

CO₂RR催化剂体系的研究进展

太天驰, 龚也典

东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2025年9月14日; 录用日期: 2025年10月7日; 发布日期: 2025年10月14日

摘要

电催化二氧化碳还原反应(CO₂RR)是实现碳中和与可持续能源转化极具前景的途径, 其核心挑战在于开发高效、稳定、低成本且能高选择性生成目标产物的催化剂。为应对这一挑战并梳理领域进展, 本文系统综述了近年来CO₂RR领域的关键催化剂体系研究动态, 重点涵盖金属基材料、碳基材料、分子催化剂以及新兴的单原子催化剂(SACs)和双原子催化剂(DACs)。通过对上述各催化剂体系的催化反应机理、活性位点设计策略及其对C1产物(如一氧化碳、甲酸盐)和C2+产物(如乙烯、乙醇)选择性调控规律的详细探讨, 本文深入剖析了不同催化体系的优势与固有的局限性。分析表明, 催化剂活性中心的精细结构(如配位环境、金属价态、双原子协同效应)对产物选择性起着决定性作用, 且不同材料体系在催化活性、长期稳定性、材料成本及目标产物导向方面各具特色。本综述明晰了现有催化剂体系的构效关系与潜在的优化方向, 旨在为未来面向实际应用的高性能CO₂RR催化剂的理性设计提供重要见解与参考。

关键词

电催化二氧化碳还原, 催化剂设计, 产物选择性, 活性位点, 机理研究

Research Advances in CO₂RR Catalyst Systems

Tianchi Tai, Yedian Gong

School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang Liaoning

Received: September 14, 2025; accepted: October 7, 2025; published: October 14, 2025

Abstract

Electrocatalytic carbon dioxide reduction reaction (CO₂RR) represents a highly promising pathway towards achieving carbon neutrality and sustainable energy conversion. Its core challenge lies in the development of efficient, stable, low-cost catalysts capable of generating target products with high selectivity. To address this challenge and review recent progress in the field, this article systematically summarizes key research developments in catalyst systems for CO₂RR, with a focus on

文章引用: 太天驰, 龚也典. CO₂RR 催化剂体系的研究进展[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(4): 407-415.

DOI: 10.12677/amc.2025.134042

metal-based materials, carbon-based materials, molecular catalysts, and the emerging classes of single-atom catalysts (SACs) and diatomic catalysts (DACs). Through a detailed exploration of the catalytic reaction mechanisms, active site design strategies, and the governing principles for selectivity regulation towards C1 products (such as carbon monoxide and formate) and C2+ products (such as ethylene and ethanol) across these catalyst systems, this review provides an in-depth analysis of their respective advantages and inherent limitations. The analysis reveals that the fine structure of the catalyst's active center (e.g., coordination environment, metal valence state, diatomic synergy) plays a decisive role in product selectivity. Furthermore, different material systems exhibit distinct characteristics in terms of catalytic activity, long-term stability, material cost, and target product orientation. This review clarifies the structure-activity relationships and potential optimization directions for existing catalyst systems, aiming to provide fundamental insights and references for the future rational design of high-performance CO₂RR catalysts targeting practical applications.

Keywords

Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction, Catalyst Design, Product Selectivity, Active Sites, Mechanism Research

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

全球变暖与能源危机是 21 世纪人类面临的重大挑战。随着工业化进程的加速和化石燃料的大量使用, 二氧化碳(CO₂)作为主要温室气体的过量排放加剧了气候变化问题, 导致极端天气事件频发、海平面上升以及生态系统破坏等一系列环境问题[1]。根据国际能源署(IEA)的报告, 全球 CO₂ 排放量在过去几十年中持续增长, 预计到 2050 年将达到峰值。因此, 开发有效的碳减排技术已成为实现全球可持续发展的关键。

电催化二氧化碳还原反应(CO₂RR)因其能够将 CO₂ 转化为高附加值的碳基燃料, 并耦合可再生能源电力存储, 成为实现“双碳”战略目标的关键技术之一[2]。CO₂RR 的基本原理是通过电化学方法将 CO₂ 还原为有价值的化学品和燃料, 如一氧化碳(CO)、甲酸(HCOOH)、乙醇(C₂H₅OH)和乙烯(C₂H₄)等[3]。然而, CO₂ 分子固有的化学惰性、复杂的多电子转移路径以及竞争性析氢反应(HER)导致其催化转化效率低、产物选择性差, 严重制约了 CO₂RR 的实际应用[4]。

近年来, CO₂RR 领域的研究取得了显著进展。为了系统梳理该领域的核心进展并阐明关键设计策略, 本综述聚焦于以下几类具有突出代表性和特殊性的催化剂体系。包括贵金属(如 Au、Ag)、碳基材料、铜基材料[5]、非金属碳基催化剂、单原子催化剂(SACs) [6]和双原子催化剂(DACs) [7]等。贵金属催化剂因其明确的金属活性位点、成熟的合成方法以及在特定产物路径上展现的高效性和可扩展性, 是当前研究和潜在工业应用的主力。贵金属对 CO 表现出高选择性, 但其高昂的成本限制了大规模应用; 碳基材料代表了重要的非金属催化剂, 其优势在于低成本、来源广泛、结构高度可调; 铜基材料因其独特的 CO 中间体耦合能力可生成多碳产物(C2+), 但常受限于稳定性不足与副反应干扰; 非金属碳基催化剂成本低、结构可调, 但活性位点不明确且产物谱较窄。此外, 单原子催化剂和双原子催化剂的兴起为精准调控活性位点电子结构与反应路径提供了新思路, 但仍面临规模化制备与长期稳定性的挑战。

尽管在活性位点设计、材料改性和载体优化等方面取得了显著成果, 但现有研究仍存在诸多挑战。

例如, 催化剂的活性、稳定性和成本之间的权衡关系尚未得到充分解决, 且大多数研究集中在实验室规模, 缺乏对工业化应用的深入探讨。因此, 系统性地综述关键催化剂体系的研究进展, 分析其设计策略、性能优势及工业化潜力, 对于推动 CO₂RR 技术的发展具有重要意义。

本文旨在系统性综述近年来 CO₂RR 领域中关键催化剂体系的研究进展, 包括金属基材料、碳基材料、分子催化剂、单原子催化剂和双原子催化剂等。通过详细探讨各体系的催化机理、活性位点设计策略及其对 C1 和 C2+产物的选择性调控规律, 进一步分析不同催化剂的优势与局限性。

2. 关键催化剂体系的研究进展

2.1. 钯基纳米催化剂

Pd 作为一种新型金属材料, 具有多功能以及尺寸、形状和成分依赖的可调特性, 同时还具有优异的物理、化学和生物性能, 在催化领域得到了广泛的应用[8]。

Klinkova 等人使用种子诱导生长法, 合成了具有不同晶面结构的 Pd 纳米晶体[9], 在将 CO₂ 电催化还原为 HCOOH 的过程中, 具有高折射率晶面的 Pd 纳米晶体表现出最优异的电催化性能(图 1)。该催化剂在 -0.2 V vs. RHE 电位下, FE 为 97%, 电流密度为 22 mA/cm², 在甲酸盐电合成中优于所有先前的 Pd 催化剂。因此, 高折射率表面的形态控制, 可以有效且稳定地将 CO₂ 电催化还原为液体燃料。此外, Lv 等人采用简单的软模板法制备具有单一结晶度和丰富介孔性的钯(s-mesoPd)和钯合金(s-mesoPdM)纳米立方体。结果表明, 其大的表面积和穿透性介孔通道, 极大地促进了其催化应用。钯合金中最佳样品 s-mesoPdCu 催化的电化学 CO₂ 还原为甲酸盐, 具有很高的选择性(>90%)和稳定性。

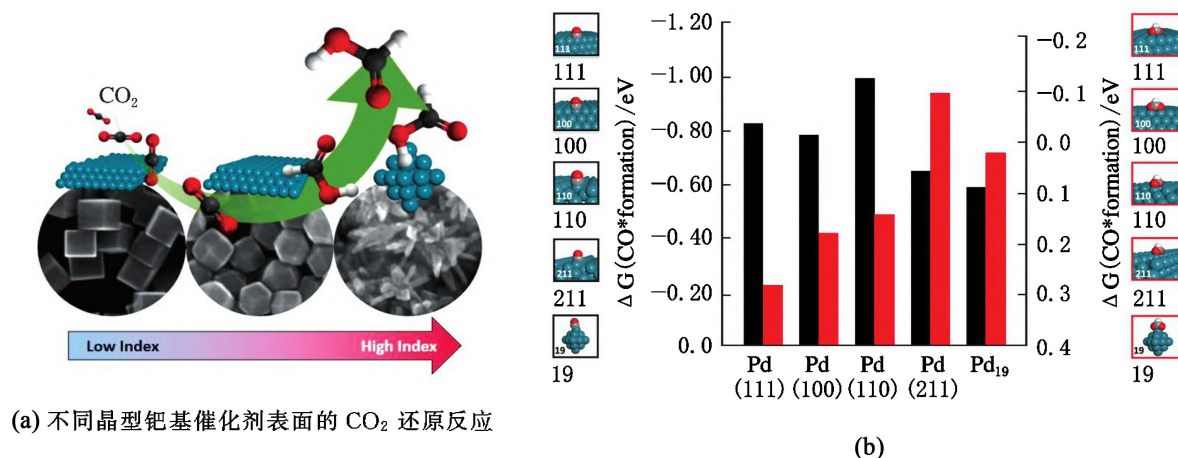


Figure 1. Gibbs free energy of CO* formation on different lattice surfaces of palladium-based catalysts
图 1. 钯基催化剂不同晶格表面的 CO*生成吉布斯自由能

目前, 钯基催化剂的制备已趋于成熟。Wang 等已采用简便方法合成了高质量的一维异质结构 Pd/PdO 纳米线(Pd/PdO H-NWs) [10], 其具有较大的电化学活性表面积、丰富的缺陷和 Pd/PdO 异质结构。在 -0.8 V 的外加电势下, Pd/PdO H-NWs 在 11.6 mA/cm² 的电流密度下 FE 高达 94%, 结果见图 2。DFT 计算表明, Pd/PdO 异质结构可以显著削弱 Pd 位上的 CO 吸附, 提高 CO 耐受性, 从而提高 Pd/PdO H-NWs 对 CO₂ 的催化性能。

2.2. 双杂原子掺杂生物质基碳材料

双杂原子掺杂生物质基碳材料是指通过在生物质基碳材料中同时掺杂两种不同类型的杂原子,

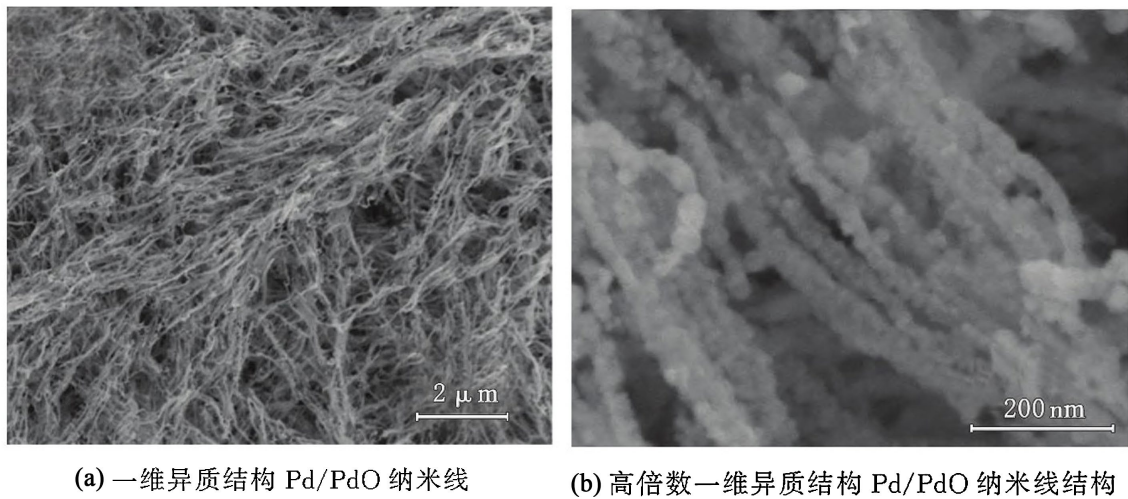


Figure 2. SEM image and performance of Pd-based catalyst
图 2. Pd 基催化剂的 SEM 图和性能

以改善其物理和化学性质，从而提升其在特定应用中的性能。常见的双杂原子掺杂包括 B-N、N-S、B-O 等组合。针对碳材料催化剂普遍存在的活性位点不足问题，双杂原子掺杂策略(如 B、N、S、P)被证明能有效优化电荷分布和活性位点结构。

赵等人深入比较不同材料的形成能，推断不同掺杂组合对材料性质的影响，尤其是在电催化等应用中的潜在表现[11]。形成能还可以反映材料的热力学稳定性，对于材料长期稳定性和耐久性的评估具有指导意义。从表 1 中数据可以看到，BNC 的形成能最低，表明其结构最稳定。BSC、BPC、SNC 和 PNC 的形成能相对较高，这意味着 S 原子和 P 原子的引入导致碳材料结构稳定性降低。原因在于双杂原子共掺杂催化剂能显著改变碳材料的电子环境，增强对 CO₂ 分子的吸附和活化能力，相比单一掺杂更能提升催化性能。当具有电荷差异性的碳活性位点紧密相邻或直接相连时，可产生“双电荷效应”，极大增强电催化性能。但部分双杂原子组合的引入(如 S、P)可能导致碳材料结构稳定性降低，且某些掺杂构型的形成能较高，增加了合成的能耗和难度，限制了实际应用前景。

Table 1. Formation energy data of dual heteroatom doped graphene carbon materials
表 1. 双杂原子掺杂石墨烯碳材料的形成能数据

样品	形成能/eV
FNC	4.60
CINC	8.71
BNC	3.72
PNC	18.29
SNC	11.35
BPC	14.41
BSC	19.42

2.3. 镍单原子催化剂(Ni-SA/NiSACs)

镍单原子催化剂是指将金属镍以孤立单原子形式分散在载体表面，形成高活性催化位点的催化剂。

因其价格相对低廉、对 H 具有较高化学吸附能、对 CO₂ 活化能垒较低等优势, 在 CO₂RR 领域受到广泛关注。

该催化剂相较于贵金属, 镍原料资源丰富, 成本较低。其独特的电子结构赋予其良好的 CO₂RR 活性和特定产物的选择性。现有方法多采用乙醇辅助的离子交换方法合成了一种镍单原子催化剂, 该催化剂嵌入多孔 3D 框架中, 从而提高了物料传输效率[12]。来自昆明理工大学的梁等人, 对其结构进行了研究[13]。图 3 为 Zn-N-C-sp 催化剂和 Ni-N-C-sp 催化剂的拉曼光谱图。由图可见, D 带(1321 cm⁻¹)和 G 带(1591 cm⁻¹)两个不对称峰对应具有缺陷的碳层结构和碳层的石墨化程度。Zn-N-C-sp 催化剂和 Ni-N-C-sp 催化剂的拉曼谱峰仅具有一种原子类型和一种占主导地位的三角 sp² 杂化类型, 这是典型的无定形碳结构的特征光谱。其中原子或分子的无序列排列源自低配位数的高度定向共价键合。比值 I_D/I_G 略微增大, 表明高温活性位点原子印迹法处理后催化剂的缺陷程度增加, 金属活性位点暴露得更多, 催化活性增强; 但 Ni 原子在高温处理或电化学运行过程中易发生迁移和团聚, 导致活性位点损失和性能衰减。投入生产仍面临许多挑战。

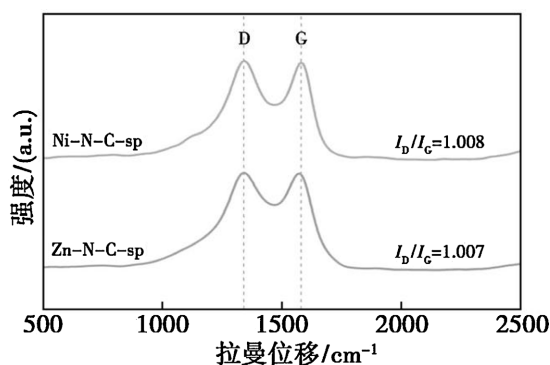


Figure 3. Raman spectra of Zn-N-C-sp catalyst and Ni-N-C-sp catalyst

图 3. Zn-N-C-sp 催化剂和 Ni-N-C-sp 催化剂的拉曼光谱图

2.4. 缺陷铜铋复合氧化物

缺陷铜铋复合氧化物是一种缺陷型铜 - 铋共掺杂二氧化钛复合光催化剂。这种材料通过在二氧化钛中掺杂铜和铋, 并引入一些缺陷, 使其不仅能在紫外光下工作, 还能在可见光下发挥光催化作用。通过引入缺陷工程策略调控铜铋复合氧化物, 可有效提升其 CO₂RR 性能, 尤其对甲酸具有高选择性。

王等人对电还原 CO₂ 45 min 之后的 Cu₁Bi_{18.2}O_x 催化剂进行了 TEM 和 XPS 的分析[14], 从图 4(a)、图 4(b)中可以看出, Cu₁Bi_{18.2}O_x 催化剂仍然呈现纳米片形状, 表明了其结构稳定性, 从电还原之后的 XPS 图(图 5(a), 图 5(b))中发现, Cu⁺和 Bi²⁺较之前有所增加, 表明 Cu 和 Bi 两个元素价态均向还原态发展, 在电还原 CO₂ 过程中, 可能是 Cu⁺和 Bi²⁺这两个价态在发挥作用。研究发现, 该催化剂通过引入氯化钠等模板剂可促进氧缺陷形成, 增大电化学活性面积, 降低电荷转移电阻并且展现出极高的甲酸法拉第效率; 但该类催化剂体系的研究相对较新, 研究成熟度低, 其长期稳定性、大规模制备工艺及实际应用性能仍需深入探索和验证。

2.5. 单原子铜增强铋基催化剂

单原子铜增强铋基催化剂是一种通过离子交换反应将铜离子替换铋基材料(Bi-MOF)中的铋离子形成的催化剂。这种催化剂在电催化二氧化碳还原反应中表现出色, 能够高效地催化 CO₂ 还原制甲酸。铋基材料是高效的甲酸路径催化剂, 有研究表明, 与初始氧含量正相关的操作表面/次表面氧负载量在决定

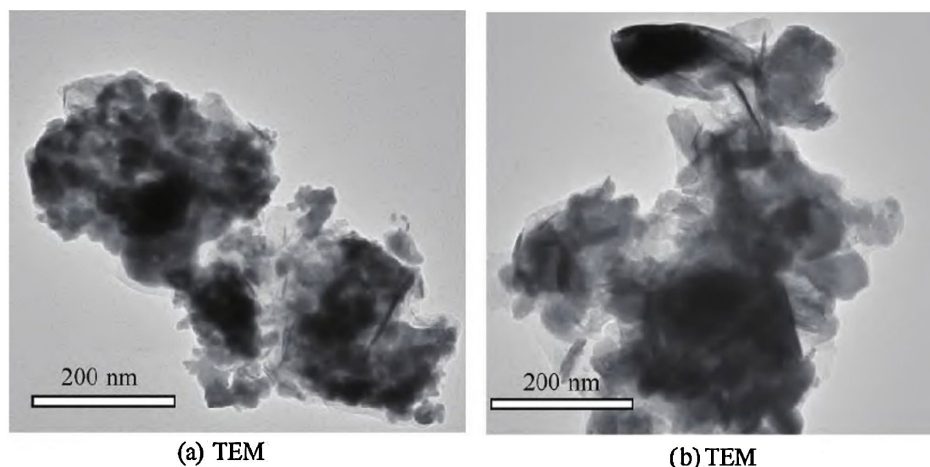


Figure 4. TEM image of $\text{Cu}_1\text{Bi}_{18.2}\text{O}_x$ after reaction
图 4. $\text{Cu}_1\text{Bi}_{18.2}\text{O}_x$ 反应后的 TEM 图

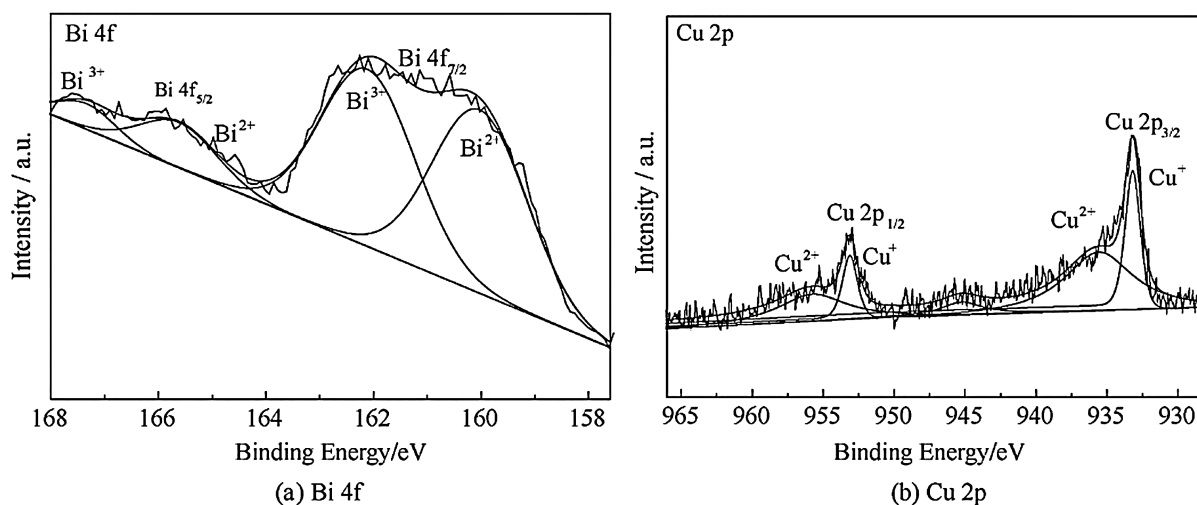


Figure 5. XPS spectrum of $\text{Cu}_1\text{Bi}_{18.2}\text{O}_x$ after reaction
图 5. $\text{Cu}_1\text{Bi}_{18.2}\text{O}_x$ 反应后的 XPS 图

Bi 基 CO_2RR 性能方面起着至关重要的作用[15]。较高的初始氧负载量表明较好的电催化效率。将单原子铜引入铋基体系旨在调控其结构与性能。

近些年来,一些研究发现,Bi 基 MOF 具有大比表面积、高孔隙率、结构可调性,为催化剂设计和机理研究提供了理想平台;此外,单原子铜的引入被用于研究调控 MOF 原位结构重组过程,试图减少其负面影响;江西师范大学李轩利用 Bi-MOF 和 CuBi-MOF 对比[16]。为了更直观原始地观察 Bi-MOF 和 CuBi-MOF 在 CO_2RR 下的电流变化趋势,选定最佳法拉第电位 -1.05 V 进行恒电位电解。如图 6(a)所示, CuBi-MOF 全都表现出了催化电流密度逐渐增强的趋势,而 Bi-MOF 的电流密度却没有太大变化。图 6(b)中显示掺杂的 Cu 越多,在最初的 1~2 h 时间内电流变化越大,说明 Cu 掺杂可以加剧 Bi-MOF 向 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的重构。但是 MOF 普遍存在导电性差、结构稳定性不足以及金属活性中心可能被配体阻塞等问题。即使引入单原子铜, Bi 基催化剂的活性和长期稳定性仍有待进一步提高。

除此之外,来自电子科技大学的高秦龙研究了其他方向的铋基催化剂,完善了对铋基催化剂的认识。研究发现,在已知的三种铋基形貌中,铋基催化剂均展现出优异的催化性能[17]。

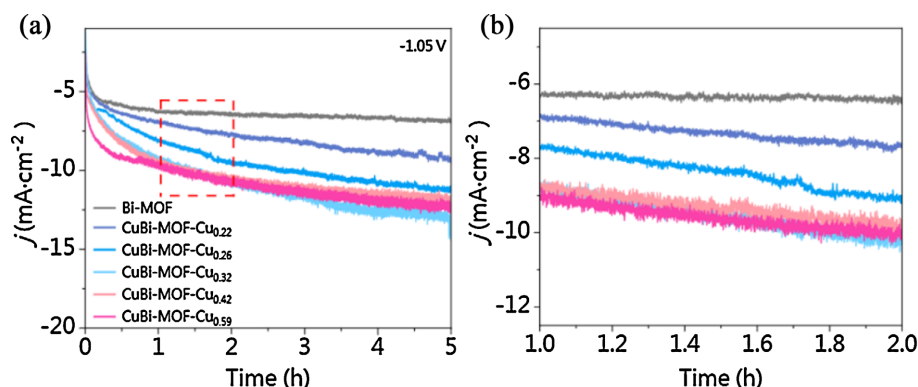


Figure 6. I-t curve (a) of Bi-MOF and CuBi-MOF during continuous 5-hour constant voltage test and partial enlarged view (b)
图 6. Bi-MOF 和 CuBi-MOF 的连续 5 h 恒电压测试中的 I-t 曲线(a)及其局部放大图(b)

2.6. 金、银及其合金纳米团簇

金、银及其合金纳米团簇是由几个到几十个金属原子组成的核心，通常有有机配体。他们作为保护基团构成的纳米粒子，这些纳米团簇具有独特的物理和化学性质，广泛应用于多个领域。金属纳米团簇处于金属配合物与较大纳米颗粒之间，具有精确的原子组成和结构，展现出独特的物理化学性质，是新兴的 CO₂RR 催化剂。

该催化剂精确结构决定了其独特性能，精确的原子结构使其成为研究构效关系的理想模型。来自青岛科技大学的王茹研究了 Au₁₀Ag₁₇、Au₂₅、Au₁₂Ag₁₃ 团簇结构与催化性质的关系[18]。研究发现，三种团簇催化剂具有相似的棒状结构，如图 7 它们都以双二十面体 M₂₅ (M = Au/Ag) 为核心结构，Au₁₂Ag₁₃ 纳米团簇与 Au₂₅ 只有核心结构上 Ag 原子的差异，13 个 Au 原子占据了二十面体核心的 13 个位置，11 个 Ag 原子分布在棒状的腰部，两个 Ag 原子各分布在顶端。在 CO₂RR 实验中，Au₁₂Ag₁₃ 对 C1 产物的催化选择性(FECO = 15.21)远不如 Au₂₅ (FECO = 85.74)，导致催化性质较大差异的最主要原因还是由于团簇中 Ag 原子的掺杂。Ag 原子的掺杂对 Au₁₂Ag₁₃ 的电子构型产生了干扰，从而降低了电子传输能力。Au₁₀Ag₁₇ 纳米团簇的 M₂₅ 顶端结构中包含两个由 Ag₁(PPh₃)₁(SR)₁C₁₁ 基序和 Au₁₀Ag₁₅ 核心之间键合形成的 Cl-Ag-Ag-S-Ag 表面环结构，但是 Au₁₂Ag₁₃ 没有这种环结构，而是包含两个 Cl-Ag-Au 的 V 型结构。并且 Au₁₀Ag₁₇ 肩部 M₅ 单元中的两个 Au 原子被两个 Ag 原子所取代。这种独特的肩部结构单元影响了 Au₁₀Ag₁₇ 的催化反应性质，C1 产物的法拉第效率(FECO = 50.93)有明显提升。

来自中山大学的 Mo 等人通过两种方法合成出合金化程度不同的 Au₅₀Ag₅₀，并以系统性的实验和理论模拟研究表明，合金化程度的增加是提升 CO₂RR 法拉第效率(FECO)和部分电流密度(J_{CO})性能的关键因素[19]。

卡内基梅隆大学的 Li 等人比较了使用 Pd₁Au₂₄ 和 Au₂₅ 纳米簇作为电化学二氧化碳还原的相关催化剂对单原子掺杂效应的影响。与未掺杂的纳米簇相比，位于二十面体核心中心的 Pd 原子在高电位下大大提高了二氧化碳还原选择性。DFT 计算显示，改善的二氧化碳还原选择性源于 Pd₁Au₂₄，其保留了比 Au₂₅ 更大的 S 原子活性位点数量。这项工作表明，纳米簇中的单原子掺杂可以显著改变催化性能，并引入了掺杂物修饰配体稳定性的概念，作为调节保护硫醇的纳米簇二氧化碳选择性的催化剂设计原则。值得注意的是，Pd₁Au₂₄ 在广泛的电位范围内对 CO₂ 转化为 CO 展现出非凡的催化活性，而 Au₂₅ 的活性在高电位下显著下降，并伴随大量 H₂ 释放。结果表明，单原子替换可显著提升纳米簇的电催化活性。掺杂诱导的配体稳定性概念可作为设计原则，用于调节原子级精确纳米簇的电催化选择性。这项研究突出了原子级精确的纳米簇如何作为平台研究组成和结构依赖的催化反应，并调整催化剂的稳定性和性能[20]。

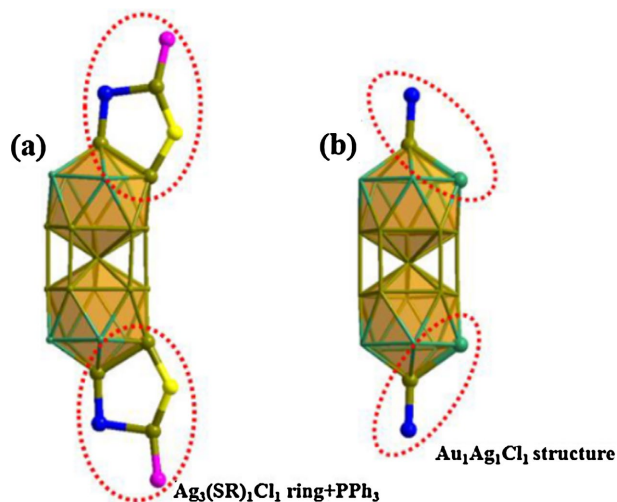


Figure 7. (a) Cl-Ag-Ag-S-Ag ring structure of $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{17}$ nanoclusters; (b) Cl-Ag-Au surface V-shaped structure of $\text{Au}_{12}\text{Ag}_{13}$ (Color labels: Khaki = Ag; Green = Au; Blue = Cl; Yellow = S; Magenta = P)

图 7. (a) $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{17}$ 纳米团簇的 Cl-Ag-Ag-S-Ag 环状结构; (b) $\text{Au}_{12}\text{Ag}_{13}$ 的 Cl-Ag-Au 表面 V 型结构(颜色标签: 土黄色 = Ag; 绿色 = Au; 蓝色 = Cl; 黄色 = S; 洋红色 = P)

研究表明, 特定结构的 Au、Ag 及 Au、Ag 合金纳米团簇能显著提升 C1 产物的法拉第效率; 但是它的构效关系不明晰, 金属纳米团簇的结构、尺寸、表面配体种类及覆盖度、掺杂元素等因素对其 CO_2RR 性能的影响机制尚未被充分理解和阐明, 限制了其理性设计。

3. 总结与展望

本文综述了 CO_2RR 领域六类重要催化剂体系的最新研究进展, 系统分析了各自的催化机理、设计策略、性能优势及面临的主要挑战。尽管在活性位点设计、材料改性和载体优化等方面取得了显著成果。

贵金属 Au、Ag 等对 CO 表现出高选择性, 但成本高昂限制了其大规模应用; 铜基材料因其独特的 CO 中间体耦合能力可生成多碳产物(C_2^+), 却常受限于稳定性不足与副反应干扰; 非金属碳基催化剂成本低、结构可调, 但活性位点不明确且产物谱较窄。此外, 单原子催化剂(SACs)和双原子催化剂(DACs)的兴起为精准调控活性位点电子结构与反应路径提供了新思路, 但仍面临规模化制备与长期稳定性的挑战。

当前多数催化剂(如钯基催化剂、双杂原子碳材料、铋基催化剂)的性能评估集中于实验室级电流密度($<100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)。未来研究需着力开发能够承受工业级电流密度($>200\sim300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)的高效、稳定催化剂体系。实现对面向高电流密度与工业级器件的催化剂及电极结构优化。

此外, 针对金属纳米团簇构效关系复杂、双杂原子掺杂碳材料活性位点不明确等问题, 应深度融合高通量计算筛选与先进的原位/工况表征技术。利用 AI 算法建立映射关系模型, 加速筛选最优掺杂组合、团簇构型及配体环境。同时, 发展多尺度模拟方法, 从分子尺度理解反应路径到介观尺度模拟电极界面过程, 为高性能催化剂的理性设计提供全面指导。

未来研究应致力于发展更稳定的活性位点锚定策略; 结合人工智能辅助的材料设计与高通量筛选; 开发适用于工业条件的高效、稳定、低成本催化剂及器件; 深入探索多活性位点协同机制和反应界面微环境调控策略。通过多学科交叉融合与产学研协同攻关, 推动 CO_2RR 技术向实际应用迈进。

参考文献

- [1] Haszeldine, R.S. (2009) Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? *Science*, **325**, 1647-1652. <https://doi.org/10.1126/science.1172246>

- [2] Gao, D., Arán-Ais, R.M., Jeon, H.S. and Roldan Cuenya, B. (2019) Rational Catalyst and Electrolyte Design for CO₂ Electroreduction Towards Multicarbon Products. *Nature Catalysis*, **2**, 198-210. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0235-5>
- [3] Zhang, X., Guo, S., Gandionco, K.A., Bond, A.M. and Zhang, J. (2020) Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction: From Fundamental Principles to Catalyst Design. *Materials Today Advances*, **7**, Article ID: 100074. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100074>
- [4] Goyal, A., Marcandalli, G., Mints, V.A. and Koper, M.T.M. (2020) Competition between CO₂ Reduction and Hydrogen Evolution on a Gold Electrode under Well-Defined Mass Transport Conditions. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 4154-4161. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10061>
- [5] Xie, H., Wang, T., Liang, J., Li, Q. and Sun, S. (2018) Cu-Based Nanocatalysts for Electrochemical Reduction of CO₂. *Nano Today*, **21**, 41-54. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.05.001>
- [6] Chang, Q., Liu, Y., Lee, J., Ologunagba, D., Hwang, S., Xie, Z., *et al.* (2022) Metal-Coordinated Phthalocyanines as Platform Molecules for Understanding Isolated Metal Sites in the Electrochemical Reduction of CO₂. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 16131-16138. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c06953>
- [7] Zhang, N., Zhang, X., Kang, Y., Ye, C., Jin, R., Yan, H., *et al.* (2021) A Supported PD2 Dual-Atom Site Catalyst for Efficient Electrochemical CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 13388-13393. <https://doi.org/10.1002/anie.202101559>
- [8] 王微, 张明星, 李子熠, 等. 钯基纳米催化剂电化学还原二氧化碳的研究进展[J]. 化工科技, 2024, 32(6): 83-89.
- [9] Kortlever, R., Peters, I., Koper, S. and Koper, M.T.M. (2015) Electrochemical CO₂ Reduction to Formic Acid at Low Overpotential and with High Faradaic Efficiency on Carbon-Supported Bimetallic Pd-Pt Nanoparticles. *ACS Catalysis*, **5**, 3916-3923. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00602>
- [10] Wang, T., Fang, W., Liu, Y., Li, F., Chen, P. and Chen, Y. (2022) Heterostructured Pd/Pdo Nanowires for Selective and Efficient CO₂ Electroreduction to CO. *Journal of Energy Chemistry*, **70**, 407-413. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.03.001>
- [11] 赵钰莹, 范孟孟, 孙康, 等. 双杂原子掺杂生物质基碳材料电催化 CO₂ 还原性能理论模拟研究[J]. 林产化学与工业, 2025, 45(2): 87-95.
- [12] Wu, F., Wang, S., Kunze, S., Gao, X., Yin, P. and Wu, Y. (2024) Ethanol-Assisted Synthesis of a Ni Single-Atom Catalyst with Poriferous 3D Framework for Efficient Cascade CO₂ Electroreduction. *Rare Metals*, **43**, 4612-4619. <https://doi.org/10.1007/s12598-024-02740-7>
- [13] 梁心虹, 郭宇辰, 程风顺, 等. 高温活性位点印迹法制备碳基单原子镍及其二氧化碳还原应用研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(S2): 338-344.
- [14] 王镪, 魏呵呵. 缺陷铜铋复合氧化物高效电催化二氧化碳还原制备甲酸[J]. 高校化学工程学报, 2025, 39(2): 341-351.
- [15] Liu, S.T., Tian, B.L., Wang, X.Z., *et al.* (2022) The Critical Role of Initial/operando Oxygen Loading in General Bismuth-Based Catalysts for Electroreduction of Carbon Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **13**, 9607-9617. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c02180>
- [16] 李轩. 单原子铜增强铋基催化剂电催化二氧化碳还原制甲酸研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 江西师范大学, 2024.
- [17] 高秦龙. 铋基材料电催化二氧化碳还原性能研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2025.
- [18] 王茹. 金、银及其合金纳米团簇的电催化二氧化碳还原性能研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2024.
- [19] Mo, J., Lou, D., Li, J., Tao, X., Zheng, Z. and Liu, W. (2025) Collaborative Rapid Reduction Promoted Synthesis of Highly Alloyed AuAg Aerogels for Selective CO₂ Reduction to CO. *Journal of Colloid and Interface Science*, **697**, Article ID: 137934. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.137934>
- [20] Li, S., Alfonso, D., Nagarajan, A.V., House, S.D., Yang, J.C., Kauffman, D.R., *et al.* (2020) Monopalladium Substitution in Gold Nanoclusters Enhances CO₂ Electroreduction Activity and Selectivity. *ACS Catalysis*, **10**, 12011-12016. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02266>