

电催化CO₂还原制甲醇铜基催化剂研究进展

房昆¹, 杨蒙¹, 薄勇浩², 张琦², 杨冰泉^{3,4}, 陆诗建^{3,4}

(1. 中国石油工程建设有限公司北京设计分公司, 北京 100085; 2. 中国石油国际勘探开发有限公司, 北京 100032; 3. 中国矿业大学 江苏省煤基温室气体减排与资源化利用重点实验室, 江苏 徐州 221008; 4. 中国矿业大学 碳中和研究院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 随着工业化进程的快速推进, CO₂排放量持续升高。在众多CO₂减排技术中, 电催化CO₂还原制甲醇技术显示出广阔的应用前景。阐述了电催化CO₂还原制甲醇反应涉及的多电子/质子转移的复杂机理, 指出关键中间体形成和转化路径对甲醇选择性的决定性作用, 重点综述了电催化CO₂还原制甲醇铜基催化剂(铜基单金属、铜基合金等)的研究进展, 分析了不同类型铜基催化剂的设计策略、催化性能和构效关系, 并对电催化CO₂还原制甲醇铜基催化剂的未来发展进行了展望。

关键词: 电催化CO₂还原; 甲醇; 铜基催化剂

中图分类号: TQ09 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-11

Research progress on copper-based catalysts for electrocatalytic CO₂ reduction to methanol

FANG Kun¹, YANG Meng¹, BO Yonghao², ZHANG Qi², YANG Bingquan^{3,4}, LU Shijian^{3,4}

(1. Beijing Design Branch of China Petroleum Engineering & Construction Corporation, Beijing 100085, China; 2. China National Oil and Gas Exploration and Development Corporation, Beijing 100032, China; 3. Jiansu Key Laboratory of Coal-Based Greenhouse Gas Control and Utilization, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, Jiangsu, China; 4. Institute of Carbon Neutralization, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: With the rapid advancement of industrialization, CO₂ emissions continue to rise. Among various CO₂ mitigation technologies, the electrocatalytic CO₂ reduction to methanol presents broad application prospects. Complex multi-electron/proton transfer mechanisms involved in the electrocatalytic CO₂ reduction to methanol were introduced, and the decisive role of the formation and transformation pathways of key intermediates in determining methanol selectivity was pointed out. The research progress on copper-based catalysts (such as mono-copper and copper-based alloys) for electrocatalytic CO₂ reduction to methanol was summarized, and the design strategies, catalytic performances and structure-activity relationships of different types of copper-based catalysts were analyzed. Furthermore, future development directions of copper-based catalysts for electrocatalytic CO₂ reduction to methanol were discussed.

Keywords: electrocatalytic CO₂ reduction; methanol; copper-based catalysts

自工业革命以来, 化石燃料的大量消耗与森林覆盖面积减小导致大气中CO₂浓度急剧升高, 由此引发了一系列严重的气候和环境问题, 如全球变暖、海平面上升、土地荒漠化和海洋酸化等^[1]。由人为CO₂排放驱动的气候变化, 不仅会对沿海居民的正常生产生活产生威胁, 还会对全人类的可持续发展

展构成长期挑战。因此, 有效降低大气中CO₂浓度已成为全球面临的共同任务。在此背景下, 推动CO₂资源化利用, 将其转化为高附加值化学品或燃料, 已成为缓解温室效应并实现碳循环的重要途径^[2]。在众多CO₂转化技术中, 催化CO₂还原制甲醇备受关注。甲醇不仅是基础的化工原料, 还可作为

收稿日期: 2025-12-01; 修回日期: 2026-01-15。

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发资助项目(2021ZZ01-07); 国家重点研发计划(2025YFE0117000); 浙江省科技计划(2023C03156); 中央高校基本业务费项目(2023KYJD1004); 社会发展-碳达峰碳中和科技创新专项资金(BE2023852)。

第一作者: 房昆(1986—), 博士研究生, 高级工程师, 研究方向为油气田地面工程和CO₂捕集工程设计, E-mail: fangkun@cnpc.com.cn。

通信作者: 陆诗建(1984—), 博士, 研究员, 研究方向为CO₂捕集与资源化利用, E-mail: lushijian@cumt.edu.cn。

清洁燃料或储氢载体,具有显著的应用价值。

目前,用于 CO_2 制甲醇的主要技术包括热催化、电催化 and 光催化等。其中,热催化 CO_2 加氢制甲醇是目前研究最充分和最接近商业化应用的技术^[3]。该技术可在较高温度(200~300 °C)和压力(5~10 MPa)下,使 CO_2 与氢气发生加氢反应生成甲醇。国内外已建成多套万吨级工业示范装置,技术成熟度较高, CO_2 转化率和甲醇选择性均相对稳定。然而,热催化 CO_2 加氢制甲醇技术存在明显局限:(1)反应能耗高,依赖集中式供氢与外部热源;(2)氢气目前主要源自化石能源重整,全生命周期碳足迹仍偏高;(3)系统灵活性不足,难以与波动性可再生能源直接耦合。因此,开发可在温和条件下直接利用可再生电力驱动 CO_2 转化的新技术,对实现“绿色甲醇”的低碳合成具有重要意义。

相比之下,电催化 CO_2 还原制甲醇过程能够在常温常压下进行,并且原料是水和 CO_2 ,转化过程依靠电能驱动。该技术具有反应条件温和、产物分布可控和过程清洁等特点,被认为是最具发展潜力的催化 CO_2 还原制甲醇技术之一^[4]。此外,该技术所需电能可直接来源于风能、太阳能等可再生能源(图1),因此有望实现碳的闭环循环和真正意义的“碳中和”,这为应对能源危机和解决环境问题提供了可行路径^[5]。

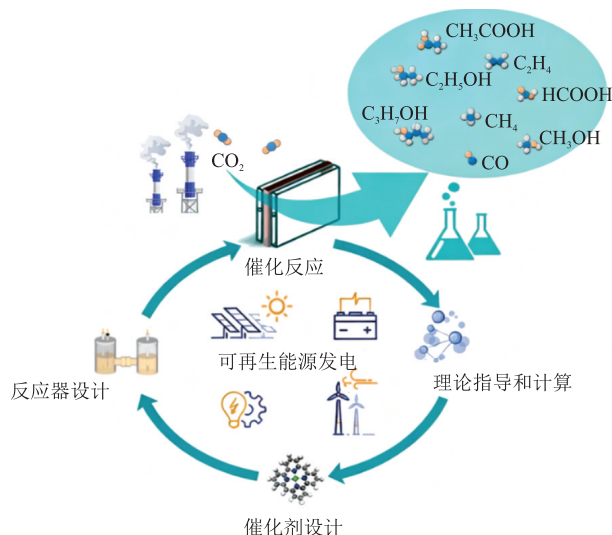


图1 基于可再生能源的电催化 CO_2 还原制甲醇示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrocatalytic CO_2 reduction to methanol based on renewable energy sources

目前,电催化 CO_2 还原制甲醇研究已取得一系列进展^[6]。在众多催化材料中,铜基催化剂因其独特的电子结构、适中的反应中间体吸附能和可催化

C—C 偶联潜力,在 CO_2 电还原研究中占据核心地位。研究人员通过形貌调控、晶面工程、缺陷构建和界面设计等策略,在一定程度上改善了铜基催化剂的催化活性和产物选择性。从技术路线上看,电催化 CO_2 制甲醇属于多电子/质子转移的复杂反应路径,其产物选择性高度依赖催化剂表面对关键中间体(如 $^*\text{CO}$ 、 $^*\text{OCHO}$)的吸附和转化性能^[7]。该路线的主要特点在于反应条件温和、产物附加值高以及能够与可再生能源耦合实现碳循环。然而,其技术难点也十分突出,如 CO_2 还原制甲醇反应与析氢反应、 CO 生成反应、甲酸生成反应和 C_2 产物生成反应之间存在激烈竞争,导致甲醇选择性普遍偏低;C—O键保留与C—H键形成的精准控制要求催化剂具备适宜的氧亲和力与氢化性能,以避免过度加氢生成 CH_4 或C—O键过早断裂;界面微环境复杂,电解质组成、pH值和局部 CO_2 浓度等均对反应过程有显著影响,这增大了催化剂设计难度;实际工况下催化剂结构的动态演变常导致活性位点失活或重构,长期稳定性有待提高。因此,深入理解电催化 CO_2 制甲醇技术的特点与难点,是指导催化剂理性设计与反应系统优化的重要前提。

本文对电催化 CO_2 还原制甲醇机理进行阐述,重点综述近年来在铜基催化剂设计方面的研究进展,并对未来该技术在催化剂理性设计、反应系统优化和原位表征技术应用等方面的发展趋势进行展望。

1 电催化 CO_2 还原制甲醇机理

电催化 CO_2 还原(CO_2RR)通常发生在负载催化剂的工作电极与电解液之间的相界面处,常用电解液为碳酸氢钾和氢氧化钾溶液等^[8]。电催化 CO_2 还原反应主要包括以下步骤:(1) CO_2 分子从体相溶液向电极表面扩散;(2) CO_2 在催化剂表面发生吸附;(3)在电子和质子的协同作用下,发生C—O键断裂或C—H键形成等反应;(4)产物从催化剂表面脱附并扩散至电解液中^[9-10]。 CO_2 在催化剂表面的吸附是整个反应过程的关键步骤之一。在吸附过程中,反应体系受到不断扰动,电子在 CO_2 和催化剂之间连续转移。关于 CO_2 转化存在多种反应机理,目前普遍认为中性水合 CO_2 分子作为反应物扩散至电极表面后,可接受一个电子形成吸附态 $^*\text{CO}_2^-$ 中间体,由于不稳定的非配对电子,中间产物会质子化生成 $^*\text{COOH}^-$,进而通过连续的电子-质子迁移生成不同产物,最终形成各种产物并从电极表面脱离^[9]。

由于反应路径复杂和中间体多样,电催化CO₂反应具有很高的复杂性和不确定性,不同催化剂的结构、组分和反应条件(如电位、电解液组成)均对CO₂转化率和产物选择性有重要影响^[11]。在不同反应体系中,CO₂可转化形成具有不同氧化形式和氢化程度的单碳或多碳化合物^[12-13]。电催化CO₂还原涉及多个电子转移过程,通常包括电子数分别为2、4、6和8的多电子反应途径^[14-15]。对标准条件下,在水中电催化CO₂还原生成C₁产物(如CO、HCOOH)和C₂产物(如CH₃COOH、CH₃CHO)对应的标准还原电位进行了总结,结果见表1^[16]。

表1 标准条件下CO₂在水中转化为各种C₁和C₂产物的标准电势^[16]

Table 1 Standard potentials of conversion of CO₂ to various C₁ and C₂ products in water under standard conditions^[16]

热力学半反应	E°/V
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.00
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- = CO(g) + H_2O$	-0.10
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- = HCOOH$	-0.12
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- = HCHO + H_2O$	-0.07
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- = CH_3OH + H_2O$	0.03
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- = CH_4 + H_2O$	0.17
$2CO_2 + 8H^+ + 8e^- = CH_3COOH + 2H_2O$	0.11
$2CO_2 + 10H^+ + 10e^- = CH_3CHO + 3H_2O$	0.06
$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- = C_2H_6 + 4H_2O$	0.08

注:① E° 为标准电势;无特别说明,电势、电位和过电位均针对可逆氢电极(RHE),下同。

电催化CO₂还原制甲醇需要6个质子和6个电子,反应过程可用式(1)表达。



基于密度泛函理论(DFT)计算结果,研究人员提出了多种电催化CO₂还原制甲醇反应路径,其中两种典型反应路径见图2^[17]。其中,路径1以*CO作为关键中间体,吸附于催化剂表面的CO₂分子获得电子和质子,形成吸附的*HOCO⁻,随后进一步转化为吸附态*CO;吸附态*CO作为关键中间体继续经历多步质子-电子转移,依次加氢生成*HCO、*HCHO等中间产物,并最终形成甲醇。吸附态*CO能否顺利加氢生成甲醇,很大程度上取决于其与催化剂表面的结合强度,结合太弱会使吸附态*CO脱离形成副产物CO气体;结合太强则会毒化催化剂表面,阻碍后续反应。路径2以*HCOO⁻为主要中间体,该路径与路径1的区别在于初始加氢环节。CO₂首先直接接受一个质子-电子对,生成吸附态*HCOO⁻,*HCOO⁻进一步加氢并经历一系列还原步

骤转化为甲醇。这条路径避免了生成吸附态*CO,因而可规避由此引起的催化剂失活问题,但HCOOH的生成会影响甲醇选择性。

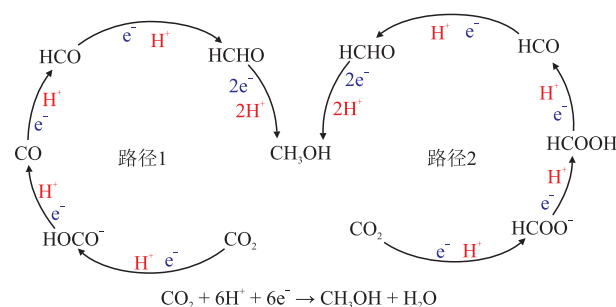


图2 电催化CO₂还原制甲醇的两种典型反应路径^[17]

Fig. 2 Two typical reaction pathways of electrocatalytic CO₂ reduction to methanol^[17]

根据上述反应路径,LOW等^[18]提出了通过*CO中间体生成甲醇的路径。在该路径中,*COOH可进一步还原为*CO和*CHO,甲醇是通过一系列氢化步骤生成的。KONG等^[19]也认为在*CO中间体路径中,甲醇的形成与*COOH和*CO中间体有关,这两种中间体可经氢化分别生成*OCH和*OCH₃,最终生成甲醇。

除了上述反应路径外,ZHAI等^[20]通过DFT计算研究了TiO₂修饰Ag催化剂将CO₂还原成甲醇的过程。作者认为甲醇的生成需经历HCOO*生成及其氢化为H₂COOH*的过程,其中HCOO*是反应的关键中间体,其通过加氢可选择性地断裂一个C—O键生成甲醇。从热力学角度分析,通过中间体H₂COOH*生成甲醇比生成CH₄更有利,具有中等亲氧性的金属在CH₃O*形成后可能更倾向于促进生成甲醇而不是CH₄。KUHL等^[21]认为催化剂只需破坏CO₂中一个C—O键即可生成甲醇,而如果在催化剂作用下反应初期断裂了两个C—O键,CH₄将是唯一可能产生的C₁产物。NIE等^[22]结合水溶性和动力学研究结果分析了Cu(111)上电催化CO₂还原制甲醇的机理。DFT计算结果表明,由于生成甲醇所需能量较低,形成*OCH₃比*CHO更有利于甲醇的生成。借助基本反应动力学势垒、水溶剂和HSHUTTLING反应模型,在-0.71 V时,通过*CH₃O最终生成甲醇的活化能为0.35 eV,而通过*CH₃O生成CH₄必须克服相对较高的活化能(1.42 eV)。通过*CH₃O生成CH₄的活化能较高可能与垂直的C—O键取向有关,这使反应很难从吸附态*CH₃O中间体反应生成CH₄。

综上所述,在电催化CO₂还原制甲醇的研究中,

*CO 中间体进一步还原生成甲醇是最常见的反应路径。从反应机理层面看,电催化 CO₂ 还原制甲醇的产物选择性较差,其原因主要是存在多电子转移路径和多种竞争反应的激烈博弈。关键中间体*CO 的后续转化路径呈现多种可能性,究竟是逐步加氢生成甲醇,还是直接脱附成为终产物 CO,抑或是发生二聚形成 C_{2x} 化合物,产物高度依赖催化剂表面对其的吸附强度,吸附能存在微小差异即可影响整个反应的产物分布。同时,甲醇生成要求精准断裂并保留一个 C—O 键,催化剂的氧亲和力过强,会促使两个 C—O 键先后发生断裂,导致反应过度加氢,最终产物变为甲烷;反之,则无法有效稳定和转化关键的含氧中间体,反应极易停留在 CO 或甲酸阶段,无法进一步转化为甲醇。析氢反应作为一种极易发生的竞争性副反应,会持续消耗体系中的电子何质子,导致目标反应效率降低。而电极界面动态变化的微环境(如局部 pH 值、CO₂ 浓度)也增大了反应路径控制的复杂性。

在传统反应路径的基础上,ZHANG 等^[23]提出了一条新的反应路径,指出反应过程中会先形成甲酰基中间体,进而生成甲醇。作者设计了一种将钼基金属碳化物(Mo₂C)纳米晶粒锚定在氮掺杂碳纳米管(N-CNT)上的复合型催化剂(Mo₂C/N-CNT),该催化剂对甲醇具有高度选择性。在反应开始时,CO₂ 分子倾向于在 Mo₂C/N-CNT 上发生羧化,转化为*OCHO*中间体。*OCHO*中间体可通过进一步氢化转化为 H₂C*O*OH,然后经过进一步的还原反应生成*CH₂O 和甲醇。该路径异于传统的*CO 路径,具有较高的甲醇选择性。

提高甲醇选择性的核心在于为甲醇路径创造动力学和热力学优势。因此,设计催化剂时需精准调控活性位点的电子结构,实现其对*CO 等中间体的适中吸附,并引导中间体定向氢化。同时,需要构建利于稳定含氧中间体的微环境,促进 C—O 键的选择性保留。在系统层面,应通过优化电极结构,或探索脉冲电解等动态策略以调节表面反应中间体的吸附强度。通过多尺度协同调控,在复杂反应网络中确立高效生成甲醇的优势路径。

在电催化 CO₂ 还原制甲醇的机理研究方面,研究人员已确立了以*CO 或*OCHO*为关键中间体的主流反应路径认知,并认识到催化剂表面结构和反应环境对路径选择具有决定性影响。然而,目前机理研究仍面临理论计算模型与真实反应存在差异、对真实工况下活性位点的动态辨识不足,以及甲醇

与竞争产物的选择性调控机制不明确等挑战。未来研究需借助先进的原位表征技术,并与多尺度模拟相结合,在原子层面揭示动态反应过程与真实活性结构,从而指导新型催化剂的理性设计,推动电催化 CO₂ 还原制甲醇技术的应用。

2 电催化 CO₂ 还原制甲醇铜基催化剂

2.1 铜基单金属催化剂

Cu 具有特殊的 d 带中心,铜基催化剂能催化 CO₂ 还原生成甲醇和其他碳氢化合物,但存在目标产物选择性低和催化剂容易失活等问题。DUFF 等^[24]发现 Cu(111)和 Cu(100)晶面可以将 CO₂ 还原为甲醇。作者在-0.80~-0.30 V、10 Hz 下进行了方波伏安法测试,发现在 CO₂ 还原过程中甲醇、甲酸盐、乙醇和 C₁~C₃ 氧化合物的生成量增大,这可能是因为在较短的负脉冲期间*OH 物种的吸附有所增强(表 2)。这将导致氢化时催化剂表面的氢覆盖率降低,从而产生比碳氢化合物数量更大的含氧化合物。SAFDAR 等^[25]将质量分数为 20% 的 Cu 负载到碳纳米管上,然后用于 CO₂ 还原制甲醇。结果表明,在 0.5 mol/L NaHCO₃ 电解液中,在-1.7 V(饱和甘汞电极(SCE))下测得总电流密度为-16 mA/cm²,甲醇法拉第效率(FE)为 38.5%。HUANG 等^[26]发现 Cu 电极形态和电解质类型对电催化 CO₂ 还原过程中的甲醇选择性有较大影响。作者通过调整反应物在碱性氧化溶液中的反应时间,将泡沫铜电极纳米化成 3 种不同形态,分别是纳米线 Cu 电极(CuNW)、纳米片 Cu 电极(CuNS)和纳米花 Cu 电极(CuNF),并比较了 3 种 Cu 电极在电催化 CO₂ 还原制甲醇过程中的催化性能。结果表明,在-0.5 V 下,CuNS 具有较高的 FE(17.0%),CuNW 的 FE 较低(3.1%)。

表 2 不同时间和电位下 Cu(100)和 Cu(111)晶面的反应产物^[24]
Table 2 Reaction products of Cu(100) and Cu(111) crystal planes at different time and voltages^[24]

晶面	时间 /min	反应产物	
		-0.80~-0.30 V	-0.80~-0.25 V
Cu(100)	30	C ₁ : CH ₃ OH	C ₁ : CH ₃ OH
		C ₂ : CH ₃ CH ₂ OH	C ₃ : (CH ₃) ₂ CO
		C ₃ : (CH ₃) ₂ CO	
Cu(100)	60	C ₁ : HCOO ⁻	C ₁ : HCOO ⁻ , CH ₃ OH
		C ₂ : CH ₃ CH ₂ OH	C ₂ : CH ₃ CH ₂ OH
		C ₃ : (CH ₃) ₂ CO	C ₃ : (CH ₃) ₂ CO
Cu(111)	30	C ₁ : CH ₃ OH	C ₁ : HCOO ⁻ 和 CH ₃ OH
Cu(111)	60	C ₁ : HCOO ⁻ 和 CH ₃ OH	C ₁ : HCOO ⁻ 和 CH ₃ OH
			C ₂ : CH ₃ COO ⁻

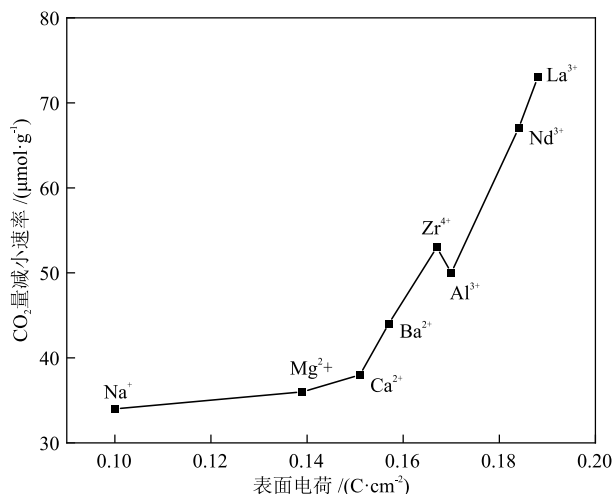
一般而言,单金属催化剂的催化性能强烈依赖于其表面原子排列和微观形貌,这直接影响了催化剂对关键中间体的吸附强度和加氢路径。对于铜基单金属催化剂,适中的*CO结合能是驱动其进一步氢化为甲醇而非脱附形成CO的关键;过强或过弱的结合会分别导致催化剂毒化或产物选择性向CO选择性偏移。此外,反应电位下铜基催化剂表面的动态重构和活性位点演变,也是影响其稳定性和目标产物选择性的的重要因素。

2.2 铜基合金催化剂

金属合金催化剂可以通过一系列界面相互作用、几何效应和电子效应等调节其与活性中间体的结合性能,从而表现出进一步提高其催化活性和产物选择性^[27]。PENG等^[28]制备了一种具有C-N空位的Cu-Co双金属合金催化剂。作者采用H₂等离子体活化技术在普鲁士蓝类似物骨架上精准引入空位,实现了Cu和Co的均匀分散及电子结构调控。结果表明,该催化剂在较低的电位(-0.9 V)下,总低碳醇法拉第效率高达83.8%,甲醇选择性为39.2%,乙醇选择性为44.6%,电流密度达到-10.8 mA/cm²,并表现出优异的电化学稳定性,在100h内催化性能可保持稳定。此外,作者还通过原位红外光谱与理论计算揭示了C-N空位不仅能通过空间位阻效应促进*COOH向*CO转化,还调控了Co³⁺-C-N-Cu²⁺的局域配位环境;均匀分布的Cu位点促进了C—C偶联,从而协同提升了甲醇和乙醇的形成效率。

LI等^[29]采用原位双掺杂策略,成功构建了Ag和S共掺杂的Cu多孔纳米网络催化剂。作者以Cu为载体,通过电化学辅助组装及后续原位电化学转化,将Ag阳离子与S阴离子同时引入到铜基催化剂中,形成了具有三维互通多孔结构的双金属活性界面。在优化的离子液体/水混合电解质(*n*(BMImBF₄):*n*(H₂O) = 1:3)中,在-1.18 V下,该催化剂具有较高的FE(67.4%)和总电流密度(-122.7 mA/cm²),其中甲醇分电流密度为-82.7 mA/cm²,综合性能显著优于未掺杂和单一掺杂样品。此外,该催化剂在10 h左右的测试中保持了良好的稳定性,FE和电流密度均无明显衰减。机理研究结果表明,S阴离子掺杂有效调控了催化剂表面Cu活性位的电子结构,优化了*CO加氢生成*CHO的能垒;Ag阳离子掺杂则显著提高了析氢反应的过电位,抑制了副反应。Ag和S的共掺杂协同促进了CO₂向甲醇的定向转化,同时催化剂具有的三维多孔结构提供了丰富的活性位点与传质通道。

SCHIZODIMOU等^[30]将Cu-Sn-Pb合金用于电催化CO₂还原制甲醇,研究了电解质对反应过程的影响,部分研究成果见图3。结果表明,在含有不同阳离子的电解质中,使用表面电荷较高的阳离子(如La³⁺和Nb³⁺)可以提高甲醇产生速率,其原因在于阳离子的高表面电荷可以更好地极化CO₂自由基阴离子(*CO₂⁻),并促进其进一步还原。此外,作者还研究了卤素对催化剂CO₂还原速率的影响,发现CO₂还原速率按照Cl⁻、Br⁻和I⁻的顺序逐渐提高。CO₂还原速率的提高归因于Cu-X(X为卤素)催化层的形成,该催化层可以改善反应过程的电子转移过程。



工作电极为Ag/AgCl。

图3 表面电荷与CO₂量减小速率的关系^[30]

Fig. 3 Relationship between surface charge and reduction rate of CO₂ amount^[30]

铜基合金催化剂调控活性位点对反应中间体吸附行为的核心机理在于能够改变双金属位点的局域配位环境与电子结构,进而优化催化剂对*COOH、*CO等关键中间体的结合能,降低特定步骤的能垒。铜基合金催化剂可通过利用组分间的协同作用,有效抑制竞争性析氢反应。

2.3 铜基氧化物催化剂

对于提高电催化CO₂还原反应性能,铜基氧化物催化剂是一种极具潜力的解决方案。铜基氧化物催化剂不仅可利用其氧空位和可调价态来活化CO₂,其稳定的金属/氧化物界面还有利于CO₂活化和稳定含氧中间体。

LIU等^[31]采用模板剂精确调控策略,成功合成了一系列具有明确暴露Cu晶面的Cu₂O纳米结构催化剂,包括立方体((100)晶面)、八面体((111)晶面)、截角八面体((100)/(111)晶面)和海胆状(高指数晶

面)催化剂($\text{Cu}_2\text{O-c}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O-o}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O-t}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O-u}$)。结果表明,催化剂的醇类选择性具有强烈的晶面依赖性,按照醇类选择性由高到低排序依次为 $\text{Cu}_2\text{O-o}$ (35.4%)、 $\text{Cu}_2\text{O-c}$ (26.2%)、 $\text{Cu}_2\text{O-u}$ (25.0%)和 $\text{Cu}_2\text{O-t}$ (10.7%)。其中,以(111)晶面为主导的 $\text{Cu}_2\text{O-o}$ 在-0.3 V下表现出最优的催化性能,其醇类总法拉第效率最高,产物包括甲醇、乙醇和异丙醇,3种产物的选择性依次为4.9%、17.9%和12.6%。作者认为 $\text{Cu}_2\text{O-o}$ 的优异催化性能源于多重因素的协同:(1)(111)晶面具有丰富的固有氧空位,显著促进了 CO_2 分子的吸附与活化;(2)(111)晶面适中的Cu—O键键长降低了反应动力学势垒;(3)(111)晶面对关键中间体*CO具有较强的稳定作用,并有效降低了后续C—C偶联的能量壁垒,从而将反应路径导向多碳醇生成路径;(4)在电还原过程中,催化剂因表面重构形成了动态稳定的 $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+$ 活性位点,二者分别促进了 CO_2 活化和中间体稳定吸附,这进一步提升了催化活性和稳定性。

ALBO等^[32]将 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O/ZnO}$ 混合物分别负载于碳纸上制备了气体扩散电极(GDE),并在滤压式电化学池中实现了 CO_2 气相连续电还原,主要产物为甲醇,同时伴有少量乙醇和正丙醇。作者发现 Cu^+ 会显著影响催化剂的甲醇选择性和催化活性。以 Ag/AgCl 为工作电极,对于 Cu_2O (-1.39 V)和 $\text{Cu}_2\text{O/ZnO}$ 基GDE(-1.16 V),其FE分别为54.8%和31.4%,并且均在超过20 h的测试时间内保持稳定。研究人员发现构建GDE可显著提升电催化 CO_2 还原过程的传质效率^[33]。

ROY等^[34]采用电沉积法和退火法在泡沫镍上成功制备了 $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$ 催化剂。结果表明, $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$ 混合相在多孔镍泡沫上直接生长形成的结构促进了集流体和催化剂之间的电荷转移。在-1.3 V(Ag/AgCl)下,催化剂的FE为6.46%,且产物中甲醇为唯一液体产物。作者认为 Cu_2O 与 CuO 之间的异质结协同效应对催化剂的甲醇选择性和稳定性具有正面影响。

铜基氧化物催化剂的催化活性源于其表面丰富的氧空位和可调的金属价态。氧空位作为强吸附位点,能活化并稳定 CO_2 分子。在电还原过程中,催化剂表面通常会发生动态重构,形成金属/氧化物界面或混合价态活性中心,其中金属位点有利于C—O键活化和*CO吸附,而氧化物位点则有助于稳定含氧中间体并调控质子转移,二者协同引导反应路径向甲醇生成方向发展。

2.4 铜基金属有机框架催化剂

金属有机框架(MOF)因其独特的物理化学性质而能够使用适当金属和特定配体进行修饰。研究人员通过定制MOF结构提高了催化剂在电催化 CO_2 还原反应中的催化活性、目标产物选择性和稳定性^[35]。在MOF中整合特定金属作为活性位点并选择合适的配体是提高 CO_2 转化反应催化性能的关键策略。MAZARI等^[36]研究了Co和Ni的四偶氮大环配合物的催化性能。结果表明,在-1.3~-1.6 V(SCE)下,所得样品能将 CO_2 还原为CO或不同 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 的合成气。目前,研究人员在金属配合物作为电催化 CO_2 还原催化剂方面已经取得了一系列进展^[37-42]。

YUAN等^[43]将Cu和In同时配位并限域于MOF中,成功制备了CuIn-MOF催化剂。结果表明,双金属位点具有协同催化作用,其中In的引入不仅有效调控了相邻Cu的电子结构,还降低了关键反应中间体的结合能;In与Cu形成的Cu-In双原子位点通过几何效应和电子效应的协同,显著抑制了副反应活性。作者认为Cu-In双位点可形成独特的“电子-几何”双重效应,这能够显著降低 CO_2 向甲醇转化的多电子转移能垒,并引导反应沿较低能量的路径进行。在-0.62 V下,CuIn-MOF催化剂的FE为55.63%。

PERFECTO等^[44]采用无溶剂合成法制备了一系列杂原子掺杂Cu-BTC MOF催化剂(BTC为苯三甲酸)。结果表明,Ru(II)掺杂催化剂在反应初期表现出优异的催化活性,总醇(甲醇+乙醇)法拉第效率可达47.2%,但其催化活性随反应时间延长会降低。作者认为杂原子的引入改变了活性位点的电子结构和几何环境,促进了反应中间体在活性位点上的吸附,有利于提升总醇法拉第效率。催化活性衰减归因于反应条件下MOF晶体结构遭到了破坏,造成催化剂活性位点数量减小。

通过精准选择金属核心和有机配体,可在铜基MOF催化剂中构建具有特定几何构型与电子特性的催化位点,而金属间的协同效应可调节中间体吸附能,并将反应导向多电子转移的甲醇生成路径。此外,多孔MOF有利于 CO_2 的吸附与传质。铜基MOF催化剂的催化性能高度依赖金属中心的配位环境、氧化还原特性和电化学条件下稳定性。

2.5 铜基单原子催化剂

近年来,具有高催化效率的单原子催化剂(SACs)在多相催化领域受到了广泛关注^[45-50]。在单原子催

化剂中,大部分金属原子暴露在载体表面,这使其比纳米催化剂具有更高的催化活性。铜基单原子催化剂在电催化CO₂还原制甲醇中表现出良好的催化活性^[51-56]。

BACK等^[49]通过DFT计算研究了过渡金属单原子(Ag、Au、Co、Cu和Pt等)锚定在缺陷石墨烯(dv-Gr)上所得M/dv-Gr的催化性能,部分研究结果见图4。作

者发现这类催化剂由于活性位点高度孤立,能够打破传统块体金属催化剂中*CO与*CHO等中间体吸附能之间的缩放关系,从而抑制析氢反应并提高催化性能。此外,单原子催化剂的高催化性能源于其独特的局域配位环境、金属-载体强电子相互作用以及缺乏原子集合体导致的吸附模式变化,这些因素共同调控了关键中间体的结合能。

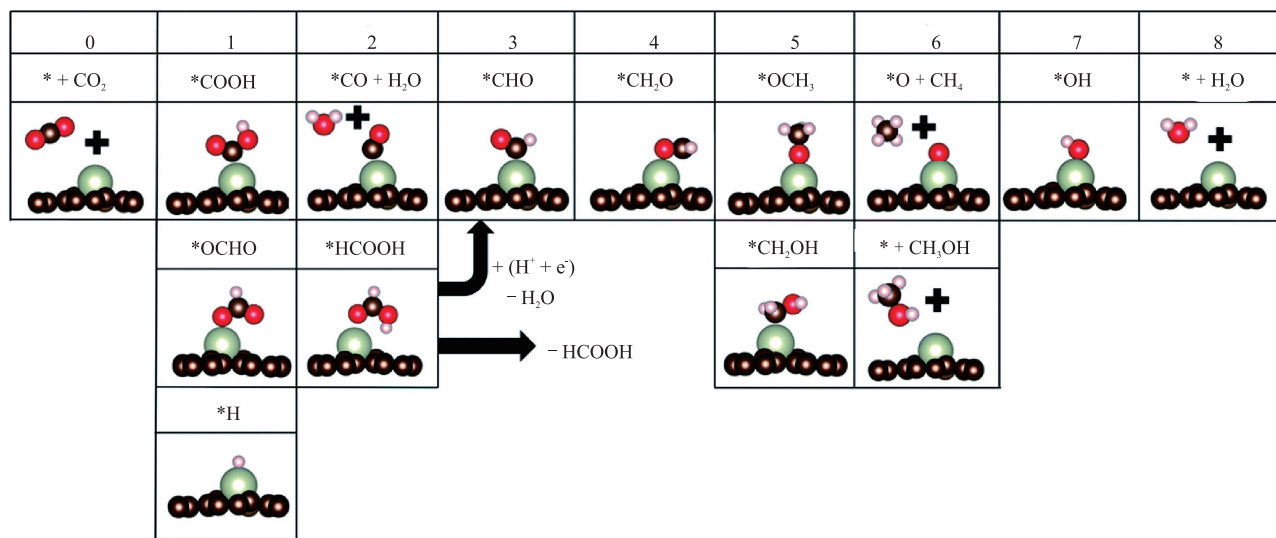


图4 M/dv-Gr作用下电催化CO₂还原的关键中间产物^[49]

Fig. 4 Key intermediates of electrocatalytic CO₂ reduction with M/dV-Gr^[49]

ZHAO等^[57]通过选择性刻蚀四元MAX相(Ti₃(Al₁-Cu_x)C₂)中的Al层,成功制备了负载单原子Cu的MXene催化剂(SA-Cu-MXene)。结果表明,该催化剂表现出典型的单原子催化剂特性,即具有原子级分散的Cu活性位点和具有高度不饱和的配位环境(Cu-O₃结构),并呈现出介于Cu⁰与Cu²⁺之间的电子态,这有利于反应中间体的吸附和转化。在电催化CO₂还原反应中,SA-Cu-MXene在-1.4 V下具有59.1%的FE,并表现出良好的长期稳定性。同步辐射XAS和DFT计算分析结果表明,单原子Cu具有的不饱和电子结构显著降低了*HCOOH向*CHO转化的能垒,从而促进了CO₂向甲醇定向转化。

单原子催化剂的核心特征是最大化的原子利用率和高度均一且不饱和的配位结构。孤立的金属原子与载体之间的强电子相互作用能够显著改变金属中心的电子态,优化多种关键中间体的吸附强度,从而在热力学和动力学两方面更有利于向多步电子/质子转移的甲醇合成路径发展,并有效抑制副反应。需要注意的是,单原子催化剂的催化性能对金属原子类型、载体性质和金属-载体配位环境比较敏感。

2.6 铜基硫族化合物/碳化物催化剂

金属硫族化合物/碳化物已被证明是良好的电催化CO₂还原制甲醇催化剂^[58]。为了分析甲醇生成路径,YANG等^[58]在存在可能反应中间产物(甲酸、CO和甲醛等)的条件下进行了对照实验。作者依据甲醇产生速率分析结果,证实甲醛和CO的存在都有助于甲醇形成,这表明甲醛和CO可能是该过程中的中间产物。基于这些发现,作者研究了Cu_{2-x}Se(y)作用下电催化CO₂制甲醇的反应机理和Cu_{1.63}Se(1/3)的吉布斯自由能,结果分别见图5(a)和图5(b)。在还原过程的第一阶段,向电解质中添加离子液体可以提高CO₂浓度并有助于CO₂转移至催化剂表面,这促进了CO₂转化为*CO₂,而*CO₂可以与催化剂活性位点结合,加速吸附态*CO的形成。此外,催化剂上合适的Cu活性位点对*CO有强吸附作用,使其能够吸收质子和电子生成*CHO,随后*CHO被还原为甲醇。在一系列催化剂中,Cu_{1.63}Se(1/3)表现出最高的FE(77.6%)和电流密度(-41.5 mA/cm²)。

HUSSAIN等^[59]将Cu纳米颗粒(Cu NPs)负载至MoS₂与石墨相氮化碳(g-C₃N₄)构成的复合载体上,

成功构建了一种具有三元异质结构的催化剂 ($\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$)。结果表明, MoS_2 的层状骨架为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 提供了良好的分散平台, 二者之间的紧密界面耦合作用不仅有效抑制了 MoS_2 团聚, 还显著促进了界面电荷转移。Cu NPs 的引入与二维载体产生了强烈的协同效应, 优化了 CO_2 分子的吸附与活化路径。在 0.5 mol/L KHCO_3 电解液中, $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 展现出卓越的电催化性能, 其还原电流密度高达

-195 mA/cm^2 , 并在 -1.4 V (Ag/AgCl) 下具有较高的 FE (19.7%)。同时, 该催化剂在长达 30 h 的测试中保持了优异的稳定性。HUSSAIN 等^[60]设计了一种 CuO-ZnO-MoS_2 复合材料, 其中 MoS_2 作为载体不仅有效抑制了 CuO 和 ZnO 纳米颗粒团聚, 还通过协同效应使复合材料表现出良好的电催化 CO_2 还原性能, 其电流密度高达 -121 mA/cm^2 , 起始电位仅为 -0.23 V , FE 为 24.6%。

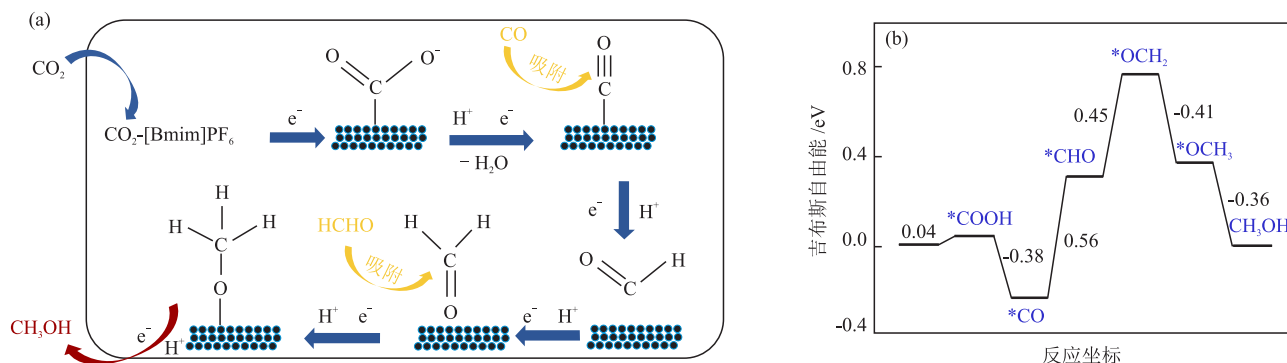


图5 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}(y)$ 作用下电催化 CO_2 制甲醇的反应机理示意图(a)和 $\text{Cu}_{1.63}\text{Se}(1/3)$ 的吉布斯自由能(b)^[58]

Fig. 5 Schematic diagram of reaction mechanism of electrocatalytic CO_2 reduction to methanol with $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}(y)$ (a) and Gibbs free energy of $\text{Cu}_{1.63}\text{Se}(1/3)$ ^[58]

金属硫族化合物/碳化物催化剂的阴离子能够调节金属中心的电子密度, 优化其对反应中间体的吸附性能。对于金属硫族化合物而言, 硫族原子可对金属活性位点的电子结构进行调控, 使活性位点能稳定 $*\text{CO}$ 中间体并促进其进一步氢化。当金属硫族化合物与碳化物复合时, 可形成异质结构, 并促进电荷转移, 进而促进 CO_2 活化。同时, 复合物具有的多级结构有利于暴露更多活性位点。

综上所述, 针对电催化 CO_2 还原制甲醇技术使

用的铜基催化剂, 研究人员已开发出单金属、合金、氧化物、金属有机框架、单原子和金属硫族化合物/碳化物等多种催化剂。各种类型的催化剂通过独特的电子结构、几何效应和界面相互作用, 在调控关键中间体的吸附与转化、抑制竞争反应等方面表现出不同潜力。然而, 这些铜基催化剂在原料成本、制备工艺复杂性、反应稳定性和工业化放大可行性等方面存在显著差异。对用于电催化 CO_2 还原制甲醇的典型铜基催化剂的催化性能进行了对比, 结果见表3。

表3 典型铜基催化剂电催化 CO_2 还原制甲醇催化性能对比

Table 3 Comparison of catalytic performances of typical copper-based catalysts for electrocatalytic CO_2 reduction to methanol

催化剂	电流密度 / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	甲醇法拉第效率 / %	参考文献	催化剂	电流密度 / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	甲醇法拉第效率 / %	参考文献
Cu-CNT	-16	38.5	[25]	$\text{Cu}_2\text{O/CuO}$		6.46	[34]
CuNS		17	[26]	CuIn-MOFs	-12	55.63	[43]
Cu-Co	-10.8	39.2	[28]	SA-Cu-MXene	-21	59.1	[57]
Cu-Ag/S	-82.7	67.4	[29]	$\text{Cu}_{1.63}\text{Se}_{(1/3)}$	-41.5	77.6	[58]
$\text{Cu}_2\text{O-o}$	-0.51	4.9	[31]	Cu-g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$	-195	19.7	[59]
$\text{Cu}_2\text{O/ZnO}$	1.16	27.5	[32]	CuO-ZnO-MoS ₂	-121	24.6	[60]

目前, 铜基催化剂研究仍面临稳定性不足、产物选择性受竞争反应制约, 以及宏观制备与电极集成困难等挑战。为了进一步提升电催化 CO_2 制甲醇铜基催化剂的催化性能, 需要融合催化剂设计、界面工程等多层级策略。在催化剂设计方面, 可通过

调控电子结构, 如构建缺陷、合金化或设计单原子位点, 优化 $*\text{COOH}$ 、 $*\text{CO}$ 等关键中间体的吸附能, 以降低 CO_2 活化能垒并引导反应路径定向至甲醇生成路径; 利用晶面工程与异质结构筑策略稳定含氧中间体, 抑制析氢副反应与 C—C 耦合; 在反应界面

上,采用气体扩散电极与结构化的三相界面保障CO₂传质与电子转移,并借助电解液工程(如离子液体或聚合物)调控局部微环境;在系统层面,结合脉冲电解、光/电耦合等动态操作策略以及膜电极组件等先进反应器设计,实现低电位、高效率与长期稳定性。此外,未来也应注重原位表征与理论计算,揭示真实反应界面的构效关系。

3 结语与展望

本文综述了电催化CO₂还原制甲醇铜基催化剂的研究进展,梳理了电催化CO₂还原制甲醇反应涉及的多电子/质子转移机理,指出*CO、*COOH等关键中间体的形成和转化是决定甲醇选择性的核心步骤,重点介绍了单金属、合金、氧化物、金属有机框架和单原子等铜基催化剂的催化性能。尽管电催化CO₂还原制甲醇铜基催化剂的研究已经取得了一定进展,但目前仍处于实验室研究阶段,距离工业应用尚有距离。现有铜基催化剂主要存在产物选择性不理想、催化机理不明确等问题,未来研究可关注以下几个方面:

(1)需要开发符合工业化要求的高催化性能催化剂。目前研究人员已经在实验室条件下获得了较高的甲醇选择性,但工业应用要求催化剂能够在高电流密度(> 100 mA/cm²)下长期稳定运行。未来可考虑利用强金属-载体作用稳定单原子Cu,或设计在还原电位下能动态保持Cu²⁺/Cu⁺/Cu⁰活性界面的预催化剂。

(2)需要构建高能量转换效率的电催化装置。现有的H型电解池在传质与能耗方面存在较大限制。为实现更低的能耗和更高的电流密度,流动池和膜电极电解池(MEA)已成为前沿方向,流动池的核心设计是强制将CO₂饱和的电解液或气态CO₂泵送至电极表面,由此能显著提高反应物的传质效率,使电流密度能够获得数量级的提升;MEA则将阴极催化剂层、阳极催化剂层和离子交换膜热压成一体化组件,通过构建“零间隙”结构,显著降低电流损失。

(3)需要加大对阳极反应的研究力度。要想实现商业化,除了对阴极CO₂还原反应进行研究,还要对阳极反应进行深入研究,如用醇氧化替代析氧反应,以降低整体能耗。同时,需要关注电极材料的开发。

(4)需要关注应用先进表征技术揭示电催化CO₂还原的反应路径和反应机制。原位X射线吸收

谱、原位红外光谱等表征技术在微观表征方面具有较大优势,能较好地检测反应中间体形成、识别活性位点和确认反应路径,从而为反应机理提供新的认知,进而为新型催化剂制备提供理论支撑。

参考文献

- [1] 何水森,王丽,王寒露,等. CO₂还原合成甲醇反应器研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2026, 51(1): 1-15.
HE S S, WANG L, WANG H L, et al. Research progress on reaction pathways and catalysts for CO₂ hydrogenation to aromatics [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2026, 51(1): 1-15.
- [2] 陈阿小,郑宝旭,赵伟明,等. CO₂催化转化技术研究进展[J]. 现代化工, 2025, 45(6): 26-31.
CHEN A X, ZHENG B X, ZHAO W M, et al. Research progress on CO₂ catalytic conversion technology [J]. Modern Chemical Industry, 2025, 45(6): 26-31.
- [3] 张文龙. 二氧化碳加氢制甲醇的研究进展[J]. 化工设计通讯, 2024, 50(6): 96-98.
ZHANG W L. Research progress in carbon dioxide hydrogenation to methanol [J]. Chemical Engineering Design Communication, 2024, 50(6): 96-98.
- [4] 赵浙灵,廉红蕾. CO₂电还原制C₂₊产物选择性影响因素研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2026, 51(2): 1-10.
ZHAO X L, LIAN H L. Research progress on factors influencing selectivity of C₂₊ products in electrochemical CO₂ reduction [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2026, 51(2): 1-10.
- [5] 刘旭升,李泽洋,杨宇森,等. 电催化二氧化碳还原制备气态产物的研究进展[J]. 化工学报, 2024, 75(7): 2385-2408.
LIU X S, LI Z Y, YANG Y S, et al. Research progress on electrocatalytic carbon dioxide reduction to gaseous products [J]. Journal of Chemical Engineering, 2024, 75(7): 2385-2408.
- [6] 贾淑娜,王志强,赵健,等. 用于高效电催化还原CO₂催化剂的研究进展[J]. 天津化工, 2025, 39(5): 22-25.
JIA S N, WANG Z Q, ZHAO J, et al. Research progress of catalysts for efficient electrocatalytic reduction of CO₂ [J]. Tianjin Chemical Industry, 2025, 39(5): 22-25.
- [7] BISWAL T, SHADANGI K P, SARANGI P K, et al. Conversion of carbon dioxide to methanol: A comprehensive review [J]. Chemosphere, 2022, 298: 1-20.
- [8] RAJARAM R, KARUPPUSAMY S, JEYAKUMAR T C, et al. Recent advances in the development of various electrocatalysts for CO₂ reduction reactions: A review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1038: 182601.
- [9] ZHANG L, ZHAO Z J, GONG J L. Nanostructured materials for heterogeneous electrocatalytic CO₂ reduction and their related reaction mechanisms [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(38): 11326-11353.
- [10] 王茹洁,赵华君,齐彩娆,等. 电催化还原CO₂制单碳产物

- 反应机理及催化剂研究进展[J]. 天然气化工—C1化学与化工, 2022, 47(2): 11-17.
- WANG R J, ZHAO H J, QI C R, et al. Research progress on reaction mechanism and catalysts of electrocatalytic reduction of CO₂ to single-carbon compounds [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2022, 47(2): 11-17.
- [11] 陈阿小, 郑宝旭, 赵伟明, 等. 电催化还原 CO₂ 生成高值化学品研究进展[J]. 现代化工, 2025, 45(4): 43-48.
- CHEN A X, ZHENG B X, ZHAO W M, et al. Research progress on electrocatalytic reduction of CO₂ to generate high-value chemicals [J]. Modern Chemical Industry, 2025, 45(4): 43-48.
- [12] QIN S, GE C R, KONG X M, et al. Photothermal catalytic reduction of CO₂ by cobalt silicate heterojunction constructed from clay minerals [J]. Catalysts, 2022, 13(1): 32.
- [13] 孙书桩, 郭亚飞, 赵传文, 等. 二氧化碳捕集与利用一体化技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2025, 31(6): 53-107.
- SUN S Z, GUO Y F, ZHAO C W, et al. Recent progress on integrated carbon dioxide capture and utilization technology [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(6): 53-107.
- [14] 李鹏阳, 张彩东, 王改荣, 等. CO₂ 还原合成甲醇反应器研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2025, 50(3): 1-11.
- LI P Y, ZHANG C D, WANG G R, et al. Research progress on reactors for reduction of CO₂ to methanol [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2025, 50(3): 1-11.
- [15] 吴孝炯, 卢得勇, 伍人先, 等. 电催化 CO₂ 还原技术研究进展: 从实验室走向工业化[J]. 应用化工, 2025, 55(1): 1-9.
- WU X J, LU D Y, WU R X, et al. Progress of the electrocatalytic CO₂ reduction: From bench scale to industrial scale [J]. Applied Chemical Industry, 2025, 55(1): 1-9.
- [16] LOPRETE F, BRANDI E T, CALCAGNO F, et al. Advancing CO₂ conversion with Cu-LDHs: A review of computational and experimental studies [J]. The Chemical Record, 2025, 25(7): e202500014
- [17] LIU Y R, LI F F, ZHANG X P, et al. Recent progress on electrochemical reduction of CO₂ to methanol [J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2020, 23: 10-17.
- [18] LOW Q H, LOO N W X, CALLE V F, et al. Enhanced electroreduction of carbon dioxide to methanol using zinc dendrites pulse-deposited on silver foam [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(8): 2256-2260.
- [19] KONG S Y, LV X M, WANG X, et al. Delocalization state-induced selective bond breaking for efficient methanol electrosynthesis from CO₂ [J]. Nature Catalysis, 2023, 6(1): 6-15.
- [20] ZHAI L N, CUI C N, ZHAO Y T, et al. Titania-Modified silver electrocatalyst for selective CO₂ reduction to CH₃OH and CH₄ from DFT study [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2017, 121(30): 16275-16282.
- [21] KUHL K P, HATSUKADE T, CAVE E R, et al. Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(40): 14107-14113.
- [22] NIE X W, LUO W J, JANIK M J, et al. Reaction mechanisms of CO₂ electrochemical reduction on Cu(111) determined with density functional theory [J]. Journal of Catalysis, 2014, 312: 108-122.
- [23] ZHANG G, WANG T, ZHANG M M, et al. Selective CO₂ electroreduction to methanol via enhanced oxygen bonding [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 7768.
- [24] DUFF C S, LAWRENCE M J, RODRIGUEZ P. Role of the adsorbed oxygen species in the selective electrochemical reduction of CO₂ to alcohols and carbonyls on copper electrodes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 129(42): 13099-13104.
- [25] HOSSAIN S S, RAHMAN S U, AHMED S. Electrochemical reduction of carbon dioxide over CNT-supported nanoscale copper electrocatalysts [J]. Journal of Nanomaterials, 2014, (1): 374318.
- [26] HUANG J Z, GUO X R, YUE G Q, et al. Boosting CH₃OH production in electrocatalytic CO₂ reduction over partially oxidized 5 nm cobalt nanoparticles dispersed on single-layer nitrogen-doped graphene [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(51): 44403-44414.
- [27] 宋敬璇, 董方园, 邓梓瑜, 等. 双金属衍生材料电催化还原二氧化碳的研究进展[J]. 分析化学进展, 2025, 15(1): 43-51.
- SONG J X, DONG F Y, DENG Z Y, et al. Research progress on electrocatalytic reduction of carbon dioxide by bimetallic derived materials [J]. Advances in Analytical Chemistry, 2025, 15(1): 43-51.
- [28] PENG J Y, ZHANG Q, ZHOU Y, et al. Cold plasma-activated Cu-Co catalysts with CN vacancies for enhancing CO₂ electroreduction to low-carbon alcohol [J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 85(10): 108-115.
- [29] LI P S, BI J H, LIU J Y, et al. In situ dual doping for constructing efficient CO₂-to-methanol electrocatalysts [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 1965.
- [30] SCHIZODIMOU A, KYRIACOU G. Acceleration of the reduction of carbon dioxide in the presence of multivalent cations [J]. Electrochimica Acta, 2012, 78: 171-176.
- [31] LIU B Q, YAO X, ZHANG Z J, et al. Synthesis of Cu₂O nanostructures with tunable crystal facets for electrochemical CO₂ reduction to alcohols [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(33): 39165-39177
- [32] ALBO J, IRABIEN A. Cu₂O-loaded gas diffusion electrodes for the continuous electrochemical reduction of CO₂ to methanol [J]. Journal of Catalysis, 2016, 343: 232-239.
- [33] HAZARIKA J, MANNA M S. Electrochemical reduction of CO₂ to methanol with synthesized Cu₂O nanocatalyst: Study of the selectivity [J]. Electrochimica Acta, 2019, 328: 135053.
- [34] ROY A, JADHAV H S, GIL S J. Cu₂O/CuO electrocatalyst for electrochemical reduction of carbon dioxide to methanol

- [J]. *Electroanalysis*, 2021, 33(3): 705-712.
- [35] LI J H, LUO H Q, LI B, et al. Application of MOF-derived materials as electrocatalysts for CO₂ conversion [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7(23): 6107-6129.
- [36] MAZARI S A, HOSSAIN N, BASIRUN W J, et al. An overview of catalytic conversion of CO₂ into fuels and chemicals using metal organic frameworks [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 149: 67-92.
- [37] 梁梅, 祝贺, 张宸铭, 等. MOFs基材料在电催化还原CO₂中的应用[J]. *应用化工*, 2024, 53(9): 2202-2205+2210.
- LIANG M, ZHU H, ZHANG C M, et al. Application of MOFs-based materials in electrocatalytic reduction of CO₂ [J]. *Applied Chemical Industry*, 2024, 53(9): 2202-2205+2210.
- [38] ZHANG T, LIU H, HAN X, et al. Improvement of carbon dioxide electroreduction by crystal surface modification of ZIF-8 [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(16): 5234-5242.
- [39] ZHUO L L, CHEN P, ZHENG K, et al. Flexible cuprous triazolate frameworks as highly stable and efficient electrocatalysts for CO₂ reduction with tunable C₂H₄/CH₄ selectivity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(28): e202204967-e202204971.
- [40] ZHOU L Y, LI H J, WANG D D, et al. Ultra-small size ZIF-8 materials for efficient and selective electrocatalytic reduction of CO₂ to CO [J]. *Electroanalysis*, 2023, 35(1): 291-301.
- [41] SATHIYAN K, DUTTA A, MARKS V, et al. Nano-encapsulation: overcoming conductivity limitations by growing MOF nanoparticles in meso-porous carbon enables high electrocatalytic performance [J]. *NPG Asia Materials*, 2023, 15(1): 18-27.
- [42] 李俭, 王斯坦. 机器学习在CO₂电催化中的前沿应用[J]. *环境保护前沿*, 2024, 14(3): 649-662.
- LI J, WANG S T. Cutting-edge applications of machine learning in the electrochemical reduction of CO₂ [J]. 2024, 14(3): 649-662.
- [43] YUAN J L, CHEN Y R, LIU F, et al. Fabrication of dual atomic copper-indium (CuIn) catalysts for electrochemical CO₂ reduction to methanol [J]. *Catalysis Communications*, 2023, 117: 106640.
- [44] PERFECTO I M, ALBO J, BEOBIDE G, et al. Synthesis of heterometallic metal-organic frameworks and their performance as electrocatalyst for CO₂ reduction [J]. *RSE Advances*, 2018, 38(8): 21092-21099.
- [45] LI M H, WANG H F, LUO W, et al. Heterogeneous single-atom catalysts for electrochemical CO₂ reduction reaction [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(34): 2001848.
- [46] SU J N, ZHUANG L Z, ZHANG S S, et al. Single atom catalyst for electrocatalysis [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(10): 2947-2962.
- [47] ZHENG X B, LI P, DOU S X, et al. Non-carbon-supported single-atom site catalysts for electrocatalysis [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(5): 2809-2858.
- [48] LU Y B, ZHANG Z H, WANG H M, et al. Toward efficient single-atom catalysts for renewable fuels and chemicals production from biomass and CO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 292: 120162.
- [49] BACK S, LIM J, KIM N Y, et al. Single-atom catalysts for CO₂ electroreduction with significant activity and selectivity improvements [J]. *Chemical Science*, 2017, 8(2): 1090-1096.
- [50] ZHANG J C, CAI W Z, HU F X, et al. Recent advances in single atom catalysts for the electrochemical carbon dioxide reduction reaction [J]. *Chemical Science*, 2021, 12(20): 6800-6819.
- [51] YANG H P, WU Y, LI G D, et al. Scalable production of efficient single-atom copper decorated carbon membranes for CO₂ electroreduction to methanol [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(32): 12717-12723.
- [52] FENG X T, SHANG Z, QIN, R, et al. Advances in single-atom catalysts for electrocatalytic CO₂ reduction [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, 40(4): 2305005.
- [53] NGUYEN T N, SALEHI M, QUYET V L, et al. Fundamentals of electrochemical CO₂ reduction on single-metal-atom catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(17): 10068-10095.
- [54] ZHAO Q, ZHANG C, HU R M, et al. Selective etching quaternary MAX phase toward single atom copper immobilized MXene (Ti₃C₂Cl_x) for efficient CO₂ electroreduction to methanol [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 4927-4936.
- [55] 刘嘉敏, 越婷婷, 常迎, 等. CO₂RR稀土基催化剂的研究进展[J]. *石油化工高等学校校报*, 2023, 36(4): 1-12.
- LIU J M, YUE T T, CHANG Y, et al. Research progress on rare earth-based catalysts for CO₂ reduction reaction (CO₂RR) [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2023, 36(4): 1-12.
- [56] KOUR G, MAO X, DU A. Single copper atoms supported on ZnS as an efficient catalyst for electrochemical reduction of CO to CH₃OH [J]. *ChemNanoMat*, 2020, 6(12): 1806-1811.
- [57] ZHAO Q, ZHANG C, HU R M, et al. Selective etching quaternary MAX phase toward single atom copper immobilized MXene (Ti₃C₂Cl_x) for efficient CO₂ electroreduction to methanol [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 4927-4936.
- [58] YANG D X, ZHU Q G, CHEN C J, et al. Selective electroreduction of carbon dioxide to methanol on copper selenide nanocatalysts [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 677.
- [59] HUSSAIN N, ABDELKAREEM M A, ALAWADHI H, et al. Synthesis of Cu-g-C₃N₄/MoS₂ composite as a catalyst for electrochemical CO₂ reduction to alcohols [J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 258: 117757.
- [60] HUSSAIN N, ABDELKAREEM M A, ALAWADHI H, et al. Novel ternary CuO-ZnO-MoS₂ composite material for electrochemical CO₂ reduction to alcohols [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 549: 232128.