文章编号：0465–7942(2026)04–0110–06

铜锡双金属用于电催化C-N偶联合成尿素

许梅芹，刘 晖
(南开大学 电子信息与光学工程学院，天津 300350)

摘要：通过电化学共沉积法合成铜锡双金属催化剂，实现了高效电催化C–N偶联反应合成尿素．通过构建非晶态SnO_x包覆Cu的结构，显著增加了电化学活性位点．实验表明，Cu与Sn之间的强电子相互作用有效促进了尿素合成反应．在–0.4 V vs. RHE的低过电位下，$Cu_{0.75}Sn_{0.25}$表现出49.59%的尿素法拉第效率，并达到56.78 μmol·h^{-1}·cm^{-2}的尿素产率．

关键词：电催化；C–N耦合；硝酸盐还原；铜基催化剂
中图分类号：O469 **文献标识码**：A DOI：10.27051/j.0465–7942.2026040110

0 引 言

随着工业化和农业活动的快速发展，硝酸盐(NO_3^-)和二氧化碳(CO_2)的环境污染问题日益严峻．硝酸盐主要来源于化肥滥用和工业废水排放，其过量积累导致水体富营养化，威胁生态系统安全和人类健康[1–3]．传统硝酸盐处理技术(如反渗透、生物脱氮)存在能耗高、二次污染风险大等缺陷[4–5]．与此同时，CO_2作为温室气体的主要成分，其过量排放加剧了全球气候变化[6–7]．尽管碳捕集与封存(CCS)技术已取得进展，但将CO_2转化为高附加值化学品(如尿素、甲酸)更具经济和环境效益[8–10]．尿素作为一种重要的氮肥和化工原料，在农业和工业领域具有广泛的应用[11]．传统工业尿素合成依赖Haber–Bosch工艺($N_2+H_2\rightarrow NH_3$)与Bosch–Meiser工艺($NH_3+CO_2\rightarrow$尿素)的串联[12–13]．这种方法虽然在工业上得到了广泛应用，但存在能耗高、条件苛刻等缺点[14]．随着全球对环境保护和可持续发展的关注度不断提高，开发更加绿色、高效的尿素合成方法成为研究热点．近年来，电催化合成尿素的研究取得了显著进展，特别是在硝酸盐和二氧化碳共还原方面，为尿素的绿色合成提供了新的途径[15–16]．尿素合成涉及硝酸盐还原(NO_3RR)生成含氮中间体(如$*NH_2$)、CO_2还原(CO_2RR)生成含碳中间体(如*CO)，以及两者的偶联反应[17]．然而，该过程面临多重挑战：(1)NO_3RR与CO_2RR的竞争性反应路径复杂，易生成NH_3、H_2、CO等副产物；(2)C–N偶联步骤动力学缓慢，需克服较高能垒；(3)催化剂活性位点易因中间体吸附过强而失活[18–20]．目前研究聚焦于开发高效催化剂以调控反应路径，其中铜基催化剂因其独特的电子结构与催化性能备受关注．

铜作为过渡金属，在NO_3RR和CO_2RR中均表现出优异的催化活性[21]．在NO_3RR中，Cu的d带电子可有效活化N=O键，促进硝酸盐逐步还原为$*NH_2$中间体；在CO_2RR中，Cu表面倾向于生成*CO中间体，为后续C–N偶联提供关键前驱体[22–23]．然而，单金属铜表面CO_2和NO_3^-的随机吸附导致关键中间空间距离较远(0.67 nm)，严重阻碍C–N偶联效率[24]．同时，铜表面竞争反应路径(如CO_2还原为CO或硝酸盐还原为NH_3)显著降低尿素选择性．因此，研究者们开始探索双金属催化剂的应用，期望通过金属间的协同作用进一步提高催化性能[25]．一方面，双金属催化剂可以通过调节金属间的电子结构和几何构型，优化催化活性位点的性质，从而提高催化效率和选择性[26]．另一方面，双金属催化剂还可以增强催化剂的稳定性和抗中毒能力，延长催化剂的使用寿命[27]．由于Sn较高的电负性可以诱导电子从Cu向Sn转移，形成缺电子Cu位点．这些位点通过增强CO_2的化学吸附能力并稳定关键中间体*CO，同时诱导NO_3^-在相邻位点的定向吸附，缩短了关键中间体的空间距离，有效降低了C–N键形成的动力学能垒[24]．此外，将p区元素(In、Bi、Sn

收稿日期：2025–04–14
基金项目：国家自然科学基金面上项目(52071183)
作者简介：许梅芹(2000–)，女，福建莆田人，硕士研究生．
通讯作者：刘 晖(1969–)，男，河北威县人，教授，博士生导师，研究方向：自旋电子材料与器件、光电转换与催化．E–mail：liuhui@nankai.edu.cn

等)引入Cu基催化剂可显著提升催化性能.Sn的p轨道特性使其优先吸附并活化CO_2分子,通过*COOH中间体高效还原生成关键中间体*CO[28].Cu与Sn的协同作用通过d–p轨道杂化优化了活性位点的电子结构,促进*CO和*NH_2的形成及其C–N偶联的催化活性[28].这种双位点催化机制不仅降低了C–N偶联的能垒,还通过调控中间体吸附强度抑制了NH_3等副产物的生成.本文报道了一种铜锡双金属催化剂在室温条件下高效电催化C–N偶联合成尿素的新策略,其展现出优异的催化活性和显著提升的法拉第效率(FE).

1　实　　验

1.1 催化剂的合成

CuSn双金属催化剂是在标准的三电极系统中通过共沉积法制备的[29].泡沫铜作为工作电极,铜箔和Ag/AgCl电极作为对电极和参比电极.电沉积前,将泡沫铜切割为面积为1×2 cm^2的长方形,然后依次在HCl、丙酮、乙醇和去离子水中进行超声处理15 min,去除表面的氧化物和杂质,将清洗后的泡沫铜在真空下干燥.铜箔的尺寸为4×4 cm^2.电解液由0.015 mol/L $CuSO_4$、0.015 mol/L $SnSO_4$、0.15 mol/L K_2SO_4和0.03 mol/L H_2SO_4组成.在室温下以–0.35 A·cm^{-2}的恒定电流密度电沉积300 s,电解液以700 r/min的速度搅拌.沉积后,用去离子水洗涤,真空(60 ℃)干燥得到$Cu_{0.75}Sn_{0.25}$.

1.2 催化剂的表征

使用场发射扫描电子显微镜(JSM–7800F)表征了样品的表面形貌,高分辨率透射电子显微镜(Talos F200X G2)进行结构表征.X射线衍射图是从衍射仪(Mini Flex Ⅱ)获得的.使用PHI5000 Versa Probe X射线光电子能谱仪表征元素化学状态.

1.3 电化学测试

以0.1 mol/L $KHCO_3$溶液作为电解液,加入0.05 mol/L KNO_3作为反应物进行电化学还原.在测试前先通入30 min CO_2(高纯99.999%)气体,排出电解液中杂质气体并使CO_2饱和.阳极和阴极室电解液体积各30 mL,在电解过程中,阴极室中的电解液以450 r/min的速度搅拌.在0 V vs. RHE到–0.8 V vs. RHE范围内获得线性扫描伏安图,扫描速率为10 mV·s^{-1}.在给定电位下进行25 min的计时电流测试,以评估尿素的产率和法拉第效率.

1.4 产物分析

采用二乙酰单肟法测定电化学过程后尿素的浓度,基于尿素在酸性条件下与二乙酰单肟反应生成有色化合物的原理.首先将100 mL磷酸、300 mL硫酸和100 mg氯化铁溶于600 mL去离子水中,配制成溶液A.在1 000 mL去离子水中溶解5.0 g二乙酰一肟和100 mg硫代氨基脲,配制成溶液B.将电解液稀释至1 mL后与2 mL溶液A和2 mL溶液B混合.然后将混合溶液在100 ℃下水浴加热20 min.冷却后用紫外–可见分光光度计收集400–600 nm范围内的吸光度曲线,记录其在525 nm处的吸光度.通过测定不同浓度的尿素溶液的相应吸光度,以浓度为横坐标,吸光度为纵坐标进行线性拟合,得到标准曲线方程(图1).由标准曲线方程可测得电解液中尿素的浓度.

1.5 性能计算

尿素的法拉第效率按以下方程进行计算:

$$FE(\text{urea})(\%)=\frac{16\times c(\text{urea})\times V\times F}{Q}\times 100\% \tag{1}$$

尿素的产率按以下方程进行计算:

$$R(\text{urea})(\mu\text{mol}\cdot h^{-1}\cdot cm^{-2})=\frac{c(\text{urea})\times V}{t\times S} \tag{2}$$

2　结果与分析

通过扫描电子显微镜(SEM)对电极材料进行形貌分析.图2a中显示$Cu_{0.75}Sn_{0.25}$催化剂的形貌主要为团

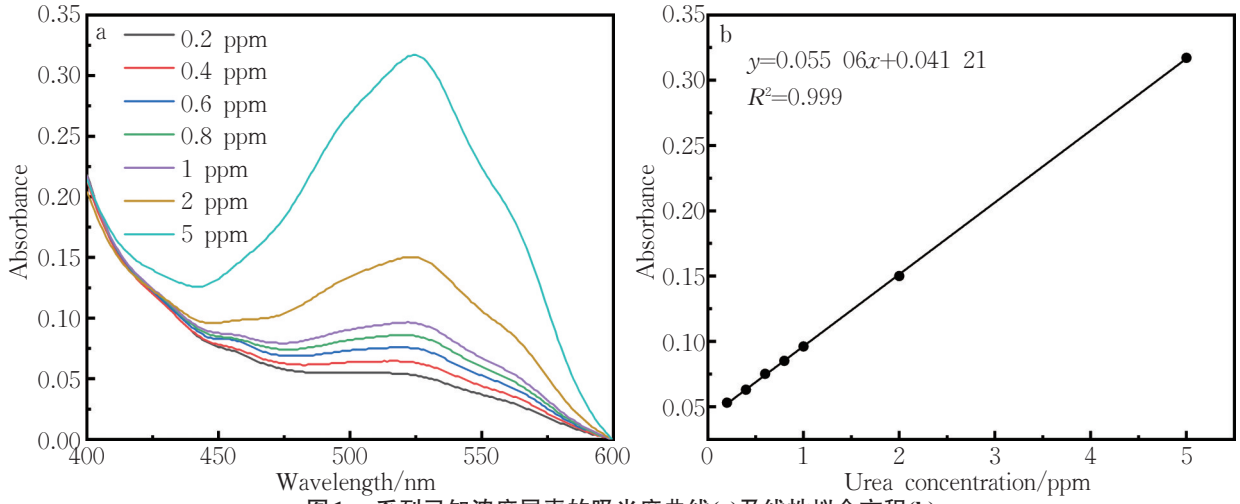


图1 一系列已知浓度尿素的吸光度曲线(a)及线性拟合方程(b)

Fig.1 Absorbance curves for a range of known concentrations of urea (a) and linear fitting equation (b)

簇状的不规则形状小颗粒.EDS元素分布(图2c–d)表明$Cu_{0.75}Sn_{0.25}$样品中含有Cu、Sn两种元素且均匀分布.其中Cu、Sn两种金属的原子比为0.75∶0.25(图2b).

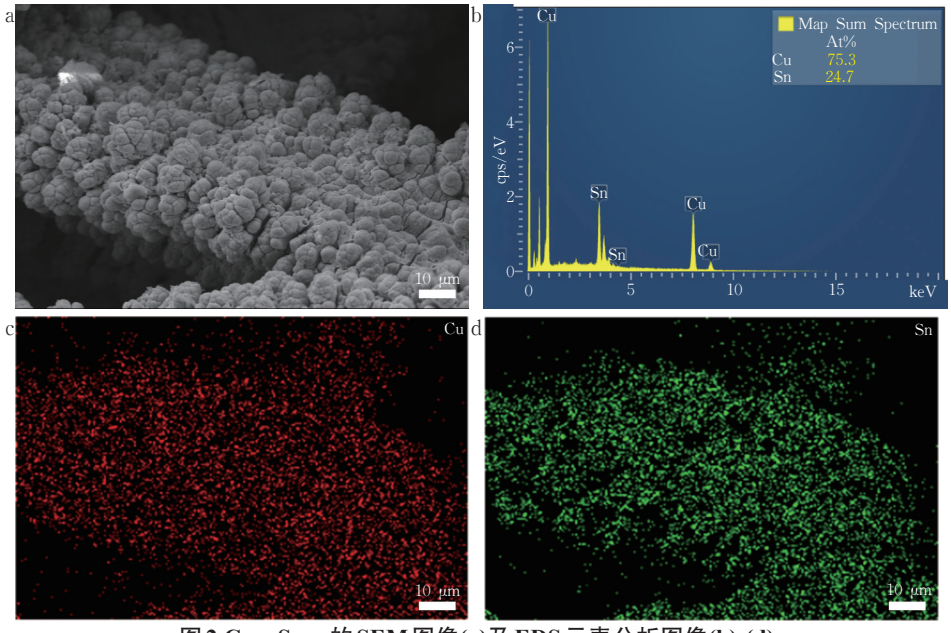


图2 $Cu_{0.75}Sn_{0.25}$的SEM图像(a)及EDS元素分析图像(b)-(d)

Fig.2 SEM images of $Cu_{0.75}Sn_{0.25}$ (a) and EDS elemental analysis images (b)-(d)

为了确定催化剂的结构,对Cu、$Cu_{0.75}Sn_{0.25}$催化剂进行了XRD表征,结果如图3所示.图谱中位于43.3°、50.4°和74.1°处的衍射峰分别对应了Cu的(111)、(200)和(220)晶面.未发现Sn类物质的明显衍射峰,表明Sn可能以非晶态形式存在,未形成具有长程有序结构的晶相.图4为$Cu_{0.75}Sn_{0.25}$的HRTEM图像,催化剂边缘模糊,未观察到完整晶格条纹,该特征与非晶态Sn的存在相关联.核心区域观测到清晰的晶格条纹,晶格条纹间距为0.210 nm,对应Cu(111)晶面,表明金属Cu的形成.为了确定催化剂表面的化学状态,对催化剂进行了XPS测试.其中Cu 2p谱图如图5a–b所示,结合能位于932.4和952.3 eV处的峰分别对应于Cu^0的Cu $2p_{3/2}$和Cu $2p_{1/2}$轨道,结合能位于934.7和954.9 eV处的峰分别对应于Cu^{2+}的Cu $2p_{3/2}$和Cu $2p_{1/2}$轨道.由于催化剂中Sn的引入,Cu^{2+}/Cu^0的强度比值从0.50显著上升至0.94,表明电子从Cu向Sn发生定向转移,形成缺电子态的Cu活性位点.这种电子重构增强了Cu表面对CO_2的化学吸附能力,通过d–p轨道杂化优化了Cu的电子结构,使其更有利于稳定关键中间体*CO.如图5c所示Sn 3d高分辨XPS

图谱中，结合能位于495.0和486.7 eV处的峰分别对应于Sn的氧化物的Sn $3d_{3/2}$和Sn $3d_{5/2}$轨道，证实了SnO_x的存在，结合HRTEM结果，可推断非晶态包覆层主要由SnO_x构成．非晶态SnO_x包覆层的无定形结构通过其丰富的表面缺陷和不饱和键提供了更多的活性位点，同时形成高比表面积的Cu/SnO_x界面，促进反应物的吸附与扩散．

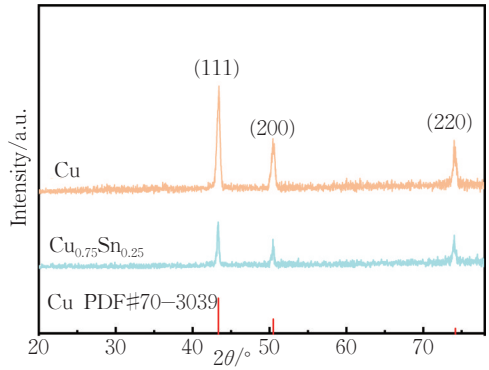


图3 XRD图像

Fig. 3 XRD image

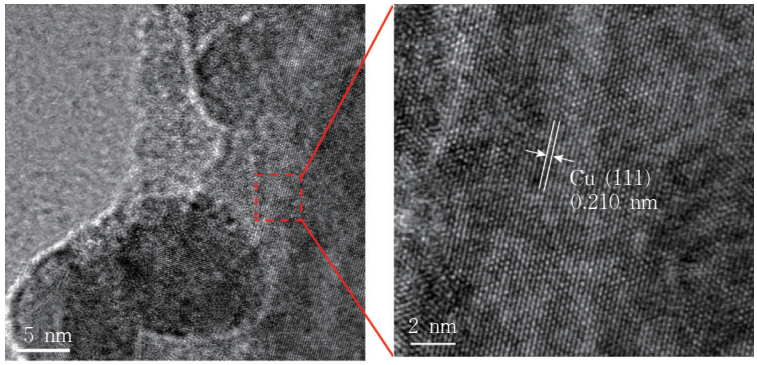


图4 $Cu_{0.75}Sn_{0.25}$的HRTEM图像

Fig.4 HRTEM image of $Cu_{0.75}Sn_{0.25}$

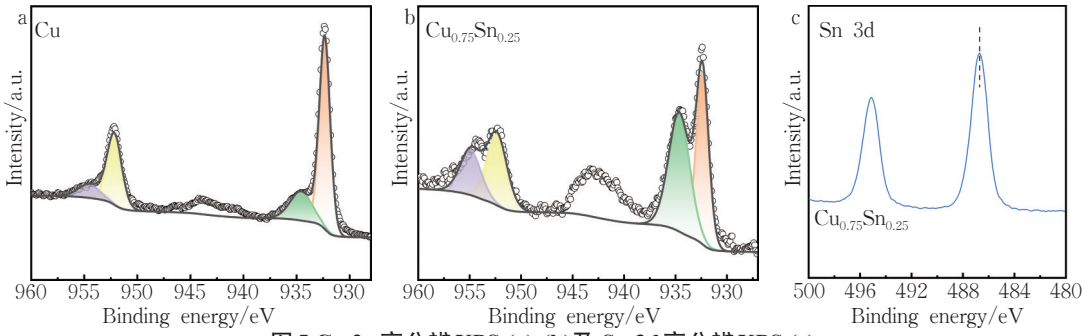


图5 Cu 2p高分辨XPS (a)-(b)及 Sn 3d高分辨XPS (c)

Fig. 5 Cu 2p high-resolution XPS (a)-(b) and Sn 3d high-resolution XPS (c)

在室温下，以CO_2和KNO_3分别作为C源和N源，在H型电解池中进行电化学C–N偶联合成尿素．首先对样品进行了LSV测试，从图6a中可以看出，当催化剂中含有SnO_x时，其电流密度明显高于Cu．这表明非晶态SnO_x的引入展现出独特的催化优势：其无定形结构提供了更多的活性位点，促进了反应物吸附[30]．

为了进一步评估催化剂合成尿素的性能，在不同电位下进行恒电位电解，用比色法分析和定量电解产物．图6b展示了不同催化剂在不同电位下尿素的FE．可以看出，随着施加电势的增加，尿素的FE也随之增加并达到最大值，而当电位进一步增加时，尿素的FE反而降低．这主要是由于可能存在竞争性的HER、CO_2RR和NO_3RR．值得注意的是，SnO_x的引入可显著改善尿素合成选择性，尿素的FE高于单金属Cu．$Cu_{0.75}Sn_{0.25}$在–0.4 V vs. RHE时展现出最高的尿素FE(49.59%)，相比于Cu(38.20%)有大幅提高，此外，如

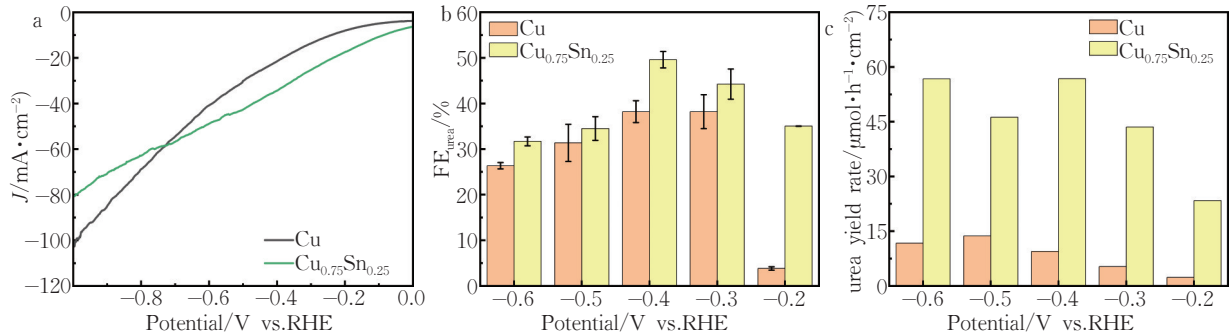


图6 LSV曲线(a)，尿素的FE(b)及尿素的产率(c)

Fig.6 LSV curve (a), FE of urea (b) and yield of urea (c)

图6c所示,$Cu_{0.75}Sn_{0.25}$催化剂上的尿素产率随着负电位的增加而增加,在−0.4 V vs. RHE时达到56.78 μmol·h^{-1}·cm^{-2},是单金属Cu(9.46 μmol·h^{-1}·cm^{-2})的5倍.这些结果表明,$Cu_{0.75}Sn_{0.25}$在以CO_2和NO_3^-为原料合成尿素反应中具有良好的应用前景.

3 结 论

本文系统探讨了铜基双金属催化剂在电催化C−N偶联合成尿素中的关键作用.通过SEM、XRD、HRTEM和XPS表征确认SnO_x以非晶态形式包覆Cu颗粒,形成高比表面积的活性界面.Cu与Sn的电子协同效应能够提高合成尿素性能.实验表明,在−0.4 V vs. RHE条件下,$Cu_{0.75}Sn_{0.25}$对尿素的FE提升至49.59%,尿素产率可达56.78 μmol·h^{-1}·cm^{-2}.这项研究创新性提出非晶/晶界协同催化机制,突破传统晶态催化剂活性位点限制,为催化剂的设计提供了新思路.然而本研究对于反应的具体过程以及反应的决速步骤等关键因素尚未明确.这严重限制了催化剂的进一步优化和反应的大规模应用.未来的研究需要深入探究C−N偶联机制,通过设计一系列具有不同结构和组成的催化剂,结合实验与理论计算,确定反应的关键步骤和影响因素.

参 考 文 献

[1] Bhatnagar A, Sillanpää M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(2): 493−504.

[2] Mohajeri P, Smith C M S, Chau H W, et al. ALLODUST augmented activated sludge single batch anaerobic reactor (AS−SBAnR) for high concentration nitrate removal from agricultural wastewater[J]. Science of The Total Environment, 2021, 752: 141905.

[3] Bayode A A, Ore O T, Nnamani E A, et al. Perovskite oxides: Syntheses and perspectives on their application for nitrate reduction[J]. ACS Omega, 2024, 9(18): 19 770−19 785.

[4] Kim H G, Kim S S, Kim S C, et al. Effects of Ca^{2+} on biological nitrogen removal in reverse osmosis concentrate and adsorption treatment[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 57: 216−225.

[5] Li E, Jin X, Lu S. Microbial communities in biological denitrification system using methanol as carbon source for treatment of reverse osmosis concentrate from coking wastewater[J]. Journal of Water Reuse and Desalination, 2017, 8(3): 360−371.

[6] Takht Ravanchi M, Sahebdelfar S. Catalytic conversions of CO_2 to help mitigate climate change: Recent process developments[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 145: 172−194.

[7] Wang Z, Xia T, Hu X. Metal oxide (Ag_2O, ZnO)−doped $MoSe_2$ monolayer as a highly sensitive gas sensor for greenhouse gases (CO_2, CH_4, N_2O, SF_6) detection[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(17): 20 994−21 004.

[8] Bukar A M, Asif M. Technology readiness level assessment of carbon capture and storage technologies[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 200: 114578.

[9] Li C, Zhu Q, Song C, et al. Electrocatalysts for urea synthesis from CO_2 and nitrogenous species: From CO_2 and N_2/NO_x reduction to urea synthesis[J]. ChemSusChem, 2024, 17(24): e202401333.

[10] Moniruzzaman M, Afrin S, Hossain S, et al. A comprehensive review of CO_2 hydrogenation into formate/formic acid catalyzed by whole cell bacteria[J]. Chemistry−An Asian Journal, 2024, 19(22): e202400468.

[11] Yuan J, Hu L, Huang J, et al. Photo/electrochemical urea synthesis via CO_2 coupling with nitrogenous small molecules: status and challenges for the development of mechanism and catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 339: 123146.

[12] Lou Y, Chen H, Wang L, et al. Mechanochemical urea synthesis using ammonia−water and carbon dioxide under mild conditions: An experimental and theoretical study[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, 13(1): 151−164.

[13] Qureshi S, Mumtaz M, Chong F K, et al. A review on sensing and catalytic activity of nano−catalyst for synthesis of one−step ammonia and urea: Challenges and perspectives[J]. Chemosphere, 2022, 291: 132806.

[14] Liu J, Guo X, Frauenheim T, et al. Urea electrosynthesis accelerated by theoretical simulations[J]. Advanced

Functional Materials, 2024, 34(14): 2313420.
[15] Zhao Q, Zhang Y, Cao D, et al. The prospects of urea manufacturing via electrochemical co-reduction of CO_2 and nitrates[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2024, 45: 101479.
[16] Chen K, Ma D, Zhang Y, et al. Urea electrosynthesis from nitrate and CO_2 on diatomic alloys[J]. Advanced Materials, 2024, 36(30): 2402160.
[17] Xu M, Wu 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(1): 6994.
[18] Liu S, Yin S, Wang Z, et al. AuCu nanofibers for electrosynthesis of urea from carbon dioxide and nitrite[J]. Cell Reports Physical Science, 2022, 3(5): 100869.
[19] Zhang X, Zhu X, Bo S, 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.
[20] Wang Y, Xia S, Zhang J, 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): 3 373—3 380.
[21] Guo P, Wang X, Wang Y, et al. Electroreduction of CO_2 and nitrate for urea synthesis on a low-coordinated copper catalyst[J]. Chemical Communications, 2024, 60(98): 14 649—14 652.
[22] Zhang H, Zhang Y, Li Y, et al. Cu nanowire-catalyzed electrochemical reduction of CO or CO_2[J]. Nanoscale, 2019, 11(25): 12 075—12 079.
[23] Wei M, Li S, Wang X, et al. A perspective on Cu-based electrocatalysts for nitrate reduction for ammonia synthesis[J]. Advanced Energy and Sustainability Research, 2024, 5(1): 2300173.
[24] Wei X, Liu S Q, Liu H, 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): 6 049—6 057.
[25] Zhang Z, Guo L, Du J, et al. Double metal synergistic synthetic urea: an electrocatalytic study[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(11): 5 278—5 287.
[26] Xu Y, Wang S, Wu Y, et al. Alloying effect modulated electronic structure of Mo-doped PdIn bimetallene nanoribbons for ambient electrosynthesis of urea[J]. Chemical Communications, 2025, 61(11): 2 317—2 320.
[27] Wang R, Liu Y, Kong Y, 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): 2 703—2 714.
[28] Zhang Y, Li Z, Qiang C, et al. Atomically dispersed Cu on In_2O_3 for relay electrocatalytic conversion of nitrate and CO_2 to urea[J]. ACS Nano, 2024, 18(36): 25 316—25 324.
[29] Shao J, Jing H, Wei P, et al. Electrochemical synthesis of ammonia from nitric oxide using a copper-tin alloy catalyst[J]. Nature Energy, 2023, 8(11): 1 273—1 283.
[30] Cao M, Li W, Li T, et al. Polymetallic amorphous materials: research progress in synthetic strategies and electrocatalytic applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(26): 15 541—15 557.

Copper—Tin Bimetallic for Electrocatalytic C—N Coupling for Urea Synthesis

Xu Meiqin, Liu Hui

(*Department of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin* 300350, *China*)

Abstract: Highly efficient electrocatalytic C—N coupling reaction for the synthesis of urea was achieved by synthesizing Cu-Tin bimetallic catalysts by electrochemical co-deposition. The electrochemically active sites were significantly increased by constructing the structure of amorphous SnO_x-coated Cu. Experiments showed that the strong electronic interaction between Cu and Sn effectively promoted the urea synthesis reaction. At a low overpotential of −0.4 V vs. RHE, $Cu_{0.75}Sn_{0.25}$ exhibited a urea Faradaic efficiency of 49.59% and achieved a urea yield of 56.78 $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot cm^{-2}$.

Keywords: electrocatalysis; C—N coupling; nitrate reduction; copper-based catalysts

[责任编辑：杨赋]