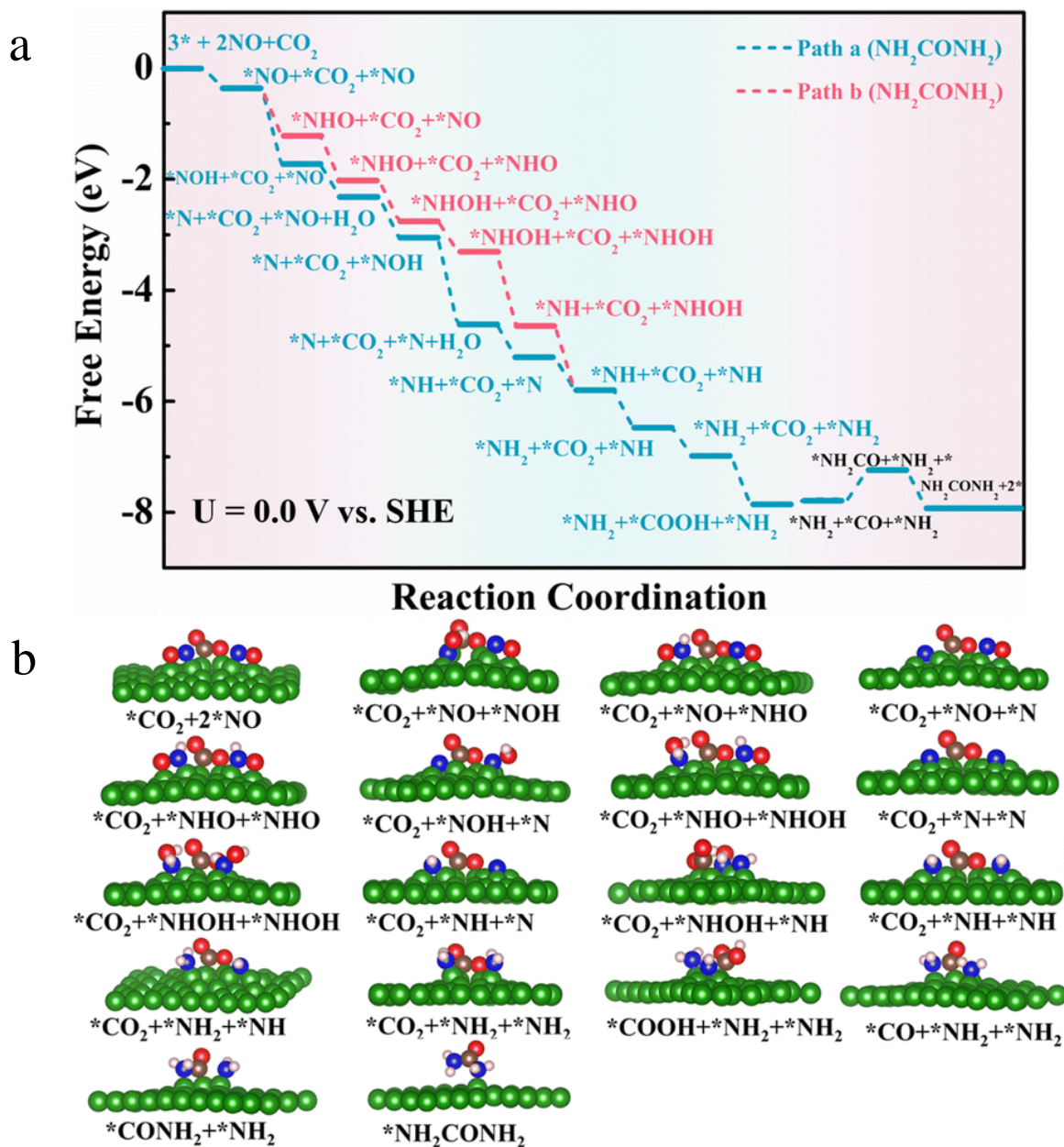


Figure 3. (a) Free energy profiles of urea synthesis via C-N coupling on $\beta 12$ -BM at $U = 0.0$ V vs. SHE and (b) corresponding configurations of all possible intermediates [41]

图 3. (a)在 $U = 0.0$ V 时, $\beta 12$ -BM 上 C-N 耦联合成尿素的自由能图和(b)所有可能中间体的对应构型[41]

Table 2. Comparison of catalyst yield and Faraday efficiency for co-reduction of urea from different nitrogen sources and CO_2
表 2. 不同氮源与 CO_2 共还原合成尿素的催化剂产率及法拉第效率对比

催化剂	引用文献	极限电位 U_L	C-N 耦联能垒 E_a
ZnO 纳米片	ref [9]	-0.238 V	0.85 eV
Cu 基材料	ref [10]	-0.23 V	$E_{a1} = 0.50$ eV $E_{a2} = 0.52$ eV
$\beta 12$ 硼纳米片	ref [11]	-0.09 V	$E_{a1} = 0.62$ eV $E_{a2} = 0.60$ eV

4. 总结和展望

本文综述了不同种类催化剂的 NO 和碳氧化物耦联合成尿素的催化性能, 结合密度泛函理论计算分析, 对于反应机理及其选择性的原因进行深入探讨。深入了解反应机理、明确反应机理对指导催化剂的设计具有重要意义。然而, 电化学尿素合成领域的反应机理仍存在争议, 许多细节至今仍不明确。所以本文列举了对于 NO 和碳氧化物合成尿素的催化剂, 并分析其研究机理和思路方法。从计算建模的角度将催化活性与反应过程中发生变化的性质等联系起来, 使人们更加清晰地认识催化剂的结构与性能之间的关系, 揭示催化活性的本质。本文为 NO 作为氮源与碳氧化物耦联合成尿素反应提供了最新的研究进展, 对之后该反应提供实验与理论的指导与支撑。

参考文献

- [1] Chen, C., Zhu, X., Wen, X., Zhou, Y., Zhou, L., Li, H., *et al.* (2020) Coupling N₂ and CO₂ in H₂O to Synthesize Urea under Ambient Conditions. *Nature Chemistry*, **128**, 717-724. <https://doi.org/10.1038/s41557-020-0481-9>
- [2] Erisman, J.W., Sutton, M.A., Galloway, J., Klimont, Z. and Winiwarter, W. (2008) How a Century of Ammonia Synthesis Changed the World. *Nature Geoscience*, **110**, 636-639. <https://doi.org/10.1038/ngeo325>
- [3] Tang, C., Zheng, Y., Jaroniec, M. and Qiao, S.-Z. (2021) Electrocatalytic Refinery for Sustainable Production of Fuels and Chemicals. *Angewandte Chemie International Edition*, **6036**, 19572-19590. <https://doi.org/10.1002/anie.202101522>
- [4] Glibert, P.M., Harrison, J., Heil, C. and Seitzinger, S. (2006) Escalating Worldwide Use of Urea—A Global Change Contributing to Coastal Eutrophication. *Biogeochemistry*, **773**, 441-463. <https://doi.org/10.1007/s10533-005-3070-5>
- [5] Lim, J., Fernández, C.A., Lee, S.W. and Hatzell, M.C. (2021) Ammonia and Nitric Acid Demands for Fertilizer Use in 2050. *ACS Energy Letters*, **610**, 3676-3685. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c01614>
- [6] Huang, Y., Wang, Y., Wu, Y., Yu, Y. and Zhang, B. (2022) Electrocatalytic Construction of the C-N Bond from the Derivates of CO₂ and N₂. *Science China Chemistry*, **652**, 204-206. <https://doi.org/10.1007/s11426-021-1173-8>
- [7] Wang, Y., Wang, C., Li, M., Yu, Y. and Zhang, B. (2021) Nitrate Electroreduction: Mechanism Insight, *in Situ* Characterization, Performance Evaluation, and Challenges. *Chemical Society Reviews*, **5012**, 6720-6733. <https://doi.org/10.1039/D1CS00116G>
- [8] Rollinson, A.N., Jones, J., Dupont, V. and Twigg, M.V. (2011) Urea as a Hydrogen Carrier: A Perspective on Its Potential for Safe, Sustainable and Long-Term Energy Supply. *Energy & Environmental Science*, **44**, 1216-1224. <https://doi.org/10.1039/c0ee00705f>
- [9] Comer, B.M., Fuentes, P., Dimkpa, C.O., Liu, Y.-H., Fernandez, C.A., Arora, P., *et al.* (2019) Prospects and Challenges for Solar Fertilizers. *Joule*, **37**, 1578-1605. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.05.001>
- [10] Ma, Q., Yu, Y., Sindoro, M., Fane, A.G., Wang, R. and Zhang, H. (2017) Carbon-Based Functional Materials Derived from Waste for Water Remediation and Energy Storage. *Advanced Materials*, **2913**, Article ID: 1605361. <https://doi.org/10.1002/adma.201605361>
- [11] Fan, L., Xia, C., Zhu, P., Lu, Y. and Wang, H. (2020) Electrochemical CO₂ Reduction to High-Concentration Pure Formic Acid Solutions in an All-Solid-State Reactor. *Nature Communications*, **111**, Article No. 3633. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17403-1>
- [12] Kandemir, T., Schuster, M.E., Senyshyn, A., Behrens, M. and Schlögl, R. (2013) The Haber-Bosch Process Revisited: On the Real Structure and Stability of “Ammonia Iron” under Working Conditions. *Angewandte Chemie International Edition*, **5248**, 12723-12726. <https://doi.org/10.1002/anie.201305812>
- [13] Yuan, M., Chen, J., Xu, Y., Liu, R., Zhao, T., Zhang, J., Ren, Z., Liu, Z., Streb, C., *et al.* (2021) Highly Selective Electroreduction of N₂ and CO₂ to Urea over Artificial Frustrated Lewis Pairs. *Energy & Environmental Science*, **1412**, 6605-6615. <https://doi.org/10.1039/D1EE02485J>
- [14] Kayan, D.B. and Köleli, F. (2016) Simultaneous Electrocatalytic Reduction of Dinitrogen and Carbon Dioxide on Conducting Polymer Electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **181**, 88-93. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.045>
- [15] Jiang, M., Zhu, Q., Song, X., Gu, Y., Zhang, P., Li, C., Cui, J., Ma, J., Tie, Z. and Jin, Z. (2022) Batch-Scale Synthesis of Nanoparticle-Agminated Three-Dimensional Porous Cu@Cu₂O Microspheres for Highly Selective Electrocatalysis of Nitrate to Ammonia. *Environmental Science & Technology*, **5614**, 10299-10307. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01057>

- [16] Shibata, M., Yoshida, K. and Furuya, N. (1995) Electrochemical Synthesis of Urea on Reduction of Carbon Dioxide with Nitrate and Nitrite Ions Using Cu-Loaded Gas-Diffusion Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **3871**, 143-145. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03992-P](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03992-P)
- [17] Shibata, M. and Furuya, N. (2001) Electrochemical Synthesis of Urea at Gas-Diffusion Electrodes: Part VI. Simultaneous Reduction of Carbon Dioxide and Nitrite Ions with Various Metallophthalocyanine Catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **5071**, 177-184. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00363-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00363-1)
- [18] Rosca, V., Duca, M., De Groot, M.T. and Koper, M.T.M. (2009) Nitrogen Cycle Electrocatalysis. *Chemical Reviews*, **1096**, 2209-2244. <https://doi.org/10.1021/cr8003696>
- [19] Yuan, M., Chen, J., Bai, Y., Liu, Z., Zhang, J., Zhao, T., Wang, Q., Li, S., He, H. and Zhang, G. (2021) Unveiling Electrochemical Urea Synthesis by Co-Activation of CO₂ and N₂ with Mott-Schottky Heterostructure Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, **6019**, 10910-10918. <https://doi.org/10.1002/anie.202101275>
- [20] Jia, H.-P. and Quadrelli, E.A. (2014) Mechanistic Aspects of Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation to Produce Ammonia in Catalysis and Organometallic Chemistry: Relevance of Metal Hydride Bonds and Dihydrogen. *Chemical Society Reviews*, **432**, 547-564. <https://doi.org/10.1039/C3CS60206K>
- [21] Wang, J., Yao, Z., Hao, L. and Sun, Z. (2022) Electrocatalytic Coupling of CO₂ and N₂ for Urea Synthesis. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **37**, Article ID: 100648. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100648>
- [22] Huang, Y., Yang, R., Wang, C., Meng, N., Shi, Y., Yu, Y. and Zhang, B. (2022) Direct Electrosynthesis of Urea from Carbon Dioxide and Nitric Oxide. *ACS Energy Letters*, **71**, 284-291. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c02471>
- [23] Long, J., Chen, S., Zhang, Y., Guo, C., Fu, X., Deng, D. and Xiao, J. (2020) Direct Electrochemical Ammonia Synthesis from Nitric Oxide. *Angewandte Chemie International Edition*, **5924**, 9711-9718. <https://doi.org/10.1002/anie.202002337>
- [24] Niu, H., Zhang, Z., Wang, X., Wan, X., Kuai, C. and Guo, Y. (2021) A Feasible Strategy for Identifying Single-Atom Catalysts toward Electrochemical NO-To-NH₃ Conversion. *Small*, **1736**, 2102396. <https://doi.org/10.1002/sml.202102396>
- [25] Liu, W., Zhai, P., Li, A., Wei, B., Si, K., Wei, Y., et al. (2022) Electrochemical CO₂ Reduction to Ethylene by Ultrathin CuO Nanoplate Arrays. *Nature Communications*, **131**, 1877. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29428-9>
- [26] Su, X., Jiang, Z., Zhou, J., Liu, H., Zhou, D., Shang, H., et al. (2022) Complementary Operando Spectroscopy Identification of *In-Situ* Generated Metastable Charge-Asymmetry Cu₂-CuN₃ Clusters for CO₂ Reduction to Ethanol. *Nature Communications*, **131**, Article No. 1322. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29035-8>
- [27] Davies, B.J.V., Šarić, M., Figueiredo, M.C., Schjødt, N.C., Dahl, S., Moses, P.G., et al. (2019) Electrochemically Generated Copper Carbonyl for Selective Dimethyl Carbonate Synthesis. *ACS Catalysis*, **92**, 859-866. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03682>
- [28] Jouny, M., Lv, J.-J., Cheng, T., Ko, B.H., Zhu, J.-J., Goddard, W.A. and Jiao, F. (2019) Formation of Carbon-Nitrogen Bonds in Carbon Monoxide Electrolysis. *Nature Chemistry*, **119**, 846-851. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0312-z>
- [29] Lv, C., Lee, C., Zhong, L., Liu, H., Liu, J., Yang, L., et al. (2022) A Defect Engineered Electrocatalyst That Promotes High-Efficiency Urea Synthesis under Ambient Conditions. *ACS Nano*, **165**, 8213-8222. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c01956>
- [30] Leverett, J., Tran-Phu, T., Yuwono, J.A., Kumar, P., Kim, C., Zhai, Q., et al. (2022) Tuning the Coordination Structure of Cu-N-C Single Atom Catalysts for Simultaneous Electrochemical Reduction of CO₂ and NO₃⁻ to Urea. *Advanced Energy Materials*, **1232**, Article ID: 2201500. <https://doi.org/10.1002/aenm.202201500>
- [31] Liu, X., Kumar, P.V., Chen, Q., Zhao, L., Ye, F., Ma, X., et al. (2022) Carbon Nanotubes with Fluorine-Rich Surface as Metal-Free Electrocatalyst for Effective Synthesis of Urea from Nitrate and CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, **316**, Article ID: 121618. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121618>
- [32] Cao, N., Quan, Y., Guan, A., Yang, C., Ji, Y., Zhang, L. and Zheng, G. (2020) Oxygen Vacancies Enhanced Cooperative Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide and Nitrite Ions to Urea. *Journal of Colloid and Interface Science*, **577**, 109-114. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.014>
- [33] Liu, S., Yin, S., Wang, Z., Xu, Y., Li, X., Wang, L. and Wang, H. (2022) AuCu Nanofibers for Electrosynthesis of Urea from Carbon Dioxide and Nitrite. *Cell Reports Physical Science*, **35**, Article ID: 100869. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.100869>
- [34] Wu, W., Yang, Y., Wang, Y., Lu, T., Dong, Q., Zhao, J., et al. (2022) Boosting Electrosynthesis of Urea from N₂ and CO₂ by Defective Cu-Bi. *Chem Catalysis*, **211**, 3225-3238. <https://doi.org/10.1016/j.cheecat.2022.09.012>
- [35] Yuan, M., Chen, J., Bai, Y., Liu, Z., Zhang, J., Zhao, T., et al. (2021) Electrochemical C-N Coupling with Perovskite Hybrids toward Efficient Urea Synthesis. *Chemical Science*, **1217**, 6048-6058. <https://doi.org/10.1039/D1SC01467F>
- [36] Jiao, D., Dong, Y., Cui, X., Cai, Q., Cabrera, C.R., Zhao, J. and Chen, Z. (2023) Boosting the Efficiency of Urea Syn-

- thesis via Cooperative Electroreduction of N₂ and CO₂ on MoP. *Journal of Materials Chemistry A*, **111**, 232-240. <https://doi.org/10.1039/D2TA07531H>
- [37] Wan, H., Wang, X., Tan, L., Filippi, M., Strasser, P., Rossmeisl, J. and Bagger, A. (2023) Electrochemical Synthesis of Urea: Co-Reduction of Nitric Oxide and Carbon Monoxide. *ACS Catalysis*, **133**, 1926-1933. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05315>
- [38] Saka, C. (2022) Phosphorus and Sulphur-Doped Microalgae Carbon as a Highly Active Metal-Free Catalyst for Efficient Hydrogen Release in NaBH₄ Methanolysis. *Fuel*, **309**, Article ID: 122183. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122183>
- [39] Zhao, S., Lu, X., Wang, L., Gale, J. and Amal, R. (2019) Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Electrocatalytic Reduction of Nitrogen for Synthesis of Ammonia at Ambient Conditions. *Advanced Materials*, **3113**, Article ID: 1805367. <https://doi.org/10.1002/adma.201805367>
- [40] Zhang, J., Guo, Y., Shang, B., Fan, T., Lian, X., Huang, P., Dong, Y., Chen, Z. and Yi, X. (2021) Unveiling the Synergistic Effect between Graphitic Carbon Nitride and Cu₂O toward CO₂ Electroreduction to C₂H₄. *ChemSusChem*, **143**, 929-937. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002427>
- [41] Cao, Y., Meng, Y., Wu, Y., Huang, H., Zhong, W., Shen, Z., Xia, Q., Wang, Y. and Li, X. (2022) Metal-Free Boron Nanosheet as "Buffer Electron Pool" for Urea and Ethanol Synthesis via C-N and C-C Coupling. *Journal of Materials Chemistry A*, **1044**, 23843-23853. <https://doi.org/10.1039/D2TA06739K>