电催化二氧化碳还原合成二碳产物

张超, 鲁统部*

天津理工大学材料科学与工程学院, 新能源材料与低碳技术研究院, 天津 300384

* 联系人, E-mail: lutongbu@tjut.edu.cn

2020-03-30 收稿, 2020-05-12 修回, 2020-06-02 接受, 2020-06-16 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFA0700104)和国家自然科学基金重点项目(21931007)资助

摘要 电催化二氧化碳(CO_2)还原有望实现温室气体的回收, 还能合成一系列有经济价值的产物, 实现碳循环. 从已报道的法拉第效率和电流密度方面考虑, 最具经济前景的产物包括一碳产物(一氧化碳和甲酸)以及二碳产物(乙烯和乙醇)等. 不同于一碳产物, 二碳产物的生成涉及碳-碳偶联步骤, 其机理更为复杂, 因此对催化剂的设计提出了更高的要求. 本文综述了近年来电催化 CO_2 还原合成二碳产物的主要进展, 简要介绍了电催化 CO_2 还原的基本原理, 阐释了目前最为广泛接受的3种碳-碳偶联反应机理, 并按催化剂体系分类讨论了如何通过催化剂设计提高二碳产物的选择性. 在催化剂设计方面, 主要围绕Cu基催化剂展开讨论, 强调了其暴露晶面、尺寸、形貌、担载密度、表面原子氧化态, 与其他金属合金化和复合对产物选择性的影响. 经过设计优化的催化剂可以有效提高CO中间体的局域浓度, 或降低碳-碳偶联反应的活化能垒, 从而促进二碳、多碳产物的生成.

关键词 二氧化碳还原, 电催化, 二碳产物, 铜基催化剂, 碳-碳偶联

自工业革命发轫以来, 人类获取能量的方式主要为燃烧化石燃料(以煤、石油、天然气为代表), 由此产生的过量废气排放已经导致大气中二氧化碳(CO_2)含量上升至约410 ppm(parts per million, 2019年), 带来气候变化、海洋酸化等一系列潜在威胁. 遏制甚至逆转这一趋势的方案之一, 是发展先进的人工固碳(artificial carbon fixation)技术, 以捕捉大气中的 CO_2 , 实现碳中性^[1]. 目前提出的人工固碳技术包括热催化 CO_2 还原^[2]、电催化 CO_2 还原^[3]、光催化 CO_2 还原^[4]、生物杂化体固碳^[5]等. 从技术难度、成熟度、经济性角度考量, 热催化 CO_2 还原通常需要维持高温和高压; 光催化 CO_2 还原则通常需要光敏剂甚至电子牺牲剂, 体系组成较为复杂且效率较低; 生物杂化体固碳相关研究目前尚处早期, 且相关体系的长期稳定性仍是一大挑战; 与前面几种技术相比, 电催化 CO_2 还原可在相对温和的条

件下进行, 装置架构也相对简单, 因此受到科研界和工业界的广泛关注.

另一方面, 近年来不断发展的新型可再生能源(以太阳能、风能、潮汐能为代表)已在全球能源结构中占据越来越大的比重, 然而这些新能源产生的电能存在时间上的间歇性, 难以与电网的实时需求精确匹配, 因此需要开发出合适的储能技术与之配合, 以充分利用间歇性过剩的电能. 在这一方面, 电化学手段可以将电能转化并储存在化学键里, 以电解水反应和电催化 CO_2 还原反应为典型代表. 不同于电解水得到氢气、氧气、过氧化氢等几种简单产物^[6], 电催化 CO_2 还原可得到一系列有商业价值的产物, 如一氧化碳、甲酸、甲醇、甲烷等一碳化合物^[7~10], 以及乙烯、乙醇、乙二醇、丙烯、正丙醇等二碳、多碳化合物^[11~15]. 由于以上两方面原因, 开发高效的电催化 CO_2 还原技术近年来

引用格式: 张超, 鲁统部. 电催化二氧化碳还原合成二碳产物. 科学通报, 2020, 65: 3401-3417

Zhang C, Lu T B. Synthesis of C_2 products via electrocatalytic CO_2 reduction (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3401-3417, doi: 10.1360/TB-2020-0338

已成为一大研究热点。

1 电催化CO₂还原研究概况

1.1 电催化CO₂还原的难度

要实现高效电催化CO₂还原并非易事,其难度主要体现在以下几个方面。(1) CO₂自身化学惰性高。CO₂分子中的碳原子采用sp杂化的形式与两个氧原子键合, C=O双键键长116 pm, 整个分子中存在两个3中心4电子大 π 键。这一稳定结构赋予CO₂分子很高的化学惰性,其在催化位点上的吸附及后续的碳氧键断裂等过程都较为困难。(2) CO₂在水中的溶解度低。在室温、标准大气压条件下, CO₂分子在中性水中的溶解度仅约为0.034 mol L⁻¹, 且与碳酸、碳酸氢根、碳酸根等物种存在动态平衡(相关平衡常数见文献[16]), 这些物种均难以直接在电催化条件下被还原。此外, 在工作条件下, 由于阴极附近的质子被消耗, 阴极附近的pH会升高, 这将进一步导致CO₂有效浓度的下降。例如Handoko课题组^[17]计算了通有饱和CO₂的0.1 mol L⁻¹ KHCO₃电解质中氧化物衍生Cu电极附近的酸碱性, 发现在电流密度为31.2 mA cm⁻²条件下其pH约为10.8, 远高于体相电解质的pH 6.8。在此高pH条件下, 电极附近CO₂的浓度仅约为3.5 μ mol L⁻¹。(3) 存在多种还原产物。Jaramillo课题组^[18]仅在金属Cu催化体系中就同时检测出多达16种还原产物, 说明反应存在多种路径。各种路径之间相互竞争, 导致产物成分复杂, 对特定还原产物(尤其是复杂还原产物)的选择性往往不高。(4) 存在副反应。出于经济成本和环境友好程度方面的考虑, 水是最受青睐的电解质溶剂, 而且又是天然的质子源, 可以为CO₂还原提供质子。然而在水相中, 游离的质子能在阴极上发生还原, 生成H₂, 即发生析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER), 与CO₂还原产生竞争。尤其在比较高的负电位下, HER很可能占优势地位, 导致CO₂还原反应的效率和选择性降低。因此, CO₂还原多采用中性或碱性电解质, 以抑制竞争性的HER副反应。

1.2 衡量电催化性能的关键指标

目前, 大多数CO₂还原电催化剂采用金属原子(或离子)为活性中心, 利用CO₂分子的弱亲电性对其进行吸附, 随后被来自阴极的电子还原(此过程中常常伴随质子耦合), 诱导C=O双键打开, 进而形成C-H键或C-C键。

对于电催化CO₂还原的催化剂, 其性能优化需要考虑的因素主要包括以下几个方面: (1) 过电位(overpotential)与电流密度(current density)。过电位指的是反应的实际电位与热力学平衡电位的差值。在电解过程中这反映了电能向化学能转化的效率, 过电位越高意味着更多能量以热的形式损失掉。底物分子在电极附近的快速消耗以及在催化剂表面的活化过程都有可能产生相应的过电位。电流密度指的是催化剂单位表面积(而且是电化学表面积)上单位时间内通过的电量, 这反映了电化学转化的动力学速率。过电位与电流密度两者密切相关, 当电流密度升高, 底物分子在电极表面的消耗加快, 此时反应动力学变得更受限于扩散过程, 会导致过电位升高。(2) 法拉第效率(Faradaic efficiency), 即转移生成特定产物的电量与总转移电量之比, 这反映了对特定产物的选择性。所有产物法拉第效率之和在理想情况下应为100%, 但实际过程中可能因为电极和催化剂的腐蚀变性、测量误差等原因产生偏差。(3) 稳定性(stability)。由于催化剂密切参与电极表面的氧化还原反应, 在反应过程中其本身也可能经历一些原位的变化, 如氧化还原、溶解、毒化、表面重构等, 这些变化都有可能对导致催化剂稳定性降低。

1.3 现有CO₂还原电催化剂的分类归纳

鉴于CO₂还原电催化剂为主题的综述已有多篇, 本节对相关综述进行简单分类, 以便读者有选择地查询。按催化剂中活性成分不同, 有综述总结了基于贵金属(Au、Ag、Pd等)的催化剂^[19,20]和基于非贵金属(Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn等)的催化剂^[19,21~25]。按催化活性物种的尺寸和分散性不同, 有综述归纳了小分子催化剂^[26~28]、纳米催化剂^[22,29,30]和原子级催化剂^[30,31]。此外还有综述专题讨论基于氧化物的催化剂^[16]、基于二维材料的催化剂^[14]、基于碳材料的催化剂^[32]、适用于水相电解质体系的催化剂^[22]等。

相比之下, 以不同还原产物为脉络的相关综述数量较少^[33~35], 特别是针对二碳产物的领域。因此, 本文下一节重点讨论电催化CO₂还原生成二碳产物方面的最新进展, 包括目前广为接受的反应机理, 以及如何通过催化剂设计提高反应对二碳、多碳产物的选择性。

2 电催化CO₂还原合成二碳产物

电催化CO₂还原的相关研究最早可追溯到20世纪50年代, 研究人员发现其产物包括CO和甲酸^[36,37]。Hori

课题组^[38]在1985年首次对CO₂在不同金属电极上的还原产物进行了系统分析,发现在Cd、In、Sn、Pb电极表面主要生成甲酸根,在Ag、Au电极表面主要生成CO,而在Cu电极表面则得到了相当可观量的深度还原产物甲烷.他们还发现Cu电极表面的还原产物中存在二碳产物乙烯,其法拉第效率在40°C下可达20%^[39].随后进一步确认还可生成乙醇、正丙醇等二碳、三碳产物^[40,41]. Jaramillo课题组^[18]更是在金属Cu催化体系中同时检测出多达16种还原产物(电解质为0.1 mol L⁻¹ KHCO₃溶液,电压范围为-0.7~1.2 V(vs. RHE, 即可逆氢电极)),其中一碳产物4种、二碳产物7种、三碳产物5种.

CO₂经电催化还原得到不同产物,均涉及多个电子的转移过程.图S1中列举了一些常见的小分子还原产物,以及对应的标准还原电势和电子转移数^[3].诸多产物中,以一碳的CO和甲酸(或甲酸根)最为常见,因其只涉及两个电子转移,其他皆为深度还原产物.Hori课题组^[40,42-45]发现,这些深度还原产物均可在CO气体为反应原料的条件下得到,而若以其他一碳小分子为原料则不能得到.因此,目前普遍认为,在CO₂还原为二碳、多碳产物的过程中,CO是最关键的中间体.

与生成一碳产物过程相比,二碳及多碳产物的生成涉及碳-碳偶联步骤,这在动力学上是二级反应,不利于与HER副反应的竞争,因此法拉第效率更低.目前实验室阶段的催化剂,催化生成一碳产物的法拉第效率可达95%以上^[7,46-48],而二碳产物的法拉第效率则一般为60%左右^[49,50],三碳产物目前最高为21%^[51],一般在10%以下^[52].如果综合考虑高法拉第效率和高电流密度两方面要求,目前最具前景的目标产物是一氧化碳、甲酸和乙烯(图S2(a))^[53].此外,乙醇作为一种重要的溶剂、液态燃料和生产诸多化工产品的原料,也是电催化CO₂期望得到的一种二碳产物.草酸(及草酸盐)也是一种具有代表性的二碳产物,其典型的生成机理是CO₂得电子生成CO₂⁻阴离子自由基,进而发生二聚反应生成C₂O₄²⁻;可生成草酸(及草酸盐)的催化剂以分子催化剂(尤其是双核、多核分子催化剂)为代表^[54-56],也有一些金属氧化物、硫化物催化剂见于报道^[57,58].至于碳链更长的产物,尽管与现今基于化学燃料的基础设施兼容性更好,但若要通过电催化CO₂还原方式生产,通常需要比较高的过电位.此外,同类产物随着碳链增长,每单位转移电子对应的能量密度反而下降(图S2(b)).因此从能量经济性的角度考虑,电催化CO₂还原目前尚不适用于生产三碳及以上的产物.因此,下文

将重点介绍电催化还原CO₂合成乙烯、乙醇方面的报道.

2.1 电催化CO₂还原生成乙烯、乙醇的反应机理

目前电催化CO₂还原得到一碳产物已有众多报道,相关机理研究也相对清楚^[9,16,18,33,59-61].一碳产物中,CO是形成二碳、多碳产物的重要中间体,要形成碳碳键就需要两个CO分子(或其衍生的一碳中间体)在催化剂表面充分接近以便发生进一步碳-碳偶联反应.由此可见,生成二碳、多碳产物相较于一碳产物更具挑战性:一方面,碳-碳偶联反应通常具有比较高的活化能,且会与形成碳氢键、碳氧键的过程相互竞争;另一方面,生成CO中间体和生成二碳、多碳产物的起始电位并不相同.Yeo课题组^[62]考察了单晶Cu(100)、(110)、(111)表面CO₂还原的过程,发现生成乙烯的起始电位(分别为-0.7、-0.8、-0.9 V)普遍比生成CO的起始电位(分别为-0.3、-0.5、-0.6 V)更偏向负电位,两者的差别在300~400 mV左右,而且3种电极表面的反应都是在CO的电流密度达到平稳值之后才会有乙烯产生.

碳-碳偶联反应本身对催化剂与CO之间的亲和性提出了很苛刻的要求,因为在亲和性这一参数上存在一对矛盾的因素:一方面,催化剂表面需要对CO有足够强的吸附能力,以保证CO在表面有足够高的覆盖度,进一步发生偶联;然而另一方面,偶联反应的活化能垒也随表面对CO吸附能力的增强而升高.这对矛盾的因素大大限制了可选的催化剂范围,在诸多金属中,Cu表面与CO的亲和性适中,因此目前绝大多数可催化CO偶联的催化剂都是Cu基催化剂(图S3)^[4].幸运的是,Yeo课题组^[62]发现,即使在同一种Cu催化剂表面,随着CO覆盖度的提高,CO二聚反应的活化能垒会降低.他们分别考察了单晶Cu(100)、(110)、(111)表面在不同CO覆盖度下,CO二聚反应的反应能垒和吸收的能量(表1).以Cu(100)面为例,当CO覆盖度从0.28单层(monolayer)吸附提升到0.56单层吸附时,活化能垒从1.43 eV显著降低至1.09 eV,反应吸收的能量也降低了(0.87 eV → 0.71 eV);其他两个晶面的情况与之类似(但对应数值更高).他们将这种变化归因于高CO覆盖度下平均每个CO分子在表面的吸附能降低.同时,这些结果表明,CO二聚反应对晶面具有高度的敏感性,Cu(100)晶面上的活化能垒和吸能数值均是最低的.

关于CO向乙烯、乙醇的具体转化路径,随反应体

表 1 不同CO*覆盖度下, CO*二聚反应在Cu(100)、Cu(111)和Cu(110)晶面上的吸附能 ΔG_{ad} 、活化能 ΔE_a 和反应能 ΔE ^[62]**Table 1** Calculated adsorption energy ΔG_{ad} , energy barrier ΔE_a and reaction energy ΔE of CO* dimerization on different Cu facets^[62]

晶面	每分子CO*的吸附能 ΔG_{ad} (eV)	CO*覆盖度(单层吸附)	活化能 ΔE_a (eV)	反应能 ΔE (eV)
Cu(100)	-0.41	5/18 = 0.28	1.43	0.87
Cu(100)	-0.34	10/18 = 0.56	1.09	0.71
Cu(111)	-0.42	5/16 = 0.31	2.20	1.86
Cu(111)	-0.29	8/16 = 0.50	1.70	1.58
Cu(110)	-0.41	4/12 = 0.33	1.96	1.73
Cu(110)	-0.36	9/12 = 0.75	1.73	1.50

系和反应条件不同存在多种机理. 下文简要介绍3种最为广泛接受的机理.

2.1.1 CO二聚机理

2013年, Koper课题组^[60]通过理论计算, 推测出Cu(100)表面CO二聚体的吸附结构, 及其随后生成乙烯或乙醇的过程. 这一机理的特点在于, 可以在相对较低的电位下进行, 计算表明其起始电位为-0.4 V(vs. RHE). 吸附在Cu(100)表面的两个CO分子在电极极化作用下通过电子转移过程发生偶联, 形成二聚体 C_2O_2^- . 该二聚体在Cu(100)表面的吸附结构见图1(a), 其中一个C原子和一个O原子各与两个Cu原子结合, 负电荷主要分布在未与表面成键的CO基团上. 其后续还原过程如图1(b)所示. 首先, 指向表面以外的带有较多负电荷的O原子发生加氢, 形成 HOCCO 中间体, 其中碳碳键长为146 pm, 接近碳碳单键的数值. 该中间体进一步加氢脱

水形成 CCO , 此时碳碳键长为133 pm, 说明碳碳双键已经形成. 接下来三步加氢先后发生在 α -C原子、羰基O原子、 α -C原子上, 生成一种重要的中间体 CH_2CHO . 后续的加氢反应可能存在两种路径: (1) 若碳碳双键保留, 加氢发生在与O原子相连的C原子上, 生成乙烯发生脱附(图1(b)实线箭头); (2) 若碳碳双键打开, 生成 CH_3CHO 中间体, 进而经历两步加氢生成乙醇(图1(b)虚线箭头). 这一过程中重要中间体 HOCCO , 由同课题组^[63]在2017年通过原位红外光谱技术找到了其存在的证据. 对比Ar气氛和CO气氛下Cu电极(100)和(111)晶面上的原位红外吸收光谱, 发现仅在CO气氛下Cu(100)晶面上可以观察到 HOCCO 中间体的特征吸收带.

2015年, Norskov课题组^[64]通过密度泛函理论(DFT)计算模拟了CO在Cu(100)和(111)晶面上的二聚过程, 模拟条件中包括电解质中水分子的溶剂化效应.

图 1 (网络版彩色)以CO为底物在Cu(100)面上催化还原生成二碳产物的机理. (a) CO二聚体在Cu(100)面上的吸附结构; (b) CO二聚体经历后续还原过程生成乙烯、乙醇的反应路径^[60]

Figure 1 (Color online) Catalytic mechanism of C_2 product formation from CO on Cu(100) facet. (a) Adsorption configuration of dimerized CO on Cu(100) facet; (b) reaction pathways from CO dimerization to ethylene and ethanol^[60]

模拟结果表明, 在Cu(111)晶面上, CO二聚反应的能垒为0.68 eV, 在Cu(100)晶面上则为0.33 eV, 均显著低于真空条件下模拟的结果^[65], 由此说明溶剂化效应可以显著降低二聚反应的能垒. 此外, 与Cu(111)晶面相比, Cu(100)晶面上的能垒低了0.3~0.4 eV, 这反映在TOF上会有至少5个数量级的差别. 而且在热力学上, CO二聚反应在Cu(100)晶面上是放热的, 而在Cu(111)晶面上则是吸热的. 对于下一步的加氢过程, 在Cu(100)面上的能垒也比Cu(111)晶面低0.4 eV.

以上报道再一次印证了一个事实: CO二聚反应对催化剂表面结构具有极高的敏感性, Cu(100)晶面在热力学和动力学上均具有极其显著的优势.

2.1.2 CHO+CO偶联机理

Bell课题组^[66]计算了更负电位下(-1 V vs. RHE)的反应路径, 发现在该条件下碳-碳偶联过程可能存在不同的机理. 如图2所示, CO吸附在Cu(100)表面后, 更倾

向经历的路径并非前文的CO二聚过程, 而是先加氢还原形成*CHO中间体, 随后再与CO反应形成*COCHO, 至此碳碳键形成. 随后的加氢反应可能发生在 β -C原子上, 再经多个步骤最终生成乙烯(图2中Ethylene Path部分); 加氢也可能发生在 α -C原子上, 生成乙二醛, 可以进一步还原成乙醇(图2中Ethanol Path部分). 前一过程的活化能垒略低, 这就解释了为何实验上通常乙烯生成量高于乙醇数倍^[18]. 这一机理同时还可以解释其他5种二碳产物的生成, 即乙醛、乙二醇、乙醇醛、乙二醛和乙酸.

2.1.3 CH₂卡宾二聚机理

Janik课题组^[67]通过DFT计算认为, 在更负的电位下(约-1.15 V vs. RHE)生成乙烯可能经历一种“CH₂卡宾二聚”的反应路径. 如图3所示, 当CO吸附在Cu催化剂表面后, 后续的加氢可能发生在C原子上生成*CHO中间体(图3中水平粗箭头), 也可能发生在O原子上生

图2 (网络版彩色)较高电压下CO在Cu(100)面上催化还原生成二碳产物的机理(U = -1 V vs. RHE)^[66]

Figure 2 (Color online) Catalytic mechanism of C₂ product formation from CO on Cu(100) facet under higher potentials(U = -1 V vs. RHE)^[66]

图3 CO经过“CH₂卡宾二聚”路径生成乙烯的机理^[67]

Figure 3 Catalytic mechanism of ethylene formation via carbene dimerization from CO^[67]

成*COH中间体(图3中竖直粗箭头),进而再加氢脱水生成*C中间体,随后生成*CH₂卡宾中间体,发生偶联生成乙烯.这一机理中涉及的*C中间体,刚好可以解释更早Dewulf课题组^[68]的实验结果,他们在CO₂还原实验中通过X射线光电子能谱和Auger电子能谱原位观察Cu电极上的吸附物种,发现了石墨碳的信号.

2.2 通过Cu基催化剂的设计提高碳-碳偶联反应的选择性

在明确反应机理的基础上,就可以通过对催化剂的设计优化来提高对碳-碳偶联反应的选择性,具体可设计优化的因素包括催化剂的暴露晶面、尺寸、形貌、担载密度、表面原子氧化态,以及引入第二种元素形成合金、复合物等.下文将分别介绍这些因素对反应选择性的影响.

2.2.1 体相Cu催化剂

相关研究早期多采用单晶Cu电极,因其表面结构相对明确.前文在机理讨论部分曾提到过,碳-碳偶联反应对Cu催化剂的暴露晶面具有高度的敏感性.这一结论在文献报道中被反复印证.很多研究^[69,70]发现,在单晶Cu催化剂表面,乙烯更倾向于在Cu(100)面上生成,而在Cu(111)面上则更倾向于生成甲烷.Hori课题组^[69]在0.1 mol L⁻¹ KHCO₃溶液中系统考察了一系列单晶Cu的高指数面,包括Cu-[*n*(100)×(111)]、Cu-[*n*(100)×(110)]、Cu-[*n*(111)×(100)]、Cu-[*n*(111)×(111)]、Cu-[*n*

(110)×(100)].研究者发现在基于(100)台阶面(terrace surface)的Cu电极表面,乙烯均为主要产物.在(100)面上引入(111)或(110)台阶可以进一步促进乙烯的生成.在(711)面上,乙烯与甲烷的法拉第效率之比大约为10;而在(111)面上,这一比值仅为0.2. Soriaga课题组^[71]通过电化学扫描隧道显微镜技术(EC-STM)和差分电化学质谱(DEMS)等方法,对比了单晶Cu(100)表面和由多晶Cu重构得到的Cu(100)表面,发现两者都不能催化CO₂还原生成乙醇;然而当两种催化剂在0.1 mol L⁻¹ KOH溶液中经历了20个氧化还原循环后,后者表面会重构成(511)高指数面,这种表面则表现出催化CO₂还原生成乙醇的活性,法拉第效率达到31%,同时没有观察到甲烷或乙烯的生成.上述两项工作均表明,在Cu(100)面上引入(111)或(110)台阶形成高指数面,有利于促进碳-碳偶联反应.

2.2.2 Cu纳米催化剂

将Cu制备成纳米颗粒可以增大其比表面积,通过调节其尺寸、形貌、颗粒间距也可以在一定程度上调节电催化CO₂还原的产物选择性.

在尺寸效应方面,Cuenya课题组^[72]系统考察了尺寸在2~15 nm范围内的均匀Cu纳米颗粒,发现在小尺寸(< 5 nm)的Cu颗粒上,甲烷和乙烯的生成受到明显的抑制,主要产物为CO和H₂.研究者将这一结果归因于小尺寸颗粒上更高比例的低配位数位点. Merino-Garcia课题组^[73]考察了更大尺寸的Cu纳米颗粒,发现在尺寸

为40~60 nm的Cu纳米颗粒上,产物中乙烯与甲烷的法拉第效率之比最高,可达51.2。

至于形貌效应,前文提到在体相Cu催化剂相关研究中已经发现Cu(100)面在催化碳-碳偶联方面有优势,因此在设计Cu纳米催化剂时,暴露(100)面的Cu纳米立方体普遍受到关注^[74]。Nilsson课题组^[75]将没有明显形貌特征的多晶Cu纳米颗粒在含KCl的KHCO₃溶液中进行3次氧化还原循环处理,发现Cu纳米颗粒表面变平整,呈现出明显的类似立方体的形貌,即暴露出(100)面。研究者推测初始的多晶Cu纳米颗粒经历了Cu→CuCl→Cu₂O→Cu的过程,因为他们发现当溶液中不含KCl时,经过氧化还原循环处理后,多晶Cu纳米颗粒仍无明显形貌特征。研究者进一步比较了两者电催化CO₂还原的性能,发现Cu立方体生成乙烯的起始电位为-0.6 V,而在多晶Cu纳米颗粒上则为-0.75 V。更有趣的是,前者产物中几乎没有甲烷,而后者产物中甲烷是乙烯的近2倍。Buonsanti课题组^[76]对比了不同尺寸的Cu纳米球和Cu纳米立方体,结果发现:尽管在相同形貌下,颗粒尺寸越小活性越高,但大尺寸的Cu纳米立方体(边长44 nm)反而比小尺寸的Cu纳米球(直径27 nm)有更高的产乙烯性能。前者生成乙烯的法拉第效率为41%,是甲烷法拉第效率的2倍。

Cu纳米颗粒的负载密度也会显著影响产物的选择性。Yang课题组^[77]考察了Cu纳米催化剂在不同负载量下对电催化CO₂还原产物的选择性。研究者采用尺寸为6.7 nm的单分散Cu纳米颗粒,将其负载在碳纸上。通过扫描电子显微镜(SEM)照片观察到,最低负载量下Cu颗粒大多独立分散,将负载量提高至22.5倍后Cu颗粒则紧密排列。后续催化测试中,研究者发现随着负载量增加,二碳、三碳产物的法拉第效率均明显提高,而一碳产物的法拉第效率则降低,可见缩小Cu纳米颗粒的间距可以有效促进碳-碳偶联反应。同时,还发现在采用高载量Cu催化剂开始测试的最初的数分钟内,H₂是主要产物;随反应进行,乙烯法拉第效率上升,变成主要产物。对反应后的电极表面重新进行SEM观察,发现原本尺寸6.7 nm的Cu颗粒变成了更大尺寸(10~40 nm)的立方体,这一过程在电极表面原位发生,数分钟内即可完成(这一发现再次说明在电催化CO₂还原过程中,Cu纳米颗粒在电极表面是高度易变的,起初负载时的尺寸形貌未必是其稳定工作状态下的尺寸形貌,因此在进行Cu纳米颗粒形貌与催化性能相关性研究时须格外注意)。Strasser课题组^[78]也考察了Cu催化剂颗粒在不

同单位面积密度下对电催化CO₂还原的产物选择性,同样发现在随颗粒密度增加,乙烯相对于甲烷的法拉第效率提高。他们认为在高Cu颗粒密度下,初步还原得到的CO有更大概率被重新吸附到催化剂表面,进而发生碳-碳偶联得到二碳产物。

负载Cu纳米催化剂的载体也可能通过影响以上因素而影响反应的选择性。Cuenya课题组^[79]对比了Cu箔和碳纸两种载体,发现沉积在后者上的Cu纳米立方体稳定性更差,在反应过程中其尺寸会变小,表面会变粗糙,甚至形成多孔结构。因此,碳纸负载的Cu立方体在电催化CO₂还原中,更倾向于生成甲烷(法拉第效率最高50%左右),而乙烯的法拉第效率最高只有25%左右,低于Cu箔负载的Cu立方体(乙烯法拉第效率最高50%左右)。

2.2.3 氧化物衍生Cu催化剂

除了金属本身之外,各种金属氧化物也被负载在电极表面进行测试。由于阳极上施加的负电压,金属氧化物可能会被完全或部分地还原成金属态,因此这类催化剂被称为“氧化物衍生(oxide-derived)催化剂”^[16]。这类催化剂与前述体系的显著不同之处包括:氧化物在电极表面原位还原会导致形貌发生改变,以及一些残留亚稳态的氧化物可能改变活性位点的电子结构和环境。

Yeo课题组^[80]通过恒电流沉积的方式在Cu片上沉积了不同厚度的Cu₂O(0.2~8.8 μm),并与电抛光的Cu片进行对比。将上述样品作为电极进行电催化CO₂还原反应4200 s后,电抛光Cu片表面依然光滑平整,而沉积有Cu₂O的电极表面则很粗糙,有百纳米级甚至更大的Cu颗粒存在。对产物进行分析后发现,原始沉积有3.6 μm厚Cu₂O的电极对二碳产物的选择性最高,在-0.99 V(vs. RHE)条件下乙烯和乙醇的法拉第效率分别为34.3%和16.4%,甲烷则不到1%;相比之下,电抛光Cu片上乙烯的法拉第效率只有为13.8%,乙醇则检测不到。3.6 μm厚的Cu₂O在原位电还原后,形成尺寸在0.5~1 μm范围的Cu多面体颗粒。Cu颗粒上的台阶面和平台面促进了二碳产物的生成。

此外还有文献^[50,81~83]报道了类似结果,即Cu₂O衍生的催化剂对二碳产物表现出更高选择性。Goddard课题组^[84]通过量子力学计算揭示出,实际上表面的Cu⁺物种本身对CO₂还原反而起负面作用;但Cu⁺可以被部分地还原成Cu⁰,此时Cu⁺与Cu⁰之间的协同作用可以促进CO₂吸附活化和CO二聚两个关键步骤,这种促进作用同时体现在热力学和动力学两个方面。具体而

言,研究者比较了3种表面,即纯Cu(111)面、纯Cu₂O(111)面以及部分还原成Cu⁰的Cu₂O(111)面,计算了CO₂吸附活化和CO二聚两个步骤的活化能垒. CO₂吸附活化步骤的示意图如图4(a)所示,可见纯Cu₂O(111)面上的活化能垒最高(0.56 eV),而Cu⁺/Cu⁰交界面上活化能垒最低(0.27 eV),且反应是放热的. CO二聚步骤的示意图如图4(b)所示,同样是Cu⁺/Cu⁰交界面最优;值得注意的是,在此界面上CO+CO→OCCO过程的活化能垒和吸热程度甚至低于CO+H→CHO过程(图4(b)中灰绿色路径),由此可以说明Cu⁺和Cu⁰共存的界面可能提高二碳产物相对一碳产物的比例.

Chuang课题组^[85]系统考察了Cu的氧化态对电催化CO₂还原反应的影响. 通过调节施加在Cu电极上的电压调节Cu在0、+1、+2三种氧化态之间变化,并通过原位X射线吸收光谱技术加以指认. 当Cu处于+2氧化态时,电极表面会生成无活性的碳酸铜,抑制CO₂还原,因此主要产物为H₂;当Cu处于更低氧化态时,则能有效吸附CO₂进而还原成CO和乙烯.

对于Cu基催化剂来说,向其中引入S、N等元素也是调节Cu氧化态的有效手段. Yeo课题组^[86]曾报道Cu₂O衍生的Cu电极在用多硫化铵处理后电催化生成甲酸盐的性能大大提升,同时HER受到抑制. Yeo课题组^[87]在另一篇报道中,对比了CuS_x电极在脱硫前后的性能,同样发现含S的电极催化还原主产物为甲酸盐;进一步结合DFT计算结果,推断出S元素可能会抑制CO的生成,进而抑制以CO为反应中间体的烃类和醇类产物的生成. Perez-Ramirez课题组^[88]用铜硫化物原位还原的方法制备出S修饰的Cu催化剂,同样得到了甲酸盐为主产物的结果. Luo课题组^[89]在泡沫Ni上生长了CuS纳米片,其催化还原的主产物为甲烷,法拉第效率73%. 在合成二碳、多碳产物方面, Sargent课题组^[15]在2018年报道了一种核壳结构的纳米催化剂,由Cu₂S的核与金属Cu的壳组成;与裸露的Cu催化剂相比,这种核壳结构催化剂对醇类产物的选择性更高,醇/乙烯比提高了6倍,最优条件下乙醇的法拉第效率15%,正丙醇的法拉第效率也达到8%. 在氮化物方面, Luo课题组^[90]以Cu₃N纳米线为前驱体制备出一种具有高密度晶界的Cu纳米线,其催化还原产物中二碳产物的法拉第效率高达86%,其中乙醇、乙烷、乙烯的法拉第效率分别为8%、12%、66%.

2.2.4 Cu基双金属催化剂

将Cu与另一种金属复合形成双金属材料也是调节

图4 (网络版彩色)3种表面上特定反应过程的自由能变化. (a) CO₂吸附活化步骤; (b) CO二聚步骤(灰绿色路径代表CO + H → CHO过程^[84]. TS代表过渡态

Figure 4 (Color online) Energy diagrams on three catalytic surfaces. (a) CO₂ adsorption and activation; (b) CO dimerization (the grey green pathway represents CO + H → CHO)^[84]. TS stands for transition state

其催化活性和选择性的有效手段. 已见报道的体系包括Cu-Au、Cu-Pt、Cu-Zn、Cu-Ag等^[91-96]. 一般认为,向Cu基催化剂中引入另一种金属形成合金或双金属界面后,由于两者晶体学常数不一致会产生晶格应力(lattice strain). 这种应力会进一步影响催化剂表面的几何结构和电子结构^[97,98],例如表面原子间距改变、电子d带中心位置移动,进而引起表面原子对特定物种的吸附强度发生变化,催化剂的活性和选择性也随之发生改变.

Kenis课题组^[99]制备了一系列Cu-Pd双金属纳米催化剂,包括3种Cu/Pd原子比均为1:1但原子排列方式不同的纳米颗粒,将3种原子排列方式分别称为有序(ordered)、无序(disordered)和相分离(phase-separated),如图5(a)所示. 电催化CO₂还原性能测试结果表明,相分离CuPd颗粒对乙烯、乙醇两种二碳产物的法拉第效率远高于有序和无序的CuPd颗粒,而对甲烷法拉第效率则远低于前两种颗粒(图5(b)). 相分离CuPd颗粒中,相邻

图5 (网络版彩色)3种Cu-Pd双金属纳米颗粒的结构和催化性能对比。(a) 3种颗粒的原子排列方式示意图; (b) 3种颗粒对CO、甲烷、乙烯、乙醇的法拉第效率^[99]

Figure 5 (Color online) Comparison of the structures and catalytic performances of three types of Cu-Pd bimetallic nanoparticles. (a) Illustration of three different atomic arrangements; (b) Faradaic efficiencies for CO, methane, ethylene and ethanol on the three nanoparticles^[99]

排列的Cu原子会促进CO发生二聚反应; 而对于前两种Cu、Pd原子充分混合的颗粒, Cu原子吸附的CO可能会与相邻Pd原子吸附的氧原子结合生成CHO中间体, 进一步加氢还原成甲烷。

Cu基双金属纳米催化剂中Cu-In二元体系也是较常见的一类。Perez-Ramirez课题组^[100]分别以CuInO₂和Cu/In₂O₃两种前驱体, 经原位还原得到了相似的Cu-In异质结构, 其中包含一个富Cu的核和一个In(OH)₃壳。通过对比In(OH)₃壳溶解前后的催化性能, 发现In(OH)₃壳能够提高对CO的选择性。Zangari课题组^[101]以Cu(II)/In(III)盐为原料, 制备出枝状的Cu-In双金属催化剂, 发现通过调节Cu/In比可以调节产物中CO/H₂的比值。Han

课题组^[102]以含Cu/In的金属有机框架材料为前驱体, 经煅烧、电还原制备出Cu-In氧化物颗粒。研究者同样发现通过调节Cu/In比, 可以调节产物中CO/H₂的比值, CO的法拉第效率最高可达92.1%。类似的结果还见于Wang课题组^[103]和Zuttel课题组^[104]的报道。Tian课题组^[105]报道了用Sn:In₂O₃来稳定Cu₂O前驱体中Cu(I)物种的方法, 在电催化过程中会在电极表面原位形成高活性的CuInO₂纳米颗粒。

引入第二种金属不仅可以调节反应对一碳、二碳产物的选择性, 甚至还可以调节反应对不同二碳产物的选择性。Yeo课题组^[94]在用恒电流沉积法制备Cu氧化物电极时, 向其中引入了不同含量的Zn, 经原位还原

后得到了一系列Cu-Zn双金属电极. 进一步表征发现, Cu与Zn并未形成合金, 而是分两相并存. 在电催化CO₂还原性能测试中, 比较了纯Cu、纯Zn以及3种不同Cu/Zn比的双金属电极上乙醇与乙烯的法拉第效率之比. 结果表明, 纯Zn则不能生成乙烯或乙醇, 主产物为CO; 纯Cu电极上的比值为0.48; 而在Cu-Zn双金属电极上, 比值随Zn含量的增加而升高, 尤其是在代号为Cu₂Zn的双金属电极上达到最大值(比值为6). 研究者进而研究了相关机理, 发现CO的法拉第效率在纯Zn表面随电压升高而单调提高, 而在3种Cu-Zn双金属电极上, CO的法拉第效率在电压超过一定数值之后反而降低, 由此说明Cu、Zn两种金属并非各自独立起催化作用, 而是存在协同效应, 即Zn颗粒表面生成的CO可能迁移到Cu颗粒表面发生二聚反应生成二碳产物. 然而研究者并未解释为何引入Zn会提高乙醇相对于乙烯的选择性, 只是强调类似结果也在之前关于Cu-Au双金属体系中观察到^[91].

上文涉及的具有电催化CO₂还原生成二碳、多碳产物的Cu基催化剂及其性能汇总于表S1.

3 总结与展望

本文围绕电催化CO₂还原合成二碳产物这一主题展开讨论. 电催化CO₂还原反应受限于CO₂自身的化学惰性和在水相中的低溶解度, 以及多种反应路径和析氢副反应的竞争, 本身就具有相当的挑战性. 合成二碳产物则又需要一碳中间体发生碳-碳偶联反应, 因此比合成一碳产物更加困难. 二碳产物中, 从目前能达到的法拉第效率和电流密度以及产物本身的经济价值考虑, 乙烯和乙醇是最具有前景的目标产物. 因此, 本文主要归纳了与这两种产物相关的文献, 阐释了目前最为广泛接受的3种碳-碳偶联反应机理, 并按催化剂体系分类讨论如何通过催化剂设计提高对碳-碳偶联过程的选择性. 在催化剂设计方面, 主要围绕Cu基催化剂展开讨论, 强调了其暴露晶面、尺寸、形貌、担载密度、原子氧化态、与其他金属合金化和复合对产物选择性的影响^[106]. 从目前的报道结果来看, 暴露Cu(100)晶面的催化剂, 具有相对规则形貌和高担载密度的催化剂, 以及含有部分氧化态Cu原子的催化剂均可以有效提高CO中间体的局域浓度或降低碳-碳偶联反应的活化能垒, 从而促进二碳、多碳产物的生成. 总览这一领域已经取得的令人鼓舞的成果, 本文展望以下几个方面的深入研究, 将有助于进一步提高相关反应体系合成二

碳、多碳产物的性能.

3.1 采用原位表征技术研究反应机理

鉴于电催化CO₂还原反应丰富的产物和复杂的反应路径, 以及催化剂在反应过程中可能发生结构变化这一事实, 相关反应机理研究越来越注重采用原位(*in situ*及*operando*)表征技术去探究底物分子、中间体与催化位点之间的相互作用, 以帮助建立更清晰的“结构-性能”相互关系. 例如文献^[60]中就是通过原位傅里叶变换红外光谱确认了重要中间体, 即CO二聚产物*HOCCO的存在; 文献^[68]则是通过原位X射线光电子能谱和Auger电子能谱在电极表面观察到石墨碳的信号, 并以此印证了反应过程中存在*C原子中间体这一推测. 类似的原位表征技术还包括原位X射线吸收谱、原位荧光光谱、原位拉曼光谱等.

3.2 电解质与电极优化

电催化CO₂还原技术的核心固然在于催化剂, 但同时还有一些因素可能影响其最终性能, 包括电解质的化学成分和电极的结构设计. 电解质的组成同样可以改变产物选择性, 例如Hori课题组^[107]考察了向电解质中引入锂、钠、钾、铷、铯5种碱金属阳离子产生的影响, 发现随着离子半径的增大, 甲烷与副产物H₂的法拉第效率降低, 而CO、乙烯和乙醇的法拉第效率提高. 研究者认为这与不同碱金属阳离子的水合能力及与电极的亲合性有关. 离子液体作为一种新型溶剂, 也可以用作电催化CO₂还原的电解质组分. 在这一方面, 离子液体除了其低蒸气压、低毒性、高导电性等优势之外, 还可能起到助催化剂的作用. 具体而言, 某些离子液体的特殊结构可能有助于CO₂的溶解、吸附, 或稳定反应中间体, 从而降低反应的活化能垒^[108]. 例如, Rosenthal课题组^[109]发现1,3-二烷基咪唑阳离子在与特定阳极材料配合时可以促进生成CO. Han课题组^[110]制备出一种Cu(I)/碳掺杂氮化硼的复合催化剂, 并在水相电解质中加入了LiI和一种离子液体[Emim]BF₄(四氟硼酸1-乙基-3-甲基咪唑正离子), 结果发现该体系可以在13.9 mA cm⁻²的电流密度下以80.3%的法拉第效率合成乙酸, 研究者认为[Emim]BF₄在反应过程中起到了稳定自由基中间体(如CO₂^{•-})的作用.

另一方面, 合理的电极的设计同样能够提升催化性能. Sargent课题组^[111]将Cu催化剂直接沉积在碳基材料的气体扩散层上, 以保证CO₂只需扩散很短的距离即

可到达催化剂表面, 以免转化为惰性的 HCO_3^- 离子, 同时又采用了浓度为 10 mol L^{-1} 的KOH溶液作为电解质. 研究者发现, 这种设计之下, 生成CO与乙烯的起始电压之差仅为 25 mV , 远低于之前大多数报道中的 $300\sim 400 \text{ mV}$ ^[56]. 他们认为, Cu催化剂与气体扩散层直接接触的设计和强碱性的电解质有助于将 CO_2 底物分子局限在一个很窄(约 120 nm)的扩散层内, 有效提高了 CO_2 的局域浓度, 进而促进了中间体CO二聚生成乙烯, 在 -0.55 V (vs. RHE)条件下乙烯的法拉第效率即可达到70%.

3.3 新型催化剂设计开发

催化剂设计方面, 鉴于二碳、多碳产物的生成与CO中间体在Cu催化剂表面的覆盖度密切相关, 而可高选择性还原 CO_2 生成CO的催化剂已不鲜见^[46~48], 可以考虑将两者复合以实现 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{C}_2$ 的串联催化(tandem catalysis)^[112]. 另外, 单原子催化剂(single-atomic catalysts)是催化领域新兴的一大研究热点^[30,31,113,114], 其高度分散的单原子活性中心可以保证高原子利用率. 单原子Cu催化剂在电催化 CO_2 还原方面的性能也已见报道. 例如He课题组^[115]将单原子Cu担载在碳纤维上, 所得的膜材料可以直接用作电催化 CO_2 还原的阳极, 其产物中CO的法拉第效率约为56%, 甲醇约44%. Zheng课题组^[116]在介孔 CeO_2 纳米棒上担载了单原子Cu, 可将 CO_2 转化为深度还原产物甲烷, 其法拉第效率达58%. 上述CO、甲醇、甲烷均为一碳产物, 但目前尚少见可合成二碳、多碳产物的相关体系. 究其原因, 可能在于单原子活性中心之间距离较远, 难以有效促进碳-碳偶联反应. 若能在保证Cu活性中心原子级分散的前提下提高其表面密度, 或有望得到二碳、多碳产物.

此外, 可促进碳-碳偶联的催化剂并不仅仅局限于Cu基材料. 对于非Cu金属元素, 有可能通过形成合金、化合物等手段将其对CO的结合能调至合适的范围. Pd-Au、Ni-Ga、Ni-Al等非Cu基双金属催化剂已经表现出电催化 CO_2 还原生成二碳、多碳产物的性能, 但相应的法拉第效率尚不高($<5\%$)^[117~119]. 硫化物方面, Lewis课题组^[120]考察了商用 MoS_2 单晶和溅射沉积在硅片上的 MoS_2 薄膜在电催化 CO_2 还原方面的性能, 还原产物中除了占主体的副反应产物 H_2 之外, 还检测到了正丙醇(法拉第效率最高3.5%左右)以及乙二醇、叔丁醇等二碳、多碳产物(法拉第效率均 $<1\%$).

除金属基催化剂之外, 还有一些不含金属的碳基

材料也表现出优异的性能. Ajayan课题组^[121]发现, 尽管石墨烯量子点(graphene quantum dots)本身在电催化 CO_2 还原中主产物为CO和甲酸根, 氮掺杂的石墨烯量子点却可以得到乙烯、乙醇、乙酸根、正丙醇等多种二碳、多碳产物, 综合法拉第效率最高可达55%左右. Quan课题组^[122]制备了氮掺杂的纳米金刚石/硅纳米棒阵列, 得益于这种材料对HER的高过电位, 该催化阵列可高选择性地将 CO_2 转化为乙酸根, 法拉第效率最高达92%左右. 通过对电极表面进行原位红外光谱表征, 发现了OOC-COO的振动峰, 说明这一物种是碳-碳偶联的关键中间体; 以草酸盐为底物进行还原测试, 同样观察到了乙酸根的生成. 他们在进一步结合Tafel斜率等信息之后, 推断其机理如下: CO_2 首先得电子, 还原生成 CO_2^- ; CO_2^- 随后发生二聚生成OOC-COO, 再进一步被还原生成乙酸根. 在Ajayan课题组^[123]的另一个工作中, 采用了化学气相沉积法在硅片表面沉积了硼/氮共掺杂的纳米金刚石薄膜, 可高选择性地将 CO_2 转化为乙醇, 法拉第效率最高达93.2%. 通过对比实验发现, 仅掺杂硼的纳米金刚石电极上主产物为甲醛, 由此说明氮掺杂对二碳产物的生成起关键作用; 而仅掺杂氮的体系则得到主产物乙酸而非乙醇, 说明氮与硼之间存在协同作用; 若将氮掺杂的纳米金刚石换成氮掺杂的石墨碳材料, 则主产物为CO和甲酸, 由此说明金刚石材料本身也起到决定性作用. DFT计算表明, 在该电极表面*CO中间体二聚生成*COCO非常有利于体系能量降低(自由能变化为 -3.32 eV), 由此说明碳基材料在促进碳-碳偶联反应方面具有一些独特的优势. 此外, 与金属、金属氧化物催化剂相比, 碳基材料对极端条件(如强酸性电解质)的容忍度更好, 表现出更高的稳定性, 这也是碳基材料近来备受瞩目的原因之一.

此外, 在传统的分子催化剂领域近年来也出现了许多新的机会. 分子催化剂本身的优势主要体现在其结构明确且相对易于通过有机合成手段进行修饰, 这有助于深入理解催化剂的构效关系^[124~126]. 然而传统的分子催化剂也有明显的劣势, 主要体现在: (1) 某些分子催化剂在特定的电解质中溶解度有限; (2) 电催化过程中只有在电极附近的(即扩散层内的)少数催化剂分子能够参与催化过程, 催化剂利用率低; (3) 催化剂回收再利用相对困难. 解决这一问题的有效思路之一是对分子催化剂进行异相固载(heterogeneous immobilization), 即通过特定的相互作用(如共价键、静电力、 π - π 相互作用等)将催化剂分子固定在特定的载体

上作为电极材料^[26,27,127]。通过异相固载可以有效解决上述不足,然而在还原产物方面,仍以CO、甲酸等典型一碳产物为主,其原因很可能与前述单原子催化剂类似,即难以有效促进碳-碳偶联反应。尽管如此,Wang课题组^[128]开发出一种Cu-卟啉配合物,并将其固载在多孔碳纳米颗粒上,所得的异相分子催化剂在 $-0.976\text{ V (vs. RHE)}$ 条件下生成产物主要为甲烷(法拉第效率27%)、乙烯(法拉第效率17%)和CO(法拉第效率10%)。Wang课题组^[129]还曾开发出一种含Cu的金属

有机框架材料HKUST-1,其中含有相邻的Cu原子对结构,但该材料本身在电催化CO₂还原性能测试中主产物为H₂,而乙烯的法拉第效率不到5%。2018年,Sargent课题组^[130]对HKUST-1材料进行了250°C的热处理,使Cu原子对转化为具有不饱和位点的Cu团簇,此时该材料生成乙烯的法拉第效率则提升至45%。以上这些报道表明,对于电催化CO₂还原合成二碳、多碳产物的催化剂,在Cu基纳米材料之外,还有极其广阔的空间有待探索。

参考文献

- 1 Sanz-Pérez E S, Murdock C R, Didas S A, et al. Direct capture of CO₂ from ambient air. *Chem Rev*, 2016, 116: 11840–11876
- 2 Simakov D S A. Renewable Synthetic Fuels and Chemicals from Carbon Dioxide. Berlin: Springer, 2017. 1–25
- 3 Chen C, Khosrowabadi Kotyk J F, Sheehan S W. Progress toward commercial application of electrochemical carbon dioxide reduction. *Chem*, 2018, 4: 2571–2586
- 4 White J L, Baruch M F, Pander III J E, et al. Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: Photocatalysts and photoelectrodes. *Chem Rev*, 2015, 115: 12888–12935
- 5 Gai P, Yu W, Zhao H, et al. Solar-powered organic semiconductor-bacteria biohybrids for CO₂ reduction into acetic acid. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 7224–7229
- 6 Hunter B M, Gray H B, Müller A M. Earth-abundant heterogeneous water oxidation catalysts. *Chem Rev*, 2016, 116: 14120–14136
- 7 Liu M, Pang Y, Zhang B, et al. Enhanced electrocatalytic CO₂ reduction via field-induced reagent concentration. *Nature*, 2016, 537: 382–386
- 8 Dufek E J, Lister T E, Stone S G, et al. Operation of a pressurized system for continuous reduction of CO₂. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: F514–F517
- 9 Kortlever R, Shen J, Schouten K J P, et al. Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 4073–4082
- 10 Jin H, Guo C, Liu X, et al. Emerging two-dimensional nanomaterials for electrocatalysis. *Chem Rev*, 2018, 118: 6337–6408
- 11 Gao S, Lin Y, Jiao X, et al. Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel. *Nature*, 2016, 529: 68–71
- 12 Chu S, Cui Y, Liu N. The path towards sustainable energy. *Nat Mater*, 2017, 16: 16–22
- 13 Genovese C, Schuster M E, Gibson E K, et al. Operando spectroscopy study of the carbon dioxide electro-reduction by iron species on nitrogen-doped carbon. *Nat Commun*, 2018, 9: 935
- 14 Sun Z, Ma T, Tao H, et al. Fundamentals and challenges of electrochemical CO₂ reduction using two-dimensional materials. *Chem*, 2017, 3: 560–587
- 15 Zhuang T T, Liang Z Q, Seifitokaldani A, et al. Steering post-C–C coupling selectivity enables high efficiency electroreduction of carbon dioxide to multi-carbon alcohols. *Nat Catal*, 2018, 1: 421–428
- 16 Pander III J E, Ren D, Huang Y, et al. Understanding the heterogeneous electrocatalytic reduction of carbon dioxide on oxide-derived catalysts. *ChemElectroChem*, 2018, 5: 219–237
- 17 Handoko A D, Ong C W, Huang Y, et al. Mechanistic insights into the selective electroreduction of carbon dioxide to ethylene on Cu₂O-derived copper catalysts. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 20058–20067
- 18 Kuhl K P, Cave E R, Abram D N, et al. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7050–7059
- 19 Nguyen D L T, Kim Y, Hwang Y J, et al. Progress in development of electrocatalyst for CO₂ conversion to selective CO production. *Carbon Energy*, 2020, 2: 72–98
- 20 Zhou Y, Han N, Li Y G. Recent progress on Pd-based nanomaterials for electrochemical CO₂ reduction (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2020, 36: 2001041 [周远, 韩娜, 李彦光. 钯基纳米材料电化学还原二氧化碳研究进展. 物理化学学报, 2020, 36: 2001041]
- 21 Wang Y, Liu J, Wang Y, et al. Tuning of CO₂ reduction selectivity on metal electrocatalysts. *Small*, 2017, 13: 1701809
- 22 Gu Z, Shen H, Shang L, et al. Nanostructured copper-based electrocatalysts for CO₂ reduction. *Small Methods*, 2018, 2: 1800121
- 23 Nitopi S, Bertheussen E, Scott S B, et al. Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte. *Chem Rev*, 2019, 119: 7610–7672

- 24 Zheng Y, Vasileff A, Zhou X, et al. Understanding the roadmap for electrochemical reduction of CO₂ to multi-carbon oxygenates and hydrocarbons on copper-based catalysts. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 7646–7659
- 25 Zhao S, Li S, Guo T, et al. Advances in Sn-based catalysts for electrochemical CO₂ reduction. *Nano-Micro Lett*, 2019, 11: 62
- 26 Sun L, Reddu V, Fisher A C, et al. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide: Opportunities with heterogeneous molecular catalysts. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 374–403
- 27 Nam D H, De Luna P, Rosas-Hernández A, et al. Molecular enhancement of heterogeneous CO₂ reduction. *Nat Mater*, 2020, 19: 266–276
- 28 Wang J W, Liu W J, Zhong D C, et al. Nickel complexes as molecular catalysts for water splitting and CO₂ reduction. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 237–261
- 29 Yin Z, Palmore G T R, Sun S. Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by metal nanocatalysts. *Trends Chem*, 2019, 1: 739–750
- 30 Li Z, Ji S, Liu Y, et al. Well-defined materials for heterogeneous catalysis: From nanoparticles to isolated single-atom sites. *Chem Rev*, 2020, 120: 623–682
- 31 Pan Y, Zhang C, Liu Z, et al. Structural regulation with atomic-level precision: From single-atomic site to diatomic and atomic interface catalysis. *Matter*, 2020, 2: 78–110
- 32 Wu J, Sharifi T, Gao Y, et al. Emerging carbon-based heterogeneous catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide into value-added chemicals. *Adv Mater*, 2018, 31: 1804257
- 33 Fan Q, Zhang M, Jia M, et al. Electrochemical CO₂ reduction to C²⁺ species: Heterogeneous electrocatalysts, reaction pathways, and optimization strategies. *Mater Today Energy*, 2018, 10: 280–301
- 34 Gao D, Arán-Ais R M, Jeon H S, et al. Rational catalyst and electrolyte design for CO₂ electroreduction towards multicarbon products. *Nat Catal*, 2019, 2: 198–210
- 35 Yang Y, Zhang Y, Hu J S, et al. Progress in the mechanisms and materials for CO₂ electroreduction toward C₂₊ products (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2020, 36: 1906085 [杨艳, 张云, 胡劲松, 等. 电催化CO₂还原合成C₂₊产物的机理和材料研究进展. 物理化学学报, 2020, 36: 1906085]
- 36 Teeter T E, Van Rysselberghe P. Reduction of carbon dioxide on mercury cathodes. *J Chem Phys*, 1954, 22: 759–760
- 37 Paik W, Andersen T N, Eyring H. Kinetic studies of the electrolytic reduction of carbon dioxide on the mercury electrode. *Electrochim Acta*, 1969, 14: 1217–1232
- 38 Hori Y, Kikuchi K, Suzuki S. Production of Co and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chem Lett*, 1985, 14: 1695–1698
- 39 Hori Y, Kikuchi K, Murata A, et al. Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chem Lett*, 1986, 15: 897–898
- 40 Hori Y, Murata A, Takahashi R, et al. Electroreduction of carbon monoxide to methane and ethylene at a copper electrode in aqueous solutions at ambient temperature and pressure. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 5022–5023
- 41 Hori Y, Murata A, Takahashi R. Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1989, 85: 2309–2326
- 42 Hori Y. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. *Mod Aspects Electrochem*, 2008, 42: 89–189
- 43 Schouten K J P, Kwon Y, van der Ham C J M, et al. A new mechanism for the selectivity to C₁ and C₂ species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes. *Chem Sci*, 2011, 2: 1902–1909
- 44 Hori Y, Takahashi R, Yoshinami Y, et al. Electrochemical reduction of CO at a copper electrode. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 7075–7081
- 45 Gattrell M, Gupta N, Co A. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *J Electroanal Chem*, 2006, 594: 1–19
- 46 Yang F, Song P, Liu X, et al. Highly efficient CO₂ electroreduction on ZnN₄-based single-atom catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 12303–12307
- 47 Zheng T, Jiang K, Ta N, et al. Large-scale and highly selective CO₂ electrocatalytic reduction on nickel single-atom catalyst. *Joule*, 2019, 3: 265–278
- 48 Gu J, Hsu C S, Bai L, et al. Atomically dispersed Fe³⁺ sites catalyze efficient CO₂ electroreduction to CO. *Science*, 2019, 364: 1091–1094
- 49 Ma S, Sadakiyo M, Luo R, et al. One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO₂ in an alkaline electrolyzer. *J Power Sources*, 2016, 301: 219–228
- 50 Mistry H, Varela A S, Bonifacio C S, et al. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nat Commun*, 2016, 7: 12123
- 51 Zhuang T T, Pang Y, Liang Z Q, et al. Copper nanocavities confine intermediates for efficient electrosynthesis of C₃ alcohol fuels from carbon monoxide. *Nat Catal*, 2018, 1: 946–951
- 52 Greenblatt J B, Miller D J, Ager J W, et al. The technical and energetic challenges of separating (photo)electrochemical carbon dioxide reduction products. *Joule*, 2018, 2: 381–420
- 53 Bushuyev O S, Luna P D, Dinh C T, et al. What should we make with CO₂ and how can we make it? *Joule*, 2018, 2: 825–832
- 54 Angamuthu R, Byers P, Lutz M, et al. Electrocatalytic CO₂ conversion to oxalate by a copper complex. *Science*, 2010, 327: 313–315

- 55 Horn B, Limberg C, Herwig C, et al. Nickel(I)-mediated transformations of carbon dioxide in closed synthetic cycles: Reductive cleavage and coupling of CO₂ generating NiICO, NiHCO₃ and NiH₂C₂O₄NiII entities. *Chem Commun*, 2013, 49: 10923–10925
- 56 Pokharel U R, Fronczek F R, Maverick A W. Reduction of carbon dioxide to oxalate by a binuclear copper complex. *Nat Commun*, 2014, 5: 5883
- 57 Cheng Y, Hou P, Pan H, et al. Selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to oxalate by lead tin oxides with low overpotential. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 272: 118954
- 58 Kushi Y, Nagao H, Nishioka T, et al. Remarkable decrease in overpotential of oxalate formation in electrochemical CO₂ reduction by a metal-sulfide cluster. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, 12: 1223–1224
- 59 Vasileff A, Xu C, Ge L, et al. Bronze alloys with tin surface sites for selective electrochemical reduction of CO₂. *Chem Commun*, 2018, 54: 13965–13968
- 60 Calle-Vallejo F, Koper M T M. Theoretical considerations on the electroreduction of CO to C₂ species on Cu(100) electrodes. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 7282–7285
- 61 Kas R, Kortlever R, Yılmaz H, et al. Manipulating the hydrocarbon selectivity of copper nanoparticles in CO₂ electroreduction by process conditions. *ChemElectroChem*, 2015, 2: 354–358
- 62 Huang Y, Handoko A D, Hirunsit P, et al. Electrochemical reduction of CO₂ using copper single-crystal surfaces: Effects of CO* coverage on the selective formation of ethylene. *ACS Catal*, 2017, 7: 1749–1756
- 63 Pérez-Gallent E, Figueiredo M C, Calle-Vallejo F, et al. Spectroscopic observation of a hydrogenated CO dimer intermediate during CO reduction on Cu(100) electrodes. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3621–3624
- 64 Montoya J H, Shi C, Chan K, et al. Theoretical insights into a CO dimerization mechanism in CO₂ electroreduction. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 2032–2037
- 65 Montoya J H, Peterson A A, Nørskov J K. Insights into C–C coupling in CO₂ electroreduction on copper electrodes. *ChemCatChem*, 2013, 5: 737–742
- 66 Garza A J, Bell A T, Head-Gordon M. Mechanism of CO₂ reduction at copper surfaces: Pathways to C₂ products. *ACS Catal*, 2018, 8: 1490–1499
- 67 Nie X, Esopi M R, Janik M J, et al. Selectivity of CO₂ reduction on copper electrodes: The role of the kinetics of elementary steps. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2459–2462
- 68 DeWulf D W. Electrochemical and surface studies of carbon dioxide reduction to methane and ethylene at copper electrodes in aqueous solutions. *J Electrochem Soc*, 1989, 136: 1686–1691
- 69 Hori Y, Takahashi I, Koga O, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes. *J Mol Catal A-Chem*, 2003, 199: 39–47
- 70 Schouten K J P, Qin Z, Pérez Gallent E, et al. Two pathways for the formation of ethylene in CO reduction on single-crystal copper electrodes. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9864–9867
- 71 Kim Y G, Javier A, Baricuatro J H, et al. Regulating the product distribution of CO reduction by the atomic-level structural modification of the Cu electrode surface. *Electrocatalysis*, 2016, 7: 391–399
- 72 Reske R, Mistry H, Behafarid F, et al. Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO₂ on Cu nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6978–6986
- 73 Merino-Garcia I, Albo J, Irabien A. Tailoring gas-phase CO₂ electroreduction selectivity to hydrocarbons at Cu nanoparticles. *Nanotechnology*, 2018, 29: 014001
- 74 Chen C S, Handoko A D, Wan J H, et al. Stable and selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene on copper mesocrystals. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 161–168
- 75 Roberts F S, Kuhl K P, Nilsson A. High selectivity for ethylene from carbon dioxide reduction over copper nanocube electrocatalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 5179–5182
- 76 Loiudice A, Lobaccaro P, Kamali E A, et al. Tailoring copper nanocrystals towards C₂ products in electrochemical CO₂ reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5789–5792
- 77 Kim D, Kley C S, Li Y, et al. Copper nanoparticle ensembles for selective electroreduction of CO₂ to C₂–C₃ products. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 10560–10565
- 78 Wang X, Varela A S, Bergmann A, et al. Catalyst particle density controls hydrocarbon product selectivity in CO₂ electroreduction on CuO_x. *ChemSusChem*, 2017, 10: 4642–4649
- 79 Grosse P, Gao D, Scholten F, et al. Dynamic changes in the structure, chemical state and catalytic selectivity of Cu nanocubes during CO₂ electroreduction: Size and support effects. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6192–6197
- 80 Ren D, Deng Y, Handoko A D, et al. Selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene and ethanol on copper(I) oxide catalysts. *ACS Catal*, 2015, 5: 2814–2821
- 81 Li C W, Kanan M W. CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 7231–7234

- 82 Kas R, Kortlever R, Milbrat A, et al. Electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O-derived copper nanoparticles: Controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 12194–12201
- 83 Li C W, Ciston J, Kanan M W. Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper. *Nature*, 2014, 508: 504–507
- 84 Xiao H, Goddard W A, Cheng T, et al. Cu metal embedded in oxidized matrix catalyst to promote CO₂ activation and CO dimerization for electrochemical reduction of CO₂. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 6685–6688
- 85 Velasco-Vélez J J, Jones T, Gao D, et al. The role of the copper oxidation state in the electrocatalytic reduction of CO₂ into valuable hydrocarbons. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 1485–1492
- 86 Huang Y, Deng Y, Handoko A D, et al. Rational design of sulfur-doped copper catalysts for the selective electroreduction of carbon dioxide to formate. *ChemSusChem*, 2018, 11: 320–326
- 87 Deng Y, Huang Y, Ren D, et al. On the role of sulfur for the selective electrochemical reduction of CO₂ to formate on CuS_x catalysts. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 28572–28581
- 88 Shinagawa T, Larrazábal G O, Martín A J, et al. Sulfur-modified copper catalysts for the electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. *ACS Catal*, 2018, 8: 837–844
- 89 Zhao Z, Peng X, Liu X, et al. Efficient and stable electroreduction of CO₂ to CH₄ on CuS nanosheet arrays. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 20239–20243
- 90 Mi Y, Shen S, Peng X, et al. Selective Electroreduction of CO₂ to C₂ products over Cu₃N-derived Cu nanowires. *ChemElectroChem*, 2019, 6: 2393–2397
- 91 Kim D, Resasco J, Yu Y, et al. Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold-copper bimetallic nanoparticles. *Nat Commun*, 2014, 5: 4948
- 92 Kim D, Xie C, Becknell N, et al. Electrochemical activation of CO₂ through atomic ordering transformations of AuCu nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8329–8336
- 93 Reske R, Duca M, Oezaslan M, et al. Controlling catalytic selectivities during CO₂ electroreduction on thin Cu metal overlayers. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 2410–2413
- 94 Ren D, Ang B S H, Yeo B S. Tuning the selectivity of carbon dioxide electroreduction toward ethanol on oxide-derived Cu_xZn catalysts. *ACS Catal*, 2016, 6: 8239–8247
- 95 Lee S, Park G, Lee J. Importance of Ag-Cu biphasic boundaries for selective electrochemical reduction of CO₂ to ethanol. *ACS Catal*, 2017, 7: 8594–8604
- 96 Clark E L, Hahn C, Jaramillo T F, et al. Electrochemical CO₂ reduction over compressively strained CuAg surface alloys with enhanced multi-carbon oxygenate selectivity. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 15848–15857
- 97 Mavrikakis M, Hammer B, Nørskov J K. Effect of strain on the reactivity of metal surfaces. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 2819–2822
- 98 Bligaard T, Nørskov J K. Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 5512–5516
- 99 Ma S, Sadakiyo M, Heima M, et al. Electroreduction of carbon dioxide to hydrocarbons using bimetallic Cu-Pd catalysts with different mixing patterns. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 47–50
- 100 Larrazábal G O, Martín A J, Mitchell S, et al. Enhanced reduction of CO₂ to CO over Cu-In electrocatalysts: Catalyst evolution is the key. *ACS Catal*, 2016, 6: 6265–6274
- 101 Hoffman Z B, Gray T S, Moraveck K B, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide to syngas and formate at dendritic copper-indium electrocatalysts. *ACS Catal*, 2017, 7: 5381–5390
- 102 Guo W, Sun X, Chen C, et al. Metal-organic framework-derived indium-copper bimetallic oxide catalysts for selective aqueous electroreduction of CO₂. *Green Chem*, 2019, 21: 503–508
- 103 Xie H, Chen S, Ma F, et al. Boosting tunable syngas formation via electrochemical CO₂ reduction on Cu/In₂O₃ core/shell nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 36996–37004
- 104 Luo W, Xie W, Mutschler R, et al. Selective and stable electroreduction of CO₂ to CO at the copper/indium interface. *ACS Catal*, 2018, 8: 6571–6581
- 105 Imani R, Qiu Z, Younesi R, et al. Unravelling *in-situ* formation of highly active mixed metal oxide CuInO₂ nanoparticles during CO₂ electroreduction. *Nano Energy*, 2018, 49: 40–50
- 106 Murata A, Hori Y. Product selectivity affected by cationic species in electrochemical reduction of CO₂ and CO at a Cu electrode. *Bull Chem Soc Jpn*, 1991, 64: 123–127
- 107 Rosen B A, Salehi-Khojin A, Thorson M R, et al. Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials. *Science*, 2011, 334: 643–644
- 108 Medina-Ramos J, Pupillo R C, Keane T P, et al. Efficient conversion of CO₂ to CO using tin and other inexpensive and easily prepared post-transition metal catalysts. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 5021–5027
- 109 Sun X, Zhu Q, Kang X, et al. Design of a Cu(I)/C-doped boron nitride electrocatalyst for efficient conversion of CO₂ into acetic acid. *Green*

- Chem, 2017, 19: 2086–2091
- 110 Dinh C T, Burdyny T, Kibria M G, et al. CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science*, 2018, 360: 783–787
- 111 Wang X, de Araújo J F, Ju W, et al. Mechanistic reaction pathways of enhanced ethylene yields during electroreduction of CO₂–CO co-feeds on Cu and Cu-tandem electrocatalysts. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14: 1063–1070
- 112 Lu X L, Rong X, Zhang C, et al. Carbon-based single-atom catalysts for CO₂ electroreduction: Progress and optimization strategies. *J Mater Chem A*, 2020, (21): 10695–10708
- 113 Rong X, Wang H, Lu X, et al. Controlled synthesis of a vacancy-defect single-atom catalyst for boosting CO₂ electroreduction. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 1961–1965
- 114 Yang H, Wu Y, Li G, et al. Scalable production of efficient single-atom copper decorated carbon membranes for CO₂ electroreduction to methanol. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 12717–12723
- 115 Wang Y, Chen Z, Han P, et al. Single-atomic Cu with multiple oxygen vacancies on ceria for electrocatalytic CO₂ reduction to CH₄. *ACS Catal*, 2018, 8: 7113–7119
- 116 Xiang K S, Liu Y C, Yu H, et al. Strategies to improve the performance of copper-based catalyst for electroreduction of CO₂ to multi-carbon products (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 3360–3372 [向开松, 刘雨程, 于海, 等. 铜基催化剂电还原CO₂为多碳产物的提升策略. 科学通报, 2020, 65: 3360–3372]
- 117 Kortlever R, Peters I, Balemans C, et al. Palladium-gold catalyst for the electrochemical reduction of CO₂ to C₁–C₅ hydrocarbons. *Chem Commun*, 2016, 52: 10229–10232
- 118 Torelli D A, Francis S A, Crompton J C, et al. Nickel-gallium-catalyzed electrochemical reduction of CO₂ to highly reduced products at low overpotentials. *ACS Catal*, 2016, 6: 2100–2104
- 119 Paris A R, Bocarsly A B. Ni–Al films on glassy carbon electrodes generate an array of oxygenated organics from CO₂. *ACS Catal*, 2017, 7: 6815–6820
- 120 Francis S A, Velazquez J M, Ferrer I M, et al. Reduction of aqueous CO₂ to 1-propanol at MoS₂ electrodes. *Chem Mater*, 2018, 30: 4902–4908
- 121 Wu J, Ma S, Sun J, et al. A metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocarbons and oxygenates. *Nat Commun*, 2016, 7: 13869
- 122 Liu Y, Chen S, Quan X, et al. Efficient electrochemical reduction of carbon dioxide to acetate on nitrogen-doped nanodiamond. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11631–11636
- 123 Liu Y, Zhang Y, Cheng K, et al. Selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethanol on a boron- and nitrogen-co-doped nanodiamond. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 15607–15611
- 124 Wang J W, Huang H H, Sun J K, et al. Syngas production with a highly-robust nickel(II) homogeneous electrocatalyst in a water-containing system. *ACS Catal*, 2018, 8: 7612–7620
- 125 Cao L M, Huang H H, Wang J W, et al. The synergistic catalysis effect within a dinuclear nickel complex for efficient and selective electrocatalytic reduction of CO₂ to CO. *Green Chem*, 2018, 20: 798–803
- 126 Wang J W, Huang H H, Sun J K, et al. Electrocatalytic and photocatalytic reduction of CO₂ to CO by cobalt(II) tripodal complexes: Low overpotentials, high efficiency and selectivity. *ChemSusChem*, 2018, 11: 1025–1031
- 127 Diercks C S, Liu Y, Cordova K E, et al. The role of reticular chemistry in the design of CO₂ reduction catalysts. *Nat Mater*, 2018, 17: 301–307
- 128 Weng Z, Jiang J, Wu Y, et al. Electrochemical CO₂ reduction to hydrocarbons on a heterogeneous molecular Cu catalyst in aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8076–8079
- 129 Weng Z, Wu Y, Wang M, et al. Active sites of copper-complex catalytic materials for electrochemical carbon dioxide reduction. *Nat Commun*, 2018, 9: 415
- 130 Nam D H, Bushuyev O S, Li J, et al. Metal-organic frameworks mediate Cu coordination for selective CO₂ electroreduction. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 11378–11386

补充材料

图S1 一些CO₂还原小分子产物的标准还原电势

图S2 各种电催化CO₂还原产物性质的对比

图S3 水相电解质中不同金属电极电催化CO₂还原得到的主要产物

表S1 具有电催化CO₂还原生成二碳、多碳产物活性的Cu基催化剂及其性能

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “电催化二氧化碳还原合成二碳产物”

Synthesis of C₂ products via electrocatalytic CO₂ reduction

Chao Zhang & Tongbu Lu*

Institute for New Energy Materials & Low Carbon Technologies, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China

* Corresponding author, E-mail: lutongbu@tjut.edu.cn

The technique of electrocatalytic CO₂ reduction (ECR) is emerging as a competent candidate for neutralizing the excessive anthropogenic carbon emission, and for producing a multitude of value-added chemicals. In particular, ECR is well compatible with renewable electricity-generating technologies, and can help to alleviate their innate issue of intermittency and to level the energy output of power grid. Yet ECR itself typically suffers from the chemical inertness and low solubility of CO₂, multiple products and low selectivity, and the undesired parasitic hydrogen evolution reaction in aqueous electrolytes. Therefore, electrocatalysts featuring low overpotentials, high current densities, high Faradaic efficiencies and high stabilities are in constant pursuit.

From the viewpoint of Faradaic efficiency and current density that have been achieved thus far, the most promising products are CO and formic acid (among C₁ products), and ethylene and ethanol (among C₂ products). Different from C₁ products, C₂ products are formed via carbon-carbon coupling (C–C coupling) following a second-order reaction kinetics, generally with more complicated reaction mechanisms involving multiple electron transfer and therefore more stringent requirements on the electrocatalysts. As such, at the center of synthesizing C₂ products via ECR is the in-depth understanding on reaction mechanisms and the rational design of advanced electrocatalysts.

Up to date, the ECR catalysts that can yield C₂ products are primarily based on Cu-related materials, and CO has been recognized as the most important and versatile intermediate for C–C coupling. This review summarizes the reports on the relevant underlying reaction mechanisms, and elaborates on the three most widely accepted catalytic mechanisms for C–C coupling on Cu-based catalysts: CO dimerization, CO+CHO coupling, and CH₂ carbene dimerization. These mechanisms proposed on the basis of theoretical calculation, take effect in different regimes of applied electric potential, and have also found substantial support from experimental data obtained particularly via *in situ* and operando spectroscopies.

The rational design of Cu-based catalysts can effectively improve the reaction selectivity for C–C coupling. In this regard, this review discusses Cu-based catalysts in different subcategories: bulk Cu catalysts, Cu nanocatalysts, oxide-derived Cu catalysts, and Cu-based bimetallic catalysts, and put major emphasis on the effects of exposed facet, particle size, shape, loading density, oxidation state of surface atoms and alloying on steering the selectivity towards C–C coupling pathways. It has been found that Cu-based catalysts that feature (100) facets, regular shapes, high loading areal densities and partially oxidized Cu atoms generally give superior performances in yielding C₂ and C₂₊ products, because their optimized surface and electronic structures can effectively elevate the local concentration of CO intermediates or lower the activation barrier for C–C coupling.

A few topics other than Cu-based catalysts are also briefly discussed at the end of this review. We stress the irreplaceable importance of *in situ* and operando characterization techniques in probing and deciphering the catalytic mechanism of ECR, the design and optimization of electrolytes and electrodes in help to alter the selectivity for different products, and most importantly, a range of novel catalysts that have emerged in recent years, including tandem catalysts, single-atomic catalysts, non-Cu-based metal catalysts, non-metal catalysts based on graphene and nanodiamond, as well as molecular catalysts, which have witnessed a resurgence after the proposal of the idea of heterogeneous immobilization.

CO₂ reduction, electrocatalysis, C₂ products, Cu-based catalysts, carbon-carbon coupling

doi: [10.1360/TB-2020-0338](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0338)