综述

**引用格式:** *J. Inorg. Mater.*, XXXX, XX(XX): XXXX

**DOI:** 10.15541/jim20260303

# 非铜基催化剂电催化还原 $CO_2$ 合成多碳产物的研究进展

王 寅[1], 李 扬[1], 贺成功[1], 高 健[2], 包永春[1]

(1. 内蒙古民族大学 化学与材料学院, 内蒙古自治区固体化学与电池重点实验室, 锂硫电池储能内蒙古自治区工程研究中心, 通辽 028000; 2. 呼伦贝尔第二人民医院, 呼伦贝尔 021000)

**摘 要**: 电催化二氧化碳还原反应($CO_2RR$)能将 $CO_2$ 温室气体转化为高附加值的多碳($C_{2+}$)产物, 为实现碳中和与可再生能源的储存利用提供了有效途径。目前, 电催化 $CO_2$ 还原合成 $C_{2+}$产物的催化剂主要为含铜材料, 但其存在稳定性不足、单一产物选择性低等限制。近年来, 非铜基电催化剂合成 $C_{2+}$的研究被广泛关注。本文系统梳理了非铜基催化剂电催化 $CO_2RR$ 合成 $C_{2+}$产物的研究进展, 深入分析了非金属、贵金属、d 区非铜金属和 p 区金属化合物等在催化剂设计、局域结构优化与增强 $CO_2$ 活化、促进 C–C 偶联和提升催化稳定性间的构效关系, 揭示了不同元素组成与局域配位环境对反应路径和 $C_{2+}$产物选择性的调控规律。目前已报道的非铜基催化剂仍存在大电流密度下催化中心结构演变、催化失活和催化机制不明等问题, 且缺乏工业级电解体系的系统研究。最后, 针对未来先进催化材料高通量筛选、高性能催化体系设计构建、催化过程监控与机制研究, 以及稳定大电流电解器件的工业级应用等未来研究方向进行了展望, 以期为非铜基 $C_{2+}$电催化剂的理性设计与工业化应用提供参考。

**关 键 词:** 电催化; 二氧化碳还原反应; 非铜基催化剂; $C_{2+}$产物; 综述

**中图分类号:** TQ426

# Research Progress on Non-Copper-based Electrocatalysts for $CO_2$ Reduction to $C_{2+}$ Products

WANG Yin[1], LI Yang[1], HE Chenggong[1], GAO Jian[2], BAO Yongchun[1]

(1. Inner Mongolia Engineering Research Centre of Lithium-Sulfur Battery Energy Storage, Inner Mongolia Key Laboratory of Solid State Chemistry for Battery, College of Chemistry and Materials Science, Inner Mongolia Minzu University, Tongliao 028000, China; 2. Hulunbuir Second Peoples Hospital, Hulunbuir 021000, China)

**Abstract**: Electrocatalytic carbon dioxide reduction reaction ($CO_2RR$) can convert the greenhouse gas $CO_2$ into high valued multi-carbon ($C_{2+}$) products, providing an effective pathway to achieve carbon neutrality and renewable energy storage. Currently, copper-containing materials are the dominant catalysts for electrocatalytic $CO_2$ conversion to $C_{2+}$ products. However, the insufficient stability and low single-product selectivity seriously hinder their large-scale application. In recent years, non-copper electrocatalysts have attracted extensive attention for $C_{2+}$ electrosynthesis. This review systematically summarizes the progress on non-copper-based catalysts in electrocatalytic $CO_2$ reduction to $C_{2+}$ products, and thoroughly analyzes the structure-performance relationships among non-metallic, precious metal, d-block non-copper metal, and p-block metal compounds, particularly in catalyst design, local structural optimization, enhanced $CO_2$ activation, promoted C–C coupling, and improved stability, revealing the regulatory roles of elemental composition and local coordination environment in steering

收稿日期: 2026-07-14; 收到修改稿日期: 2026-09-29; 网上出版日期:

基金项目: 内蒙古自治区重点实验室建设项目(SYS25003); 内蒙古自治区高等学校青年科技英才项目(NJYT24023); 内蒙古民族大学绿色光电催化功能分子转化团队

Inner Mongolia Autonomous Region Key Laboratory Innovation Platform Construction Project (SYS25003), Program for Young Talents of Science and Technology in Universities of Inner Mongolia Autonomous Region (NJYT24023); Scientific and Technological Innovation Team of Inner Mongolia Minzu University

作者简介: 王 寅(1989–), 男, 博士, 副教授. E-mail: ywang@imun.edu.cn

WANG Yin (1989–), male, doctor, associate professor. E-mail: ywang@imun.edu.cn

reaction pathways and product selectivity. However, non-copper catalysts still face challenges including unclear structural evolution and active-site deactivation mechanisms during electrolysis at large current density, and their application in industrial-level electrolysis cell has not yet been realized. Finally, the perspectives are provided on high-throughput screening of advanced catalytic materials, design and construction of high-performance catalytic systems, catalytic process monitoring and mechanistic investigation, and industrial-scale application of stable high-current electrolysis, aiming to provide guidance for the rational design and industrialization of non-copper electrocatalysts.

**Keywords**: electrocatalysis; carbon dioxide reduction reaction; non-copper catalyst; $C_{2+}$ product; review

全球能源需求持续增长、化石资源储量有限、气候变化问题日益严重[1-5], 而大量二氧化碳($CO_2$)排放进一步加剧了全球气候变暖, 破坏了自然界碳循环平衡。因此, 以 $CO_2$ 为原料制备高附加值化学品和燃料, 发展绿色、可持续的负碳技术已成为迫切需求, 是绿色化学领域的重要研究方向[6-10]。电催化二氧化碳还原反应($CO_2RR$)能够利用可再生电能将 $CO_2$ 还原生成碳氢燃料和醇、酸、酮等高附加值化学品, 是一条极具前景的碳中和路径, 而且其具有操作条件温和、反应速率可控等优点[11-14]。$CO_2RR$ 的还原产物主要包含单碳($C_1$, 如 CO、HCOOH、$CH_3OH$、$CH_4$ 等)和多碳($C_{2+}$, 如 $C_2H_4$、$C_2H_6$、$CH_3CH_2OH$、$CH_3CHO$、$CH_3COOH$、$C_3H_6O$ 等)。大量科学研究力求在 $CO_2RR$ 领域追求优异的性能指标, 如法拉第效率(Faradaic efficiency, FE)、还原过电势、分电流密度、$CO_2$ 转换能量效率(Energy efficiency, EE)、催化稳定性和整体经济效益[15-18]。目前, 生成 $C_1$ 产物(如 CO、HCOOH)方面的研究已经取得显著进展[19-20], 但高效、高选择性地合成 $C_{2+}$ 产物仍面临巨大挑战。

由于 $CO_2$ 分子的偶极矩为零, C=O 键的键能为 750 kJ·mol$^{-1}$, 化学性质极其稳定, 致使 $CO_2$ 活化转化需要很高的能量[21-23]。因此, 需使用催化剂以降低 $CO_2$ 转化反应的热力学能垒, 并提高 $CO_2$ 转化动力学速率。金属[24-27]及金属配合物的 $CO_2RR$ 电催化剂[28-30]已得到广泛研究。在过渡金属催化剂中, 铜(Cu)基材料凭借其适中的 CO 结合能力、本征 C–C 偶联活性和 d 轨道电子结构, 具有生成乙烯和乙醇等 $C_{2+}$ 产物的独特优势[31-32]。实验表明 Cu 基催化剂在碱性条件下 $C_{2+}$ 产物的 FE 可达 70%~90%[33]。尽管 Cu 基催化剂的研究不断取得进展, 但 Cu 固有性质引起的结构稳定性差[34]、单一产物选择性不足[35]等问题, 在规模化电催化 $CO_2$ 还原制备 $C_{2+}$ 产物方面仍然面临巨大挑战[36-38]。因此, 开发用于合成 $C_{2+}$ 产物的非 Cu 基催化剂具有较大潜力。非 Cu 基催化剂可调的电子结构、丰富的活性位点类型与独特的 C–C 偶联机制, 为解决 Cu 基催化剂的问题提供了新思路。由于 Cu 原子对 CO 的吸附能适中, 高覆盖度的*CO 容易在相邻 Cu 位点二聚生成 $C_{2+}$ 产物。而非 Cu 材料对 CO 结合过强或过弱, 很难完成*CO 的缩聚反应, 其实现 C–C 偶联的关键在于调控催化中心的局域电子结构, 优化不同过渡态的吸附适配, 以完成*CHO、*COOH 和*COH 等多种中间体的交叉偶联路径。以此为基础, 活性位点需从单原子转化为原子团簇、合金和限域孔道等多维结构, 以提供不同中间体吸附位点并降低偶联能垒。研究非 Cu 电催化剂 $CO_2RR$ 合成 $C_{2+}$, 有助于更深入地理解 C–C 键的形成机制, 并促进未来应用中除铜外其他有效 $CO_2RR$ 电催化剂的发现与开发。目前, 已有部分研究使用非 Cu 基催化剂将 $CO_2$ 还原为 $C_{2+}$ 产物。Ag 基催化剂通过合金化(如 Pd-Ag、Au-Ag)调控*CO 吸附强度, 既能抑制析氢反应(HER), 又可促进 CO 二聚生成 $C_2H_4$[39]; Ni 基氧化物(如 NiO、$Ni_2P$)可通过氧空位激活 $CO_2$ 分子, 实现 $CO_2$ 与 COOH 的直接偶联, 开辟了非传统 C–C 偶联路径[40]; 使用碳负载 Sn 催化剂, 当 Sn 负载量为 1.2%(质量分数)时, 乙醇的 FE 达 92%[41]; Pd 单原子催化剂则依托原子级分散的活性位点, 在酸性条件下仍能实现 $C_{2+}$ 产物的高效生成, 突破了传统 $CO_2RR$ 对碱性电解质的依赖[38]。此外, $CO_2RR$ 常伴随 HER, 限制 $C_{2+}$ 产物的选择性, 抑制 HER 的发生, 因此催化剂设计的核心挑战不仅在于提升其对 $C_{2+}$ 产物的选择性和活性, 还在于确保长期运行稳定性, 开发具有高选择性、稳定性和成本效益的催化剂, 这对推动 $CO_2RR$ 的发展具有重要的工业价值和科学意义。

虽然基于非铜基 $CO_2RR$ 电催化剂合成 $C_{2+}$ 产物方面的综述已见报道, 但其主要关注催化产物的分类与调控, 忽略了不同类型催化材料的设计合成与结构调控策略, 并缺少催化位点局域微环境与 C–C 偶联路径和产物选择性关系的系统性梳理[42-43]。因

此，本文系统归纳了不同类别非铜电催化剂在 $CO_2RR$ 中生成 $C_{2+}$ 产物的设计原则与性能优化策略。首先介绍了 $CO_2RR$ 合成 $C_{2+}$ 产物的基础原理，着重关注催化剂的设计策略；然后从非金属、贵金属、d 区非铜过渡金属和 p 区金属化合物的组成结构特性角度出发，分析了不同类型非铜电催化材料提升 $CO_2RR$ 合成 $C_{2+}$ 产物选择性与稳定性的策略(图 1)；最后，从先进催化材料高通量筛选、高性能催化体系设计构建、催化过程监控与机制研究、稳定大电流电解器件的工业级应用等四个方面对非铜电催化剂的未来研究方向进行了展望。

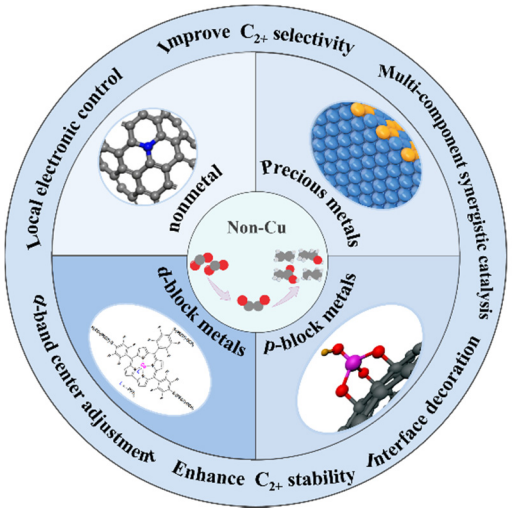



图 1　非铜基催化剂电还原 $CO_2$ 合成 $C_{2+}$ 产物

Fig. 1　Non-copper based electrocatalysts for $CO_2$ electroreduction to $C_{2+}$ products.

# 1　电催化还原 $CO_2$ 合成 $C_{2+}$ 产物原理

## 1.1　电催化 $CO_2RR$ 原理

$CO_2RR$ 涉及复杂的质子耦合电子转移(PCET)过程，在不同催化系统中存在多种中间体和反应路径，会生成不同还原产物。由于 $C_{2+}$ 产物(如 $C_2H_4$、$CH_3CH_2OH$、$CH_3COOH$ 等)[44-45]具有更高的能量密度和附加值，比 $C_1$ 产物更具市场前景，所以高选择性地生成 $C_{2+}$ 产物是 $CO_2RR$ 领域的核心目标。然而，由于其反应路径复杂、C–C 偶联动力学缓慢以及与 HER 的竞争[46-47]，实现选择性生成 $C_{2+}$ 产物的高 FE 仍是一项艰巨的挑战。$CO_2$ 是线性分子，具有极高的热力学稳定性，需克服较高的活化能垒才可转化为关键中间体*CO[48-49]，只有邻近的 $C_1$ 中间体克服静电作用进行 C–C 偶联才能合成多碳产物。此外，反应过程中存在多条竞争路径(CO 过度加氢生成 $CH_4$，*OCCO 深度加氢生成乙醇)和竞争性 HER。

实现选择性生成 $C_{2+}$ 产物的关键在于能准确控制 C–C 偶联路径及其中间体的演化方向，$12e^-$ 过程会形成乙烯及乙醇。通过 C–C 偶联及 PCET 过程生成的*COCOH/*COCHO 等氢化二聚体与催化剂表面的结合方式直接影响产物的选择性：通过桥联碳和氧原子到催化剂表面或通过两个碳原子与催化剂表面结合，促进乙烯和乙醇形成；在异质界面吸附 *OCCOH，促进 C–C 二聚生成乙烯[50-51]。乙烯与乙醇都是从*CHCOH 中间体出发，经 C–O 键断裂形成乙烯或通过质子化形成乙醇[52-53]，也可参与 PCET 过程与*CO 进行 C–C 偶联生成丙醇。

## 1.2　C–C 偶联合成 $C_{2+}$ 产物原理

C–C 偶联步骤是决定催化剂发生 $CO_2RR$ 生成 $C_2$ 的关键步骤。催化剂表面两个相邻的 $C_1$ 中间体(*CO、*CHO、*COH 等)通过电荷转移和空间重构形成 C–C 键，然后经过加氢/脱氢等路径生成不同的 $C_{2+}$ 产物(图 2)。$C_{2+}$ 的生成效率与 C–C 偶联过程密切相关：*CO 和*CO(或*CHO)中间体相互作用形成 $C_2$ 物种[54-56]；中间体*CO 可以促进 C–C 偶联，*CO 的表面覆盖率增加可以进一步提高 C–C 偶联效率，生成*OCCO、*CHCOH 和*CCH 等中间体，这些中间体能有效催化 $CO_2$ 转化为 $C_{2+}$ 还原产物[57-58]。C–C 偶联的主要反应路线有两种：一是两个*CO 直接进行二聚反应，形成*CO-*CO 或*OCCO，然后经过 PCET 生成氢化物种，如*CO-*COH 和其他 $C_2$ 中间体，从而形成乙烯[59-60]；二是*CO 与部分氢化的 $C_1$ 物种(*COH 或*CHO)之间发生不对称偶联生成 *COCHO，其中*COH 作为反应性亲电子体，与邻近的*CO 相互作用形成*COH-CO 或*CO-CHO 中间体[61]，这些中间体氢化后进一步转化为*OCH-CHO 或*OCH-COH，再通过 PECT 生成乙烯或乙醇[62-63]。C–C 偶联生成 $C_{2+}$ 产物的关键在于催化剂表面能同时稳定两个 $C_1$ 中间体(如*CO、*COH、*CHO 等)并降低它们之间的静电排斥。因此，催化剂需要具有适中的*CO 结合强度(避免脱附或毒化)、充足的缺陷位点以及合适的*H/*CO 比例。在电催化中，提高 *CO 覆盖度、施加合适的还原电位、负载碱金属阳离子，均能有效促进 C–C 偶联，并抑制 HER，从而选择性地生成乙烯、乙醇等 $C_{2+}$ 产物。

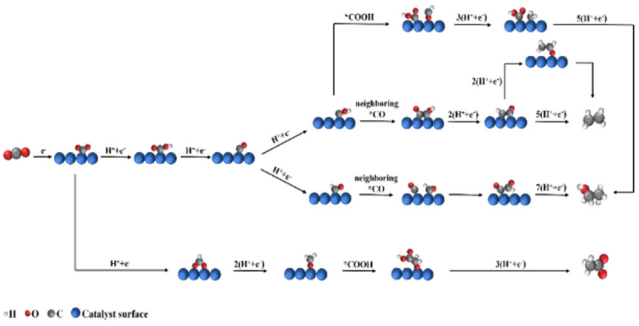


图 2　$CO_2RR$ 合成 $C_{2+}$产物反应路径

Fig. 2　Reaction pathways of $CO_2RR$ towards $C_{2+}$ products.

## 2　非铜基催化剂

Cu 基催化剂是目前唯一能高效生产 $C_{2+}$产物的金属，其独特的电子结构、中间体吸附能和促进 C–C 偶联反应等将 $CO_2$ 还原为 $C_{2+}$产物。Cu 的 d 带中心位置通过调控 Cu 的晶相、氧化态等优化 Cu 的电子结构，增强中间体吸附[64-65]; Cu 表面可促进偶联反应，稳定多种关键中间体[66-67]。但它存在明显不足，如产物选择性低、稳定性差、过电位较高和析氢副反应竞争等[68-72]。为了弥补 Cu 的局限性并探索新的反应机理，本章节系统总结了非铜电催化剂电催化 $CO_2RR$ 生成 $C_{2+}$的最新进展，包括非金属、贵金属、d 区非铜金属和 p 区金属催化剂，为设计非金属催化剂、单原子催化剂和复合催化剂等提供新思路。

### 2.1　非金属催化剂

与传统的金属催化剂相比，非金属催化剂尤其是碳基材料，如碳纳米材料(纳米纤维、纳米管和石墨烯)具有高化学稳定性、大比表面积以及适中的导电性[73]，被广泛用作 $CO_2RR$ 的催化材料，产物以 CO 为主。

纯碳材料的 C 原子为 $sp^2$ 杂化，整体成电中性，这种结构导致其对 $CO_2$ 分子的活化能力极弱，无法有效吸附和活化惰性的 $CO_2$ 分子，难以有效稳定关键中间体，使其反应能垒较高，从而限制生成 $C_{2+}$产物。纯碳材料的电子结构难以通过自身调节来优化反应路径，通过杂原子掺杂(如 N、B、S 等)或构建有序孔道结构，可改变碳材料的局部电子结构，从而产生带电活性位点，显著提升催化性能。Wu 等[74]将氮掺杂到石墨烯量子点(NGQDs)上，在–0.74 V 相对于可逆氢电极(*vs*. RHE)电位下，$CO_2$ 还原产物中 $C_{2+}$的选择性达到 31%(所有 $CO_2$ 还原产物的选择性归一化结果，不含 $H_2$)，实验结果证实 NGQDs 通过调控中间体吸附与 C–C 偶联过程，提高了 $CO_2$ 电还原为高附加值多碳产物的能力(图 3(a, b))。纳米级 NGQDs 可最大限度地暴露边缘位点，容纳更多吡啶氮，并与相邻 C 原子构成不同的催化活性位点，有利于 $CO_2$ 的吸附和传质，进一步提升 $C_{2+}$产物的选择性。此外，N 原子的电负性比 C 原子大，N 原子会吸引碳骨架中的电子，使相邻的 C 原子带正电，这种 C 原子对 $CO_2$ 分子有更强的吸附和活化能力，降低 $CO_2$ 初步还原为*COOH 中间体的能垒，促进 C–C 键生成。

为进一步提升 $C_{2+}$产物的性能，研究者提出采用硼氮共掺杂金刚石的策略[75]。硼氮共掺杂金刚石(BND)是一种具有良好稳定性的潜在电催化剂，B 原子具有缺电子特性，能增强对 $CO_2$ 分子的吸附，促进 $CO_2$ 活化，而 N 原子具有富电子特性，能促进质子转移，优化中间体的吸附能，使催化剂更倾向于将 $CO_2$ 还原为 $C_{2+}$产物。Liu 等[76]使用 BND 作为电极，乙醇的 FE 达 93.2%(–1.0 V (*vs*. RHE))，在 16 次连续 $CO_2$ 还原实验中，乙醇的 FE 始终维持在 90%左右(图 3(c, d))。该实验在 BND 催化剂上实现了将 $CO_2$ 高效且选择性地还原为乙醇，且乙醇产率比副产物高出一个数量级。

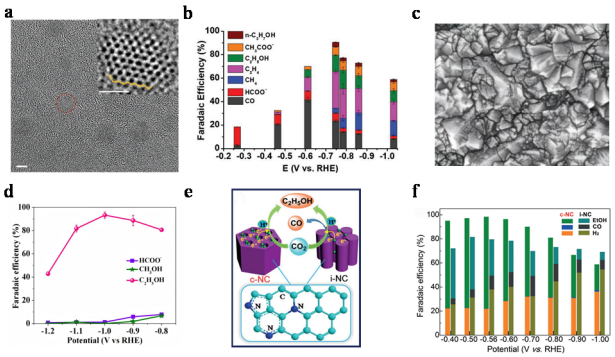


图 3　非金属催化剂的形貌和 $CO_2RR$ 性能

Fig. 3　Morphology and $CO_2RR$ performance of metal-free catalysts.

(a) Transmission electron microscope (TEM) image and (b) product distributions of NGQDs[74]; (c) Scanning electron microscope (SEM) image and (d) products FE of BND[76]; (e) Schematic illustration and (f) product selectivity of $CO_2RR$ over c-NC and i-NC catalysts[73]

此外，还有研究通过有序孔道结构稳定中间体。有序介孔碳材料具备许多电催化优势，如大比表面积、可调控的孔结构、均匀的通道排布、优异的化学稳定性及高电导率，为电催化 $CO_2$ 还原提供了结构基础[77]。Song 等[73]设计了一种具有圆柱形通道的介孔碳催化剂(c-NC)，在–0.56 V (*vs*. RHE)电位下，乙醇的 FE 可达 77%(图 3(e, f))。高度有序、均匀圆

柱形的介孔碳将氮位点均匀分布在通道内，提供更高效的电子传输路径；高电子密度的限域空间可增强*CO 的吸附稳定性，有效抑制*CO 的脱附使其进行二聚反应，有利于 $C_{2+}$产物生成。

非金属元素能够避免金属催化剂活性位点团聚、金属溶解和还原重构引起的稳定性差问题，同时 B、C、N 等与 $CO_2$ 的吸附方式与金属位点存在显著差异，为 C–C 偶联提供了非传统路径。非金属碳基催化剂通过 $CO_2$RR 合成 $C_{2+}$产物的性能已有显著提升，在该过程中，碳材料对*CO 等关键中间体的吸附过弱使 C–C 偶联步骤难以进行。针对该问题，研究者主要从材料设计的角度出发，对碳材料的电子结构和几何结构进行协同调控。引入杂原子(N、P)进行掺杂，可以改变局部电荷分布，提供高活性位点，抑制竞争性的 HER；构建有序的圆柱形介孔通道，提高表面电荷密度，供给二聚反应所需要的电子，增强*CO 吸附稳定性，促进其二聚化生成 $C_{2+}$产物。但非金属催化材料仍面临以下问题：(1)非金属位点对 $CO_2$ 中间体的吸附较弱，C–C 偶联仅能在电子局域的限域孔道或边缘缺陷处完成，$C_{2+}$选择性受限；(2)非金属催化剂的水裂解能力较差，供质子能力不足，致使反应动力学缓慢，生成 $C_{2+}$产率受限。

## 2.2 贵金属催化剂

贵金属单质 Ag 及 Au 在进行 $CO_2$RR 时通常以 CO 为主要产物。研究表明，纯 Ag 电极在高电位下仅能将 $CO_2$ 还原生成微量乙醇(FE＜0.1%)(图 4(a))[78]。由于 Ag、Au 单质对*CO 中间体的吸附太弱，生成的 CO 很容易脱附，导致 C–C 偶联无法发生，而且常规 Ag、Au 电极在大多数电位范围内仅能将 $CO_2$ 还原为 CO，深度还原需要极高过电位，才能提供充足质子，促进少量*CO 中间体在脱附前进一步还原生成乙醇。

为解决该问题，研究者通过调控催化剂形貌来增加低配位活性位点密度，增强*CO 吸附，提高表面覆盖度。Dutta 等[79]使用一种具有独特介孔结构的泡沫银电催化剂，在–1.5 V (*vs*. RHE)电位下，$C_2H_4$ 的 FE 可提升至 8.6%(图 4(b))。针状 Ag 形貌可提供大量低配位活性位点，增强 CO 结合能与表面覆盖度，延长 CO 停留时间，从而促进*CO 二聚化生成 $C_2H_4$。但 $C_{2+}$产率仍偏低，且高电位下纳米针状结构易团聚烧结而失活，导致稳定性差。为进一步提升 $C_{2+}$产物的选择性与稳定性，有研究采用合金化的方法构建双金属协同界面。将弱 CO 结合金属(Ag、Au)与强 CO 结合金属(Co、Pd、Ni 等)合金化，利用两种不同金属之间的协同作用来协调局部电子结构[80]，降低 C–C 偶联能垒并抑制 HER 反应。Zhang 等[81]制备的 AgCo 表面合金在–0.8 V (*vs*. RHE)电位下，乙醇 FE 可达 72.3%(图 4(c~f))。实验结果表明，Ag 和 Co 共同促进乙醇生成，并使银晶格发生畸变，既能抑制 HER，又降低*$CO_2^{\delta-}$中间体形成的能垒，从而促进 C–C 偶联。引入 Ag 通常使 Co 的 d 带中心发生偏移，CO 的吸附强度从过强(易导致催化剂中毒)向适中方向调节，实现 COOH 有效生成和*CO 快速脱附的动态平衡，从而提升反应活性和选择性。此外，由于 Au 对 CO 吸附太弱而 Pd 对 CO 吸附太强，将二者合金化后平均*CO 结合能在适中范围内，促进了后续加氢步骤。van den Berg 等[39]发现，Au-Pd 催化剂在磷酸盐体系和相对高的电位下(–0.8 V (*vs*. RHE))可生成 $C_2H_4$ 及 $C_1$~$C_5$ 烃类产物，且实验结果表明强缓冲电解液能稳定界面 pH，促进 pH 依赖的 C–C 偶联中间体形成。

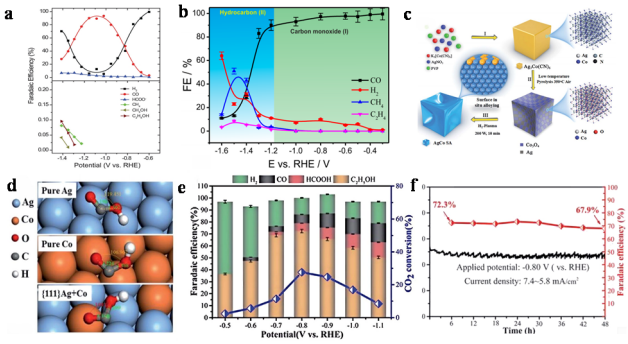



图 4　贵金属催化剂的形貌和 $CO_2$RR 性能

Fig. 4　Morphology and $CO_2$RR performance of noble metal catalysts.

(a) FE of Ag electrode[78]; (b) Product FE of Ag foam catalyst[79]; (c, d) Schematic diagram of AgCo alloy and schematic illustration of the conversion of key intermediate COOH* to ethanol on pure Ag, pure Co and {111} Ag-Co surfaces[81]; (e) FE and (f) stability results of AgCo alloy[81]

综上所述，贵金属催化剂通过调控形貌(构筑纳米结构增加*CO 表面覆盖度)或设计合成多金属合金催化剂(构建异种金属协同界面，利用界面电荷转移调节*CO 吸附能)的方法，实现 C–C 偶联，使 $CO_2$ 还原产物从 CO 选择性转变为 $C_{2+}$。但贵金属催化剂地球丰度低、使用成本高昂和制备工艺复杂的特点，限制了其在电催化 $CO_2$ 还原中的规模化应用。因此，研究者们聚焦于 d 区非铜金属催化剂的开发，以进一步提升 $CO_2$RR 生成 $C_{2+}$产物的性能。

## 2.3 d 区非铜过渡金属催化剂

d 区非铜过渡金属在进行 $CO_2$RR 时通常以 CO 为主要产物, 而难以生成 $C_{2+}$产物。这主要是由于非铜金属表面对 CO 中间体的吸附能力过弱或过强, 导致 CO 快速脱附使表面覆盖率不足, 或过度稳定而毒化活性位点, 都难以进行 C–C 偶联; 传统非铜金属表面缺乏促进 C–C 偶联的特定活性位点构型, CO 二聚化或 CO 与*CHO 偶联的能垒较高, 难以生成 $C_{2+}$产物。过渡金属 Fe、Co、Ni 基材料在近期研究中陆续实现 $C_{2+}$产物的生成, 这些金属与 Cu 同属第四周期过渡金属, 具有相近的原子半径与配位化学行为, 而 d 带电子填充数不同, 偏离最优*CO 的吸附强度。因此, 研究者从杂原子掺杂、引入分子配合物修饰和双金属合金化对 d 区非铜过渡金属进行改性。

向 d 区非铜过渡金属引入弱场配体(如 $Br^-$、$I^-$、$F^-$、咪唑)或杂原子(如 N、P、S)可调控金属中心电子结构。不同电负性的配体或杂原子会改变金属中心的电子云密度。例如, 电负性高的原子(如 $F^-$)吸电子, 使金属中心呈缺电子状态; 电负性低的原子(如 P、S)给电子, 使金属中心呈富电子状态, 这种电荷重排会改变金属的 d 带中心位置, 从而优化金属对 $CO_2$RR 关键中间体(如*COOH、*CO)的吸附能。此外, 引入杂原子(如 N、P、S)会改变金属局部的电子分布和空间环境, 优化活性位点的可及性, 并影响反应中间体的质子转移过程, 从而提高反应的选择性和活性。铁基催化剂的 $CO_2$RR 已被广泛研究[82-85]。He 等[86]使用 Br-FePc-F 电催化剂, 在–0.7 V (*vs*. RHE)下 $C_2$ 产物的 FE 达 34%(图 5(a))。在 $Fe_2O_3$ 中, N 掺杂可通过配体场效应调控金属 d 带中心, 有助于稳定 CO 的质子化过程(生成 CHO), 并降低不对称偶联能垒, 提升 $C_{2+}$产物的生成效率。Chen 等[82]使用 N 掺杂 $\gamma$-$Fe_2O_3$ 催化剂($x$$Fe_2O_3$-N@CN), 在–2.0V (*vs*. $Ag/Ag^+$)电位下, 乙烷的 FE 达 42%(图 5(b)), 同时相邻铁表面暴露降低了 C–C 偶联过程的能量势垒, 促进了 $C_{2+}$产物生成。在 d 区非铜过渡金属中掺杂 P 主要通过诱导 p-d 轨道杂化来调控电子结构。当掺杂 P 时, P 的 p 轨道与金属的 d 轨道发生杂化, 导致金属 d 带中心发生位移, 优化活性位点的电子结构, 从而增强关键中间体的结合强度, 降低 C–C 偶联的反应能垒, 促进 $C_{2+}$产物的生成。Esmaeilirad 等[87]设计了一种咪唑鎓修饰的磷化钼(MoP-Im)纳米颗粒催化剂, 在–0.2 V (*vs*. RHE)电位下, 乙醇的 FE 达 77.4%(图 5(c, d))。咪唑鎓离子与 MoP 纳米颗粒协同作用, 利用离子聚合物的高 $CO_2$ 扩散性和疏水特性提高催化剂层 $CO_2$ 与水的比例, 并改变 Mo 的电子性质, 增加表面 $CO_2$ 分子浓度, 稳定吸附在表面的*CO 中间体, 为 C–C 偶联反应创造条件。

利用金属配合物的活性中心和配体可调性稳定自由基中间体, 或共价有机框架(COF)的周期性孔道实现金属单原子的原子级分散。Patra 等[88]将带有吡啶第二配位球的铁卟啉作为分子电催化剂, 在–2.5 V (*vs*. RHE)电位下, 乙烷 FE 可达 81.3%。通过控制质子源酸度、浓度、空间位阻, 以及改变催化剂的状态来调节电子传输速率, 选择性生成 $C_{2+}$产物, 突破了传统分子催化剂产物单一、难以生成 $C_{2+}$产物的瓶颈。钴(I)作为富电子亲核 $d^8$ 构型金属中心, 它的两个电子占据反键合 $d_z^2$ 轨道, 对亲电试剂具有高亲和力, 使此类电子构型金属与 $CO_2$ 反应成为可能[89]。Yin 等[90]使用一种基于铁磁性六方密堆积钴纳米片(NSs)催化剂, 在−0.4 V (*vs*. RHE)电位下, 乙醛的 FE 达到 60%。DFT 计算表明, 纳米片形貌和 hcp 结构是实现 $CO_2$ 还原生成乙醛的关键因素, hcp Co NSs 表面有利于 CO 结合抑制竞争性 HER, 且层内的电子转移机制促进[OC−CO]*偶联反应及中间体氢化, 从而高选择性地生成乙醛。

金属咯啉与金属卟啉结构相似, 其金属中心及配体均能参与多电子氧化还原过程, 是实现高效 PCET 的理想候选材料, 这些金属配合物可以稳定自由基中间体, 为促进 C–C 偶联反应提供有效途径[91-93]。Gonglach 等[89]将钴三苯基咔咯固定在碳纸上, 在弱酸性介质、–0.8 V (*vs*. RHE)电位下, 乙醇的 FE 达 48%, 且可持续稳定工作 140 h(图 5(e, f))。该催化剂以 Co 为活性中心, 通过甲酸路径反应, 先还原为甲酸, 进一步转化为甲酰基, 再经偶联生成乙醛中间体, 最后加氢生成乙醇。通过咔咯分子的修饰和中心金属价态的调控, 使单 Co 活性位点实现了*HCO 耦合生成乙醇, 且不需要高过电位即可实现较高的乙醇选择性与长期稳定性。

COF 是一类新型的结晶多孔有机材料, 具备合成过程可调控、稳定性强、永久性孔隙结构等优点。使用金属螯合能力强的有机物单元在 COF 中原子级锚定金属离子[94], 构建 COF 单原子电催化剂。Singh 等[95]使用 Co-TAPA-OPE 电催化剂, 在–0.67 V (*vs*. RHE)下, 乙醇的 FE 达 66.8%, 且可持续稳定工作 24 h(图 5(g~i))。配体修饰可调控金属表面晶面, 优化中间体(CO 和 OH)的共吸附, 降低 C–C 偶联能垒; 限域效应则能提高中间体局部浓度, 延长保留时间, 显著提升 $C_{2+}$产物的生成速率和稳定性。分子

催化剂通过稳定*HCO 等自由基中间体开辟低能垒 C–C 偶联路径; COF 载体实现金属单原子高载量稳定分散, 解决了传统单原子催化剂易团聚、稳定性差的缺陷。

还有其他研究使用双金属合金化策略, 将弱 CO 结合金属与强 CO 结合金属复合, 利用界面电子效应将*CO 吸附能调控到适中范围, 并引入新的活性位点降低 C–C 偶联能垒。Zhou 等[96]发现无机镍氧合物催化剂在–1.2 V vs. RHE 电势下, $C_3$~$C_6$ 产物的 FE 达到 6.5%。密度泛函理论(DFT)结果表明, $Ni^{\delta+}$ 位点极化对 CO 具有适度结合能力, 实现 $CO_2$ 到长链烃的高选择性转化和长期稳定性。与 Ni–O 键相关的 $Ni^{\delta+}$催化位点在 $CO_2$RR 过程中保持稳定, Ni 位点的极化特性对调控关键反应中间体的吸附强度至关重要, 使 $CO_2$RR 能够持续进行而不会导致催化剂失活。Torelli 等[97]使用三种不同相的镍镓薄膜(NiGa、$Ni_3Ga$ 和 $Ni_5Ga_3$)将 $CO_2$ 还原为乙烯和乙烷, Ni 和 Ga 之间的电子相互作用通过调节关键中间体的吸附强度促进 C–C 偶联, 显著降低了 $C_{2+}$产物的生成电位。

此外, 将金属嵌入碳气凝胶、碳干凝胶等多孔碳骨架中, 利用限域效应稳定金属纳米颗粒并调控产物分布。Pérez-Cadenas 等[98]将 Ni、Fe 掺杂到碳干凝胶中, 结果发现不同金属具有明显的产物选择性差异。Ni 对 $C_2$ 产物选择性高, 而 Fe 更倾向于生成 $C_3$ 产物。其中, Ni 掺杂碳干凝胶将 $CO_2$ 还原为 $C_1$~$C_4$ 烃类, $C_{2+}$烃类的选择性显著高于纯 Ni 片和 Ni 泡沫。

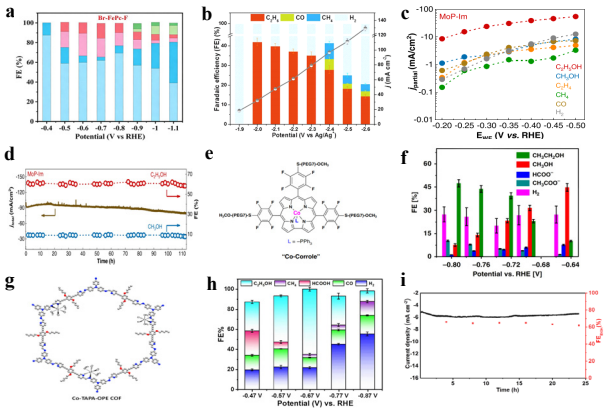


图 5 d 区非铜过渡金属的结构与 $CO_2$RR 性能

Fig. 5 Structure and $CO_2$RR performance of d-block non-copper transition metal catalysts.

(a) FE of Br-FePc-F[86]; (b) FE plots of $x$$Fe_2O_3$-N@CN[82]; (c, d) Product FE plots and stability analysis of MoP-Im catalyst[87]; (e, f) Chemical structure and FE of Co-porphyrin[89]; (g-i) Structure, product distribution, and long-term stability of TAOA-OPE COF[95]

d 区非铜过渡金属催化剂的 CO 吸附强度不适中(过弱导致脱附、过强导致毒化)且缺乏 C–C 偶联活性位点构型, $CO_2$RR 路径被限制在 CO 的生成上。针对此问题, 研究者采用杂原子掺杂、构建金属-配合物体系、双金属合金化、COF 单原子催化剂及复合碳载体策略调控电子结构、几何结构工程及优化界面微环境。这些策略同时也解决了以下问题: 利用层内电子转移, 增强 CO 结合并抑制 HER; 分子催化剂通过稳定*HCO 等中间体形成低能垒路径; Ni-Ga 等合金通过界面电子效应避免 CO 中毒并降低 C–C 偶联能垒; COF 载体实现单原子 Co 高载量稳定分散和 CO 中间体稳定化。经改性的 d 区非铜过渡金属催化剂能在不同电位下高效生成乙醇、乙醛、乙烷等 $C_{2+}$产物, 表明电子结构调变与微观几何构型设计的协同是突破非铜金属 C–C 偶联瓶颈的有效途径, 为开发高效非铜基 $CO_2$RR 催化剂提供了系统的设计思路。d 区非铜过渡金属的核心优势在于材料来源广泛、使用成本低廉, 且 d 轨道电子自由度高, 可以通过杂原子掺杂与改变配位环境等手段实现催化中心局域电子态的定向调控。但面临两个主要挑战: (1)高活性的 d 区过渡金属阳离子在阴极电势下容易得电子, 被还原至低活性的金属相, 导致催化失活; (2)在大电流密度下, C–C 偶联路径常伴随严重的析氢和 $C_1$ 产物竞争, 需要在提升 C–C 偶联活性的同时抑制析氢与 $C_1$ 选择性。

## 2.4 p 区金属催化剂

p 区金属在 $CO_2$RR 中通常以甲酸或 CO 为主要产物, 难以生成 $C_{2+}$产物。这主要是由于 p 区金属的电子结构(缺 d 电子或 d 电子全满)造成其对 CO 中间体的吸附能力极弱, CO 极易脱附, 无法在表面形成足够的 CO 覆盖度并引起 C–C 偶联; p 区金属表面缺乏像 Cu 那样能同时稳定 CO 并提供相邻活性位点进行 C–C 偶联的电子和几何结构, C–C 偶联能垒极高。为突破这一瓶颈, 研究者通过调控金属尺寸和构建串联催化体系等改性策略来提升 $CO_2$RR 生成乙醇的性能。

通过调控金属负载量, 对 p 区金属进行单原子、原子团簇、纳米晶粒调控, 利用多金属不饱和位点增强对*CO 中间体的吸附并促进 C–C 偶联。

单原子位点因缺乏相邻金属位点而难以稳定*CO 进行偶联, 原子团簇通过多金属不饱和位点增强中间体吸附并提供偶联位点, 突破了单原子催化

剂对 $C_{2+}$产物选择性低的限制。Xu 等[41]通过调控 Sn 的负载量得到 $Sn_3O_2$ 三原子团簇催化剂，在–0.4 V (*vs*. RHE)电位下，乙醇的 FE 达 92%，且可以稳定运行 26 h(图 6(a~c))。$Sn_3O_2$ 双原子位点通过两个 Sn 原子协同稳定 HCOO 和 COOH，实现 $H_2CO$ 与 COOH 的 C–C 偶联生成乙酸；$Sn_3O_2$ 三原子团簇通过 Sn 和 O 双位点分别吸附 HCOO 和 CO，经过甲酸→CO→C–C 偶联路径生成乙醇。

但是，单一催化剂难以同时完成 $CO_2$ 活化、中间体转化和 C–C 偶联多步反应，串联催化剂将两个功能不同的催化组分集成在同一体系中，一个组分负责将 $CO_2$ 转化为特定 $C_1$ 中间体(如甲酸或 CO)，另一个组分负责捕获该中间体并完成 C–C 偶联，通过中间体的空间传递和接力反应实现高选择性 $C_{2+}$生成。Ding 等[99]设计 $SnS_2/Sn_1$-$O_3G$ 锡基串联催化体系，在–0.9 V (*vs*. RHE)电位下，乙醇的选择性达 82.5%，在宽电位(−1.1~−0.6 V, *vs*. RHE)内选择性超过 70%，且反应 100 h 后仍保持初始活性的 97%(图 6(d~f))。该催化剂依靠 Sn、O 双活性中心分别吸附*CHO 和*CO(OH)中间体，有效降低*CO(OH)和*CHO 之间的 C–C 偶联能垒，通过甲酰碳酸氢盐偶联路径高选择性合成乙醇。串联催化剂通过功能分工和中间体扩散实现高选择性 $C_{2+}$生成，克服了单一催化剂的多功能不匹配问题。

p 区金属(以 Sn 为代表)因 d 电子全满的结构，对*CO 中间体吸附极弱，$CO_2$RR 路径被限制在甲酸或 CO 生成上，难以跨越 C–C 偶联生成 $C_{2+}$。针对此问题，研究者开发了两种改性策略：(1)同时构筑 Sn–O 与 Sn–Sn 配位构型，利用不同构型的 Sn 活性位点对 $CO_2$ 中间体(*OCHO 和*COOH)的协同吸附效应，实现不对称 C–C 偶联；(2)构建 Sn 单原子与 $SnS_2$ 团簇相结合的串联催化体系，利用不同活性位点分工协作，完成 $CO_2$ 从一碳到多碳的接力催化。而此类催化材料构筑多配位构型的合成方法步骤繁琐、操作不便，且多构型催化中心的适配度与分散均一程度较难调控，致使 $C_{2+}$的分电流密度较低。目前仅有 Sn 基 $C_{2+}$催化体系被报道，其他 p 区金属(如 In、Bi、Pb 等)催化体系应用于电催化 $CO_2$RR 合成 $C_{2+}$的研究仍属空白，缺少进一步系统的研究。

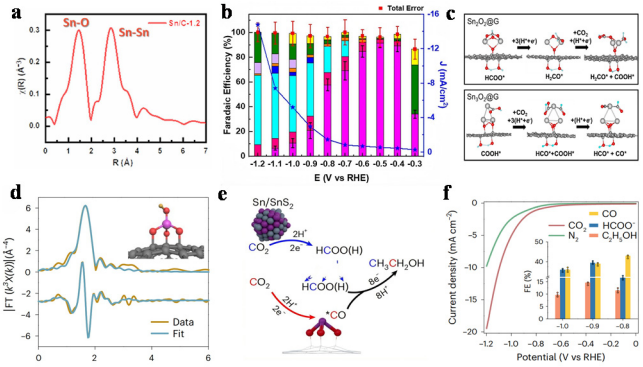



图 6　p 区金属催化剂的结构与 $CO_2$RR 性能

Fig. 6　Structure and $CO_2$RR performance of p-block metal catalysts.

(a) Radial distribution function derived from extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis for Sn/C-0.12 catalyst[41]; (b) Ethanol FE and (c) schematic diagram of ethanol formation pathway[41]; (d) Fitted EXAFS spectra of $Sn_1$-$O_3G$[99]; (e) Schematic illustration of $CO_2$-to-ethanol conversion over $SnS_2/Sn_1$-$O_3G$ catalyst (gray, red, yellow and purple spheres stand for S,O,H and Sn atoms, respectively)[99]; (f) Linear sweep voltammetry (LSV) curves together with corresponding FE[99]

## 2.5　非铜基催化剂的调控策略

非金属、贵金属、d 区非铜过渡金属和 p 区金属在 $CO_2$RR 合成 $C_{2+}$产物方面各具优势(表 1)，但也面临挑战。非金属催化剂避免了金属催化剂活性位点团聚、金属溶解等问题，通过杂原子掺杂改变局域电荷分布和构建介孔通道可提高表面电荷密度。然而，非金属位点对中间体的吸附较弱，水裂解能力不足导致 $C_{2+}$选择性和产率偏低。贵金属催化剂通过形貌调控和合金化策略使 CO 吸附能达到适中范围，实现 C–C 偶联，但其成本高，制约了规模化应用。p 区金属催化剂通过构筑多配位构型，利用多位点的协同吸附和接力催化效应，实现不对称 C–C 偶联。且 p 区金属通常廉价无毒，地球储量丰富，但电流密度偏低。相比而言，d 区非铜过渡金属催化剂是非铜材料 $CO_2$RR 生成 $C_{2+}$产物中最具潜力的一类材料。d 区非铜过渡金属催化剂通过杂原子掺杂、合金、构建金属-配合物等策略调控电子结构，改变中间体吸附强度并降低 C–C 偶联能垒，可在不同电位下生成乙醇、乙烷等 $C_{2+}$产物，且选择性较高，展现出巨大潜力。然而，其面临还原电位下表面重构和析氢竞争等挑战。

表 1　非铜基催化剂电催化还原 $CO_2$ 合成 $C_{2+}$ 产物

**Table 1　Electrocatalytic $CO_2$ reduction to $C_{2+}$ products over non-copper catalysts**

| Category | Catalyst | Product | Electrolyte | pH | Electrolytic cell | Potential/V (*vs.* RHE) | Partial current density/ ($mA \cdot cm^{-2}$) | Selectivity /% | FE/% | Stability /h | Reference |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Non-metallic | NGQDS | $C_2H_4$ | KOH | 14.00 | Flow cell | –0.74 | – | 45 | 31 | – | [74] |
| | BND | $C_2H_5OH$ | $KHCO_3$ | 6.80 | H-cell | –1.0 | – | – | 93.2 | 48 | [76] |
| | c-NC | $C_2H_5OH$ | $KHCO_3$ | 6.80 | H-cell | –0.56 | – | – | 77 | 24 | [73] |
| Noble metal | Ag foam | $C_2H_4$ | $KHCO_3$ | 6.9–7.69 | H-cell | –1.5 | – | – | 8.6 | – | [79] |
| | Ag-Co | $C_2H_5OH$ | $KHCO_3$ | 6.80 | H-cell | –0.8 | 7.40 | – | 72.3 | 48 | [81] |
| d-block non-copper transition metal | Br-FePc-F | $C_2$ | $KHCO_3$ | 6.80 | H-cell | –0.7 | –110 | – | 34 | – | [86] |
| | $x$$Fe_2O_3$-N@CN | $C_2H_6$ | IL-based | – | H-cell | –2.0 (*vs.* Ag/AgCl) | 32 | – | 42 | 10 | [82] |
| | MoP-Im | $C_2H_5OH$ | KOH、KCl | – | Flow cell | –0.2 | –8.60 | | 77.4 | 112 | [87] |
| | Fe-porphyrin | $C_2H_6$ | PhOH | 7.00 | H-cell | –2.5 | – | – | 81.3 | – | [88] |
| | hcp Co NSs | $CH_3CHO$ | $KHCO_3$ | 6.80 | H-cell | –0.4 | 5.10 | – | 60 | 100 | [90] |
| | Co–porphyrin | $C_2H_5OH$ | Phosphate buffer | 6.00 | H-cell | –0.8 | –2 | – | 48 | 5 | [89] |
| | Co-TAPA-OPE | $C_2H_5OH$ | $KHCO_3$ | 7.20 | H-cell | –0.67 | –2.87 | – | 66.8 | 24 | [95] |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pd-Ni | $C_3$~$C_6$ | $KHCO_3$ | 6.80 | Flow cell | –1.2 | –20 | – | 6.5 | 12 | [96] |
| p-block metal | Sn/C | $C_2H_5OH$ | $KHCO_3$ | 6.80 | H-cell | –0.4 | – | – | 92 | 26 | [41] |
| | $SnS_2/Sn_1$-$O_3G$ | $C_2H_5OH$ | $KHCO_3$ | 6.80 | H-cell | –0.9 | 17.8 | 82.5 | – | 100 | [99] |

## 3 总结与展望

本文系统总结了近年来非铜基催化剂在$CO_2RR$生成 $C_{2+}$产物方面的研究进展， 重点关注非金属催化剂、贵金属、d 区非铜过渡金属及 p 区金属催化剂的设计策略与选择性。虽然 Cu 仍是促进 C–C 偶联最有效的金属， 但非金属催化剂(C、N、B)主要通过结构调控和杂原子掺杂增强*CO 吸附并创造活性中心; 贵金属催化剂(Ag、Au)利用形貌调控和双金属体系的协同作用诱导 C–C 偶联; d 区非铜过渡金属(Fe、Co、Ni)需通过磷化、氮化、碳化方法降低 d 带中心，或利用双金属和金属配合物策略提升$CO_2RR$性能;p 区金属(Sn)通过构建单原子位点，改变金属电子结构，从而促进 $C_{2+}$产物的生成。尽管非铜基催化剂已展现出独特优势，但其实际应用仍面临合成多碳效率偏低、机理研究不够深入、缺少工业化应用实例等挑战。未来应重点关注先进催化材料高通量筛选、高性能催化体系设计构建、催化过程监控与机制研究、稳定大电流电解器件的工业级应用等四个方面。

(1)先进催化材料高通量筛选。非铜基催化剂体系的中间体偶联活性描述没有铜基催化剂完整，其 C–C 偶联活性位点构型多变、中间体吸附行为复杂，传统试错法或单 DFT 计算在催化材料选择中的效率极低。未来研究应建立多描述符协同筛选体系，结合 DFT 计算与机器学习开展催化机理研究，定量计算*CO、*CHO 等中间体的吸附自由能、各基元反应能垒，进一步分析电子转移、电荷分布、轨道相互作用对 C–C 偶联过程的调控规律; 系统构建活性位点、电子特性与催化选择性、稳定性之间的定量关系。通过理论模拟筛选单原子、团簇、异质结、合金等新型催化体系的最优结构。发展$CO_2RR$过程中催化表面吸附中间体的动态演化模拟，加强多尺度理论计算，结合微观动力学模拟预测反应速率与选择性及其对反应机理的调控机制，为催化剂设计提供指导。

(2)高性能催化体系设计构建。非铜基催化体系的性能不仅取决于其本征活性，还受电极结构、电解液组成及电解装置设计等多种外部因素协同影响。可设计纳米多孔自支撑的复合电极结构，以提升电极的导电性并延长其与气体接触的时间; 同时通过改变抗衡阳离子的种类/浓度和使用缓冲溶剂等方法调控电极表面的局部 pH，增加活性位点周围的$CO_2$浓度，以提高催化活性并抑制析氢。除了选择性和活性外，未来的研究还应关注非铜基催化剂在高电流密度下的稳定性问题。非铜基催化剂面临金属溶解、活性位点团聚和表面重构等问题，可通过引入保护层缓解表面失活并延长催化剂寿命; 引入压电、复合陶瓷基底等耐腐蚀成分制备复合催化材料，延长催化剂的稳定性。未来研究应强化电解系统的优化，包括电解液组分调节、加强界面工程研究、新型膜材料开发(高选择性、稳定性)，以及$CO_2RR$装置内部结构、电极结构和电解液流动方式的合理设计，从而协同提升 $C_{2+}$产物的活性、选择性和稳定性。

(3)催化过程监控与机制研究。通过加强催化机制研究，精准优化催化剂设计和反应过程控制。非铜基催化剂的反应机理仍需进一步探索，尤其是其独特的中间体、C–C 偶联步骤和 PCET 过程，需要多种实验手段协同监测关键物种的动态演变。重点结合原位表征技术(包括原位 X 射线吸收谱、原位拉曼光谱和原位红外吸收谱等)与同位素示踪实验，追踪金属价态与配位数的动态演变，并捕获*CHO、*HCO 等关键中间体的吸附与演化路径，为非铜基催化剂的活性位点设计提供可参考的理论基础。目前，原位表征技术主要由单一分体式仪器测试完成，仅能在同一时间-空间分辨情况下提供单一表征信息。因此，需要开发原位多表征仪器集成系统，在同时空条件下完成催化剂结构演变与中间体演化的综合表征。

(4)稳定大电流电解器件的工业级应用。目前，非铜基催化剂的研究主要集中在实验室探索阶段，主要问题在于高电流密度下长时间的催化剂失活，无法满足工业应用的要求。因此，在实验室层面，未来应重点开展工况条件下的系统衰减动力学分析，结合原位电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、原位电镜和原位 X 射线光电子能谱等技术实时监测金属溶出、形貌演变与表面化学态变化，并在此基础上开发抗失活技术。在工业应用方面，应重点研究催化材料在膜电极组件(MEA)体系中的应用，开发安培级电流密度下稳定运行数百至数千小时的电解器件。同时推进高效的产物分离、回收与循环技术，搭建一体化反应-分离工艺流程，解决多碳产物富集难度大、分离成本高、回收效率低等问题。此外，未来研究需结合工业化生产需求，优化整套电解工艺参数，匹配绿电清洁能源体系，降低生产能耗与运行成本，优化产物提纯技术，克服非铜基$CO_2RR$技术规模化应用中的工业瓶颈，助力多碳产物电催化制备技术的产业化落地与规模化推广。

## 参考文献:


[1] YAO Z, HE X M, LIN R. Electrochemical carbon dioxide reduction in acidic media. *Electrochemical Energy Reviews*, 2024, **7(1):** 8.

[2] YANG J H, WEI W, ZHOU C X, *et al*. High-stable all-iron redox flow battery with innovative anolyte based on steric hindrance regulation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64(2):** e202414452.

[3] TAN Y J, SUN C L, HAN G K, *et al*. Neutral electrosynthesis of methane from diluted $CO_2$ on dense Cu sites embedded covalent organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, **148(3):** 3327.

[4] WANG K, SHEN Z C, QI F L, *et al*. Recent advances in built-in electric field for efficient energy electrocatalysis. *Carbon Neutralization*, 2025, **4(5):** e70029.

[5] HUANG Z. The unprecedented transformation in energy: the third energy revolution toward carbon neutrality. *ENGINEERING Energy*, 2026, **20(1):** 10562.

[6] LI K, ANDERSEN S Z, STATT M J, *et al*. Enhancement of lithium-mediated ammonia synthesis by addition of oxygen. *Science*, 2021, **374(6575):** 1593.

[7] FU X B, PEDERSEN J B, ZHOU Y Y, *et al*. Continuous-flow electrosynthesis of ammonia by nitrogen reduction and hydrogen oxidation. *Science*, 2023, **379(6633):** 707.

[8] GUO L, HE XB, LYU L, *et al*. Modulation of CuO surface properties for selective electrocatalytic reduction of $CO_2$ to HCOOH. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(1):** 29.

[9] HUANG J E, LI F W, OZDEN A, *et al*. $CO_2$ electrolysis to multicarbon products in strong acid. *Science*, 2021, **372(6546):** 1074.

[10] CHENG Q Y, WANG M F, NI J J, *et al*. High-entropy alloys for accessing hydrogen economy *via* sustainable production of fuels and direct application in fuel cells. *Rare Metals*, 2023, **42(11):** 3553.

[11] NITOPI S, BERTHEUSSEN E, SCOTT S B, *et al*. Progress and perspectives of electrochemical $CO_2$ reduction on copper in aqueous electrolyte. *Chemical Reviews*, 2019, **119(12):** 7610.

[12] GRIM R G, HUANG Z, GUARNIERI M T, *et al*. Transforming the carbon economy: challenges and opportunities in the convergence of low-cost electricity and reductive $CO_2$ utilization. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13(2):** 472.

[13] KIM B, HAN S, WANG S, *et al*. Peaks and pitfalls of electrocatalytic $CO_2$ reduction descriptor models. *Nature Catalysis*, 2026, **9(4):** 471.

[14] TIAN J J, MA X, WANG M, *et al*. Sn quantum dots for electrocatalytic reduction of $CO_2$ to HCOOH. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(12):** 1337.

LIU Y, CHEN Y B, ZHANG Y. Advancing $CO_2$ electrolyzers from laboratory to industrial scale. *Electrochemistry Communications*, 2026, **185:** 108129.

[15] LAI W C, QIAO Y, WANG Y N, *et al*. Stability issues in electrochemical $CO_2$ reduction: recent advances in fundamental understanding and design strategies. *Advanced Materials*, 2023, **35(51):** 2306288.

[16] KIBRIA M G, EDWARDS J P, GABARDO C M, *et al*. Electrochemical $CO_2$ reduction into chemical feedstocks: from mechanistic electrocatalysis models to system design. *Advanced Materials*, 2019, **31(31):** e1807166.

[17] WANG Z H, LI Y C, ZHAO X, *et al*. Localized alkaline environment *via in situ* electrostatic confinement for enhanced $CO_2$-to-ethylene conversion in neutral medium. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145(11):** 6339.

[18] ZHANG Z, DING W H, ZHANG H Z, *et al*. Ultrastable implanting-structured catalyst for long-lasting acidic $CO_2$ electrolysis with industrial-level current densities. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, **65(5):** e24258.

[19] WANG Y N, XU H M, LIU Y S, *et al*. A sulfur-doped copper catalyst with efficient electrocatalytic formate generation during the electrochemical carbon dioxide reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63(9):** e202313858.

[20] LI C J, LIU Z Z, ZHOU X X, *et al*. Bio-inspired engineering of $Bi_2S_3$–PPy composite for the efficient electrocatalytic reduction of carbon dioxide. *Energy & Environmental Science*, 2023, **16(9):** 3885.

[21] WANG J, YAN N N, SHAN L T, *et al*. Atomic coordination engineering of MOF nanostructures for $CO_2$ electroreduction to high-value multi-carbon products at industrial-level current density. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, **65(33):** e2590405.

[22] DUAN X C, XU J T, WEI Z X, *et al*. Metal-free carbon materials for $CO_2$ electrochemical reduction. *Advanced Materials*, 2017, **29(41):** 1701784.

[23] WU M J, YANG S Y, GAO Y, *et al*. Steering $CO_2$ electroreduction pathway *via* tuning microenvironment of cobalt center in molecular catalysts. *ACS Nano*, 2025, **19(36):** 32507.

[24] GUO X L, WANG H B, ZHANG M, *et al*. Bismuth-antimony bimetallic catalyst breaks activity-selectivity trade-off in electrocatalytic carbon dioxide to formate conversion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2026, **702:** 139038.

[25] HE X F, WANG C H, WU H J, *et al*. Synergistic Fe–Ni bimetallic catalysts for enhanced electrochemical $CO_2$ reduction to CO. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2026, **1008:** 119965.

[26] MARTINEZ G, DELGADO S, MADRID A, *et al*. Fe single-atom catalysts supported on N-enriched carbon promote the liquid phase electro-reduction of carbon dioxide to formic acid. *Chemical*

*Communications*, 2026, **62(9):** 2957.

[27] QIN B L, JIA S Y, YOU P F, *et al*. Highly dispersed nickel-copper bimetallic catalysts prepared by monolayer NiCu-layered double hydroxide nanocomposites for $CO_2$ electrocatalytic reduction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, **965:** 118359.

[28] DAS A, MUKHOPADHYAY T K, MAITRA B, *et al*. Comparison of the structure–activity relationship of the bis(imino)pyridine pincers of nickel and cobalt for the electrochemical reduction of $CO_2$. *New Journal of Chemistry*, 2026, **50(3):** 1339.

[29] KHAN M A, SHRUTI S, SENGUPTA S, *et al*. Water-soluble binuclear aquo Cu(ii) complex with an amide ligand as an electrocatalyst for the OER, HER and $CO_2$ RR. *RSC Advances*, 2025, **15(54):** 46425.

[30] WANG F, ZHANG J J, CHEN A B, *et al*. Thermodynamics and kinetics insights into product selectivity in the electrochemical $CO_2$ reduction catalyzed by manganese bipyridine complexes. *Science China Chemistry*, 2026, **69(3):** 1475.

[31] BIAN L, BAI Y, CHEN J Y, *et al*. Hierarchical tandem catalysis promotes CO spillover and trapping for efficient $CO_2$ reduction to $C_{2+}$ products. *ACS Nano*, 2025, **19(9):** 9304.

[32] ZHONG X H, LIANG S J, YANG T T, *et al*. Sn dopants with synergistic oxygen vacancies boost $CO_2$ electroreduction on CuO nanosheets to CO at low overpotential. *ACS Nano*, 2022, **16(11):** 19210.

[33] LU T R, XU T, ZHU S J, *et al*. Electrocatalytic $CO_2$ reduction to ethylene: from advanced catalyst design to industrial applications. *Advanced Materials*, 2023, **35(52):** 2310433.

[34] WU H, YU H M, CHOW Y L, *et al*. Toward durable $CO_2$ electroreduction with Cu-based catalysts *via* understanding their deactivation modes. *Advanced Materials*, 2024, **36(31):** 2403217.

[35] 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 & Environmental Science*, 2012, **5(5):** 7050.

[36] POLIAKOFF M, FITZPATRICK J M, FARREN T R, *et al*. Green chemistry: science and politics of change. *Science*, 2002, **297(5582):** 807.

[37] LIN J Y, LI K Y, YE Y, *et al*. Pulsed electrolysis promotes $CO_2$ electroreduction to multicarbon products by suppressing electrolyte flooding. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, **65(5):** e21745.

[38] SHIN H, HANSEN K U, JIAO F. Techno-economic assessment of low-temperature carbon dioxide electrolysis. *Nature Sustainability*, 2021, **4(10):** 911.

[39] VAN DEN BERG D, IZELAAR B, FU S L, *et al*. The effect of surface conditions on the electrochemical $CO_2$ reduction performance of bimetallic AuPd electrocatalysts. *Catalysis Science & Technology*, 2024, **14(3):** 555.

[40] FRANCO F, RETTENMAIER C, JEON H S, *et al*. Transition metal-based catalysts for the electrochemical $CO_2$ reduction: from atoms and molecules to nanostructured materials. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49(19):** 6884.

[41] XU H P, WANG J X, HE H Y, *et al*. Modulating $CO_2$ electrocatalytic conversion to the organics pathway by the catalytic site dimension. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, **146(15):** 10357.

[42] HUANG J Y, LIU Q W, HUANG J M, *et al*. Electrochemical $CO_2$ reduction to multicarbon products on non-copper based catalysts. *ChemSusChem*, 2025, **18:** e202401173.

[43] REHMAN N, WANG Y L, TAN X Y, *et al*. Electrocatalytic $CO_2$ reduction to multi-carbon products on non-copper-based catalysts: reaction pathways, enhancement strategies, and future challenges. *Carbon and Hydrogen*, 2025, **27(2):** 102.

[44] ZHAO J Y, HUANG K, LIU C W, *et al*. Electro-induced crystallization over amorphous indium hydroxide gels toward ampere-level current density formate electrosynthesis. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34(24):** 2316167.

[45] CHANG B, PANG H, RAZIQ F, *et al*. Electrochemical reduction of carbon dioxide to multicarbon ($C_{2+}$) products: challenges and perspectives. *Energy & Environmental Science*, 2023, **16(11):** 4714.

[46] XI Z Y, XU M X, QIN H L, *et al*. Coordination-modulated MOF-derived electrocatalysts for enhanced C–C coupling in $CO_2$ to $C_2H_4$ and $C_2H_5OH$ conversion. *Small*, 2026, **22(30):** e73588.

[47] LI W H, CHEN Y H, GUO C Q, *et al*. Confined intermediates boost $C^{2+}$ selectivity in $CO_2$ electroreduction. *ACS Catalysis*, 2024, **14(17):** 13400.

[48] LI D F, ZHENG X B, ZHAO Y F, *et al*. Deciphering the interaction patterns of intermediates on single atom catalysts during electrocatalytic $CO_2$ conversion reactions. *Chemical Society Reviews*, 2026, **55(8):** 4783.

[49] ZHOU B C, XU Y, LI D Y, *et al*. Regulating $CO_2$ hydrogenation pathways with high-entropy catalysts. *ACS Catalysis*, 2026, **16(9):** 7860.

[50] LIU W, ZHAI P B, LI A W, *et al*. Electrochemical $CO_2$ reduction to ethylene by ultrathin CuO nanoplate arrays. *Nature Communications*, 2022, **13:** 1877.

[51] GUO W H, ZHANG S W, ZHANG J J, *et al*. Accelerating multielectron reduction at $Cu_xO$ nanograins interfaces with controlled local electric field. *Nature Communications*, 2023, **14:** 7383.

[52] LUM Y, CHENG T, GODDARD W A, *et al*. Electrochemical CO reduction builds solvent water into oxygenate products. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(30):** 9337.

[53] CHENG T, XIAO H, GODDARD W A. Full atomistic reaction mechanism with kinetics for CO reduction on Cu(100) from *ab initio* molecular dynamics free-energy calculations at 298 K. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017,

**114(8):** 1795.

[54] WANG Y H, LIU J L, ZHENG G F. Designing copper-based catalysts for efficient carbon dioxide electroreduction. *Advanced Materials*, 2021, **33(46)**: e2005798.

[55] ZHANG Y, WEI C G, NAN B, *et al*. Atomically isolated Cd sites boosting CO electroreduction to $C_{2+}$ alcohols at ampere-level current densities. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, **65(6):** e24324.

[56] WEI M J, LI J W, ZHAO J K, *et al*. Stabilization of oxidized Cu species *via* $CeO_x$ nano-islands for enhanced $CO_2$ reduction to $C_{2+}$ products. *National Science Review*, 2025, **12(11):** nwaf351.

[57] YANG R O, DUAN J Y, DONG P P, *et al*. *In situ* halogen-ion leaching regulates multiple sites on tandem catalysts for efficient $CO_2$ electroreduction to $C_{2+}$ products. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61(21):** e202116706.

[58] LIU J Y, LI P S, BI J H, *et al*. Switching between $C_{2+}$ products and $CH_4$ in $CO_2$ electrolysis by tuning the composition and structure of rare-earth/copper catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145(42)**: 23037.

[59] CALLE-VALLEJO F, KOPER M T M. Theoretical considerations on the electroreduction of CO to $C_2$ species on Cu(100) electrodes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52(28):** 7282.

[60] 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. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56(13):** 3621.

[61] GOODPASTER J D, BELL A T, HEAD-GORDON M. Identification of possible pathways for C–C bond formation during electrochemical reduction of $CO_2$: new theoretical insights from an improved electrochemical model. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7(8):** 1471.

[62] MARTIREZ J M P, CARTER E A. C–C bond formation during electrochemical $CO_2$ reduction on pristine Cu(100) unlikely to involve adsorbed CO at any potential. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, **148(7):** 7415.

[63] HUANG P, YANG Z L, ZHAI K W, *et al*. Balancing *CHO/*CO intermediate flux *via* carbonyl-hydroxyl motif synergy enables high-selectivity ethanol electrosynthesis from dilute $CO_2$. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147(25):** 22062.

[64] LU S J, HU Y P, LI Z W, *et al*. Elucidating the facet-dependent oxygen reduction reaction performance of Cu nanosheet over N-O co-doped graphene. *Nature Communications*, 2026, **17:** 5424.

[65] ZHANG B Z, MA L X, SHEN J, *et al*. Engineering of metal–support interfaces and $Cu_n$-$O_v$ synergistic sites in Cu/$CeO_2$ catalyst for enhanced low-temperature $CO_2$ hydrogenation. *ACS Catalysis*, 2026, **16(1):** 491.

[66] LIU Y, WANG X, MAO Z C, *et al*. Atomic Eu substitution in $Cu_2O$ tailors $C_1$ and $C_{2+}$ product selectivity by frustrated deep hydrogenation in electrochemical $CO_2$ reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147(49):** 45808.

[67] CUI X, YU Y H, ZHANG T, *et al*. Pd-induced Cu site differentiation in $Pd_1Cu$/Ag–N–C catalyst enables asymmetric CO–CHO coupling for efficient $CO_2$-to-$C_2H_4$ conversion. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, **65(3):** e21173.

[68] FULLER L, ZHANG G, NOH S, *et al*. Electrolyte anions suppress hydrogen generation in electrochemical CO reduction on Cu. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64(10):** e202421196.

[69] VOS R E, SUN P F, SCHAUERMANN D, *et al*. $CO_2$ electroreduction on Cu operates *via* an alternative chain growth mechanism to form C–C bonds at elevated temperature and pressure. *Nature Catalysis*, 2025, **8(12):** 1338.

[70] WANG X, LI J C, LI W Y, *et al*. Integrated copper/alumina heterojunction with oxygen vacancy promotes the activity and selectivity of electrochemical methanation. *Small*, 2026, **22(2):** e11507.

[71] WU B, WEI G P, ZHU P P, *et al*. Unlocking dual-pathway low-potential aldehyde oxidation on chromium-doped copper catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, **65(6):** e25384.

[72] YANG J Z, YAO X Q, WANG Y, *et al*. Copper coordination materials for selective $CO_2$ electroreduction toward multi-carbon products. *Carbon Neutralization*, 2026, **5(2):** e70133.

[73] SONG Y F, CHEN W, ZHAO C C, *et al*. Metal-free nitrogen-doped mesoporous carbon for electroreduction of $CO_2$ to ethanol. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56(36):** 10840.

[74] WU J J, MA S C, SUN J, *et al*. A metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocarbons and oxygenates. *Nature Communications*, 2016, **7:** 13869.

[75] GUO T X, YANG N J, YANG B, *et al*. Electrochemistry of nitrogen and boron bi-element incorporated diamond films. *Carbon*, 2021, **178:** 19.

[76] LIU Y M, ZHANG Y J, CHENG K, *et al*. Selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethanol on a boron- and nitrogen-co-doped nanodiamond. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56(49):** 15607.

[77] DING Y Y, HU Y X, GE J J, *et al*. A superlattice imprinting method to construct high Ni single atoms inside ordered mesoporous carbon for efficient electrocatalysis. *CCS Chemistry*, 2026, **8(5):** 2473.

[78] HATSUKADE T, KUHL K P, CAVE E R, *et al*. Insights into the electrocatalytic reduction of $CO_2$ on metallic silver surfaces. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, **16(27):** 13814.

[79] DUTTA A, MORSTEIN C E, RAHAMAN M, *et al*. Beyond copper in $CO_2$ electrolysis: effective hydrocarbon production on silver-nanofoam catalysts. *ACS Catalysis*, 2018, **8(9):** 8357.

[80] XIE J S, XIE Z H, LI Z Z, *et al*. Revealing the interface-driven atomic local chemical heterogeneity in bimetallic catalysts in three dimensions. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147(45):** 41573.

[81] ZHANG Q, TAO S H, DU J, *et al*. A cold plasma-activated *in situ* AgCo surface alloy for enhancing the electroreduction of $CO_2$ to ethanol. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(17):** 8410.

[82] CHEN P, ZHANG P, KANG X C, *et al*. Efficient electrocatalytic reduction of $CO_2$ to ethane over nitrogen-doped $Fe_2O_3$. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144(32):** 14769.

[83] ISIDORO L, SANTORIELLO G, TUCI G, *et al*. Decoding $CO_2$RR selectivity and activity features on a series of well-defined iron single-atom catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, 2026, **117:** 915.

[84] ADLI N M, SHAN W T, HWANG S, *et al*. Engineering atomically dispersed $FeN_4$ active sites for $CO_2$ electroreduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60(2):** 1022.

[85] ZENG Y Q, ZHAO J, WANG S F, *et al*. Unraveling the dynamic low-spin state evolution of single-Fe-atom sites for efficient $CO_2$ electroreduction. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147(46):** 42539.

[86] ZHU W W, LIU S Q, ZHAO K M, *et al*. Activating *CO by strengthening Fe–CO π-backbonding to enhance two-carbon products formation toward $CO_2$ electroreduction on Fe–$N_4$ sites. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34(38):** 2402537.

[87] ESMAEILIRAD M, KONDORI A, SHAN N N, *et al*. Efficient electrocatalytic conversion of $CO_2$ to ethanol enabled by imidazolium-functionalized ionomer confined molybdenum phosphide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **317:** 121681.

[88] PATRA S, BHUNIA S, GHOSH S, *et al*. Proton and electron transfer control of selectivity in electrochemical $CO_2$ reduction: selective reduction of $CO_2$ to CO, $CH_4$, and $C_2H_6$ catalyzed by the same iron porphyrin. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, **148(14):** 14934.

[89] GONGLACH S, PAUL S, HAAS M, *et al*. Molecular cobalt corrole complex for the heterogeneous electrocatalytic reduction of carbon dioxide. *Nature Communications*, 2019, **10:** 3864.

[90] YIN J, YIN Z Y, JIN J, *et al*. A new hexagonal cobalt nanosheet catalyst for selective $CO_2$ conversion to ethanal. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143(37):** 15335.

[91] PENG X Y, ZHANG M C, QIN H N, *et al*. Switching electrocatalytic hydrogen evolution pathways through electronic tuning of copper porphyrins. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63(13):** e202401074.

[92] ZHANG Y L, CHEN W X, GUO H, *et al*. Organometallic frameworks for efficient electrocatalytic $CO_2$ reduction reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, **65(30):** e3794364.

[93] CAO X Y, XU S Y, WU L W, *et al*. Co(iii) corroles with pendant amidophenol and amidopyridine as proton-relay arms to facilitate the electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Catalysis Science & Technology*, 2024, **14(19):** 5608.

[94] KONG X Y, AFEWERKI S, PAN Y, *et al*. Aqueous and surfactant-free synthesis of nanoscale covalent organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, **65(5):** e23595.

[95] SINGH A, BARMAN S, RAHIMI F A, *et al*. Atomically dispersed $Co^{2+}$ in a redox-active COF for electrochemical $CO_2$ reduction to ethanol: unravelling mechanistic insight through *operando* studies. *Energy & Environmental Science*, 2024, **17(6):** 2315.

[96] ZHOU Y S, MARTÍN A J, DATTILA F, *et al*. Long-chain hydrocarbons by $CO_2$ electroreduction using polarized nickel catalysts. *Nature Catalysis*, 2022, **5(6):** 545.

[97] TORELLI D A, FRANCIS S A, CROMPTON J C, *et al*. Nickel–gallium-catalyzed electrochemical reduction of $CO_2$ to highly reduced products at low overpotentials. *ACS Catalysis*, 2016, **6(3):** 2100.

[98] PÉREZ-CADENAS A F, ROS C H, MORALES-TORRES S, *et al*. Metal-doped carbon xerogels for the electro-catalytic conversion of $CO_2$ to hydrocarbons. *Carbon*, 2013, **56:** 324.

[99] JIE D, YANG H B, MA X L, *et al*. A tin-based tandem electrocatalyst for $CO_2$ reduction to ethanol with 80% selectivity. *Nature Energy*, 2023, **8(12):** 1386.