

# 稀土基材料用于电催化CO<sub>2</sub>RR的研究进展

李 翠, 李艳虹

浙江师范大学化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2025年1月3日; 录用日期: 2025年2月7日; 发布日期: 2025年2月19日

## 摘 要

电催化CO<sub>2</sub>还原反应(CO<sub>2</sub>RR)被认为是储存间歇性可再生能源和缓解能源危机的有效手段。多年来,已将金属及其氧化物、碳基材料、单原子催化剂等不同电催化剂用于CO<sub>2</sub>RR并取得了一定的进展,但将稀土元素用于CO<sub>2</sub>RR的报道却较少。本文通过总结稀土材料在CO<sub>2</sub>RR反应中的应用现状,为稀土基纳米材料在电催化中的应用提供了合理的前景,探究了稀土元素材料在CO<sub>2</sub>RR中的催化性能,以期促进对工业应用的研究。

## 关键词

CO<sub>2</sub>电还原, 电催化剂, 稀土基材料

# Research Progress of Rare Earth-Based Materials for Electrocatalytic CO<sub>2</sub>RR

Cui Li, Yanhong Li

College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Jan. 3<sup>rd</sup>, 2025; accepted: Feb. 7<sup>th</sup>, 2025; published: Feb. 19<sup>th</sup>, 2025

## Abstract

Electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reaction (CO<sub>2</sub>RR) is considered an effective means of storing intermittent renewable energy and alleviating the energy crisis. Over the years, different electrocatalysts such as metals and their oxides, carbon-based materials, and single-atom catalysts have been used for CO<sub>2</sub>RR and some progress has been made, but the use of rare earth elements for CO<sub>2</sub>RR has been reported less. In this paper, we summarize the application status of rare earth materials in CO<sub>2</sub>RR reaction, provide a reasonable prospect for the application of rare earth-based nanomaterials in electrocatalysis, and explore the catalytic performance of rare earth element materials in CO<sub>2</sub>RR, to promote the research of industrial applications.

## Keywords

### CO<sub>2</sub> Electroreduction, Electrocatalysts, Rare Earth Based Materials

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. 研究背景

近年来, 随着大气中 CO<sub>2</sub> 浓度的逐年增加, 我们面临着严重的环境问题和能源危机。因此, 碳捕集和利用至关重要。在众多转化技术中, CO<sub>2</sub> 电还原(CO<sub>2</sub>RR)技术由于条件温和、反应可控、对环境友好和产物众多(甲酸、甲醇、一氧化碳、乙醇和乙烯等)受到广泛关注[1]。到目前为止, 研究者已经探索了各种 CO<sub>2</sub>RR 催化剂, 能够催化 CO<sub>2</sub> 转化为高附加值化学品(见图 1)。然而, 电催化转化 CO<sub>2</sub> 往往伴随着竞争性析氢反应(HER), 如何抑制氢气的析出反应, 使 CO<sub>2</sub>RR 具有优异的选择性、活性、稳定性是该领域着重考虑的三个因素。因此, 开发一种高效催化 CO<sub>2</sub>RR 的催化剂具有重要的工业价值和科学意义[2] [3]。

催化剂	产物
Cu	CO, HCOOH, CH <sub>3</sub> OH, 碳氢化合物
Au, Ag, Zn, Pd, Ga	CO
Pb, Hg, Tl, In, Sn, Cd, Bi	HCOOH
Ni, Fe, Pt, Ti	H <sub>2</sub>

Figure 1. Common CO<sub>2</sub>RR electrocatalysts

图 1. 常见的 CO<sub>2</sub>RR 催化剂

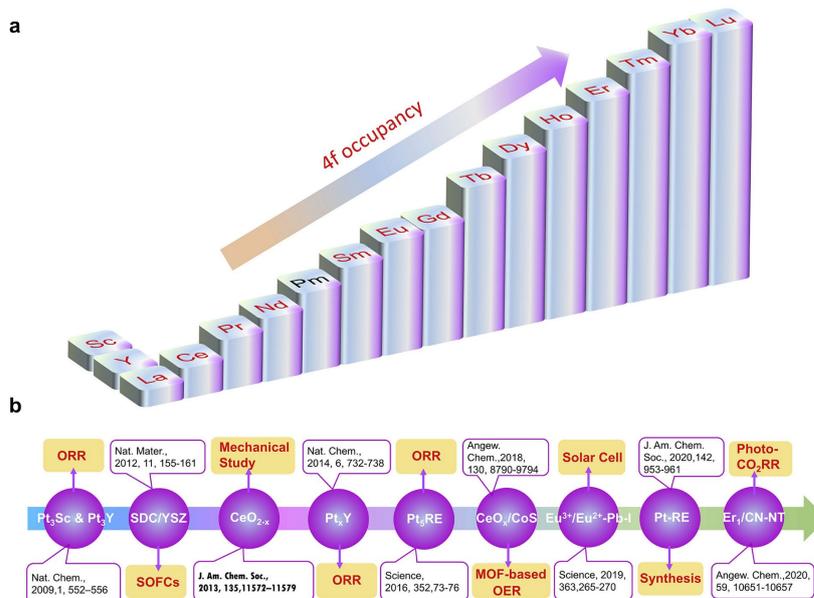


Figure 2. (a) Diagram of RE elements with gradually increased 4f occupancy and (b) Timescale of the progress of RE-based materials in catalytic applications [4]

图 2. (a) 稀土元素 4f 轨道占用率逐渐增加的示意图及(b) 稀土基材料在催化应用中的进展时间表[4]

稀土(Rare Earth)元素, 包括整个镧系元素(La)系列、铈和钇, 因其具有未充满的 4f 及 5d 轨道、强烈的自旋轨道耦合效应及镧系收缩效应而引起广泛关注。稀土元素的典型氧化态为+3, 大多数能形成稳定的正三价化合物。纵观整个镧系元素系列,  $RE^{3+}$  离子表现出对独特的 4f 轨道逐渐占据, 表示相应的表征的 4f 波段能级(见图 2a)。由于这种特殊的电子结构, 当稀土元素物质在电催化应用中用作过渡金属基活性材料的电子调制器时, 稀土元素的 4f 和 5d 轨道的波函数可以重叠和杂化, 有助于与稀土元素物种的价带耦合, 使 4f 电子离域并促进与吸附中间体的共价相互作用, 这对于调节过渡金属基材料的电催化性能很有希望。此外, 随着 RE 被装饰成活性电催化剂, 表面可以形成保护性的 RE 氧化物覆盖层, 在电催化的实际过程中使用时, 通常充当保护层。形成的表面重建结构具有更负的形成焓, 表现出抗腐蚀性能并导致增强的操作稳定性[4]。稀土元素已经被广泛应用于各行各业, 在催化方面已被用于 HER、ORR、OER、NRR、 $CO_2RR$ 、EOR 和 CO 氧化(见图 2b)。因此, 稀土元素催化剂在电催化  $CO_2RR$  中也具有一定的潜在作用, 需要从材料结构、催化剂设计等方面认识稀土元素催化剂, 从而使其得到更好的利用。

## 2. $CO_2RR$ 原理

电催化  $CO_2RR$  反应就是在电能的作用下, 将  $CO_2$  通过催化反应转化为高附加值的燃料和化学品的过程。 $CO_2RR$  相较于热  $CO_2$  转化方式具有优势显著, 可以在常温、常压条件下进行, 同时反应通常在水体系中进行, 避免了有机溶剂的使用对环境造成二次污染。 $CO_2RR$  过程主要包括四个步骤: (1)  $CO_2$  在催化剂表面的吸附; (2) 电子转移和质子转移, 活化  $CO_2$  分子; (3) 化学键重排生成产物; (4) 产物自催化剂表面脱附。但由于  $CO_2$  分子具有稳定的 C=O 双键结构(C=O 的键能为 803 kJ/mol), 因此需要施加外加电位才能活化  $CO_2$  分子。其次, 因为第(2)、(3)步反应复杂多样,  $CO_2$  还原产物也各不相同, 反应路径复杂多样, 根据转移电子数目的不同可获得一系列不同的还原产物, 如 CO、HCOOH、HCHO、 $CH_3OH$ 、 $CH_4$  和多碳产物等。表 1 列出了常温常压下, 在水溶液中电化学  $CO_2$  还原的热力学半反应及其相关的标准电极电势。由于  $CO_2$  还原的平衡电势和析氢反应的平衡电势是非常接近的, 在  $CO_2RR$  过程中, 竞争性析氢反应(HER)在不同程度上导致了高过电位( $\eta$ )和电流效率, 从而影响  $CO_2RR$  的性能。此外, 还有些还原产物具有接近的平衡电势, 使得  $CO_2$  对特定产物的选择十分困难。因此, 研究具有高活性和选择性的催化剂对更深入的探究  $CO_2$  电还原具有重要意义。

**Table 1.** The semi-reactive formula of  $CO_2RR$  and the corresponding equilibrium potential

**表 1.**  $CO_2RR$  的半反应式及相应的平衡电势

Reduction potentials of $CO_2$	$E_0$ vs. SHE at pH 7
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-0.42 V
$CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_2^-$	-1.90 V
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	-0.61 V
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	-0.52 V
$CO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	-0.51 V
$CO_2 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0.38 V
$CO_2 + 8H^+ + 2e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-0.24 V
$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_4 + 2H_2O$	-0.34 V
$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_5OH + 2H_2O$	-0.329 V
$2CO_2 + 14H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$	-0.27 V
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-0.42 V

### 3. CO<sub>2</sub>RR 稀土基催化剂

常见的 CO<sub>2</sub>RR 催化剂为铜(Cu)、银(Ag)、铋(Bi)等金属的单质或化合物, 稀土材料作为 CO<sub>2</sub>RR 催化剂的研究较少, 仅有铈(Ce)、镧(La)和钆(Gd)等少数催化剂被报告。表 2 总结了稀土催化剂电催化 CO<sub>2</sub>RR 领域的最新研究进展。

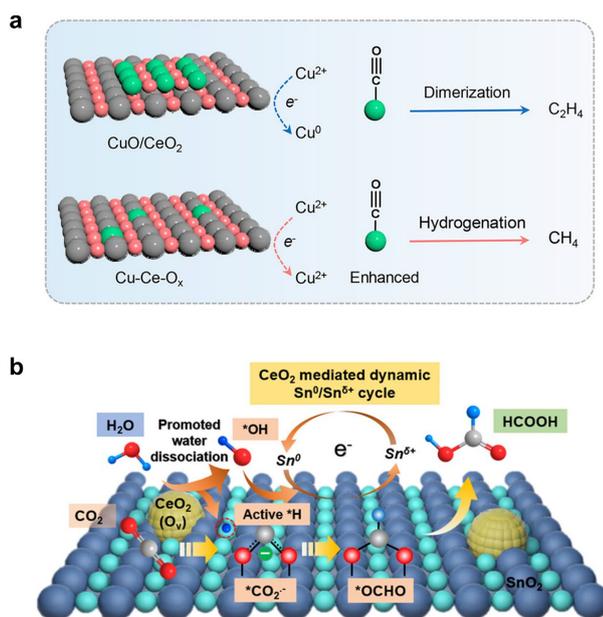
**Table 2.** CO<sub>2</sub>RR performance of rare earth catalysts

**表 2.** 稀土催化剂的 CO<sub>2</sub>RR 性能

Catalysts	Electrolyte	E (vs. RHE)	Product	FE (%)	j (mA cm <sup>-2</sup> )	Ref.
Cu-Ce-O <sub>x</sub>	1 M KOH	-0.82	CH <sub>4</sub>	67.8%	200	[5]
InCe/CN	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-1.35	HCOOH	77%	6	[6]
CeO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-1.5	HCOO <sup>-</sup>	93.6%	14.7	[7]
CeO <sub>2</sub> /CuS	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-0.5	C <sub>2+</sub>	51.2%	160	[8]
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>x</sub>	1 M KOH	-0.3	HCOO <sup>-</sup>	85.6%	4.8	[9]
Bi/CeO <sub>x</sub>	0.2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1.3	HCOO <sup>-</sup>	65%	149	[10]
CeO <sub>2</sub> /Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.5 M KHCO <sub>3</sub>	-0.93	HCOO <sup>-</sup>	95.6%	15	[11]
Cu <sub>9</sub> Sm <sub>1</sub> -O <sub>x</sub>	1 M KOH	-1.1	C <sub>2+</sub>	81%	700	[12]
Cu <sub>1</sub> Sm <sub>9</sub> -O <sub>x</sub>	1 M KOH	-1.35	CH <sub>4</sub>	65%	500	[12]
Gd <sub>1</sub> /CuO <sub>x</sub>	2 M KOH	-0.8	C <sub>2+</sub>	81.4%	444.3	[13]
Gd-Cu <sub>2</sub> O	0.5 M KHCO <sub>3</sub>	-1.2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	25.2%	34.66	[14]
SnO <sub>2</sub> /LaOCl	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-1.2	HCOOH	90.1%	400	[15]
Cu <sub>10</sub> La <sub>1</sub> Cs <sub>1</sub>	0.1 M KCl	-1.2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	56.9%	37.4	[16]
La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-1.4	CH <sub>4</sub>	56.3%	117	[17]
Cu/LaF <sub>3</sub>	1 M KOH	-0.95	CH <sub>3</sub> COOH	40%	280	[18]
La(OH) <sub>3</sub> /Cu	1 M KOH	-1.25	C <sub>2+</sub>	71.2%	1000	[19]
La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> NBs	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-1.0	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	60%	2.8	[20]
Bulk La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	0.1 M KHCO <sub>3</sub>	-1.0	CO	91%	6	[20]
La <sub>5</sub> Cu <sub>95</sub>	1 M KOH	-1.72	CH <sub>4</sub>	64.5%	193.5	[21]
La-Cu <sub>2</sub> O	0.05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	C <sub>2+</sub>	86.2%	775.8	[22]
La-2Cu-NiPc-DHDA-COF	1 M KOH	-1.7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	40.1%	172.4	[23]
Sc <sub>x</sub> -Cu <sub>2</sub> O	1 M KOH	-	C <sub>2+</sub>	71.9	600	[24]

目前报道的稀土基材料中, 铈、镧应用于 CO<sub>2</sub>RR 较多。Qiao 等人利用静电纺丝及化学刻蚀的方法, 将 Cu<sup>2+</sup>离子巧妙引入到 CeO<sub>2</sub> 晶格中, 得到 Cu-Ce-O<sub>x</sub> 固溶体(如图 3a)。Ce<sup>3+</sup>在这些固溶体中提供的快速电子传输通道抑制了电子聚集在 Cu<sup>2+</sup>周围, 从而保护它们免受电化学还原[5]。这种策略确保了催化操作期间 Cu<sup>2+</sup>的价态稳定性, 之前的研究侧重于将低价态金属物种再氧化回初始高价态, 因此该策略也为设计其他高价态金属离子探索其催化活性提供了宝贵的启示。Liang 等人在氮掺杂碳基质上成功制备了具有两种原子级分散金属位点 In 和 Ce 的新型原子催化剂 InCe/CN [6]。详细的实验表征证明了 In 和 Ce 位点的原子级分散, 这种所制备的新型原子催化剂 InCe/CN 在-1.35 V vs RHE 时显示出转化成甲酸具有 77%

的法拉第效率并且相应的电流密度远高于 In 或 Ce 单原子催化剂。理论计算表明, 引入的 Ce 单原子位点不仅显著促进了电子转移, 而且还优化了 In-5p 轨道, 使其对甲酸的形成具有更高的选择性。这项工作创新地将主族和稀土金属进行结合在原子催化剂的设计中, 为未来更多先进原子催化剂的设计提供了重要思路。Duan 等人通过原位电还原  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_x$  构建了 Bi/CeO<sub>x</sub> 催化剂[10]。Bi/CeO<sub>x</sub> 不仅在水溶液中具有较好的 CO<sub>2</sub> 电还原活性和选择性, 而且在高电流密度下, HCOOH 产率和法拉第效率最高。Bi/CeO<sub>x</sub> 在 34 h 后也表现出良好的稳定性。Bi/CeO<sub>x</sub> 对 CO<sub>2</sub> 还原性能的提高主要是由于其更大的 ECSA 和更多的催化活性位点, 促进了 CO<sub>2</sub> 的吸附和活化, 良好的电荷转移和关键反应中间体的稳定。Liu 等人基于 DFT 预测, 采用静电纺丝方法制备了 CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 异质结构。发现 CeO<sub>2</sub> 的引入可以促进水解离为丰富的 \*H 和 \*OH, 从而有利于在锡催化剂上 CO<sub>2</sub> 还原生成甲酸盐[7]。此外, CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂在高甲酸盐法拉第效率下具有长期稳定性。这可能与 CeO<sub>2</sub> 介导的动态 Sn<sup>0</sup>/Sn<sup>δ+</sup> 氧化还原循环机制有关(如图 3b)。此研究可作为合理设计用于二氧化碳还原、水分解、燃料电池等高稳定高效电催化剂的一般通用策略。Li 等人通过静电纺丝技术制备了具有内置电场(BIEF)的 SnO<sub>2</sub>/LaOCl NFs 并研究了 CO<sub>2</sub>RR 的性能[15]。SnO<sub>2</sub>/LaOCl NFs 在 -0.9 至 -1.1 V<sub>RHE</sub>, 对于 C<sub>1</sub> 产品的法拉第效率高达 100% 以及在 -1.2 V<sub>RHE</sub> 下 HCOOH 法拉第效率高达 90.1%, 优于商业 SnO<sub>2</sub> NPs 和 LaOCl NFs。此外, SnO<sub>2</sub>/LaOCl NFs 展现出卓越的稳定性, 在 10 小时的电解后活性几乎不下降。研究揭示了 BIEF 触发的界面积累和稳定性增强效应, 这有助于提升 SnO<sub>2</sub> 基材料在 CO<sub>2</sub>RR 中的活性和稳定性, 为开发稳定高效的 CO<sub>2</sub>RR 电催化剂提供了新方法。Zhao 等人描述了一种可控的电沉积方法, 将 Cu 与亲氧金属(M)合金化, 引导反应途径合成 CH<sub>4</sub> [21]。优化的 La<sub>5</sub>Cu<sub>95</sub> 电催化剂的 CH<sub>4</sub> 法拉第效率(FE)为 64.5%, 部分电流密度为 193.5 mA cm<sup>-2</sup>。亲氧 La 的引入可以通过增强 M-O 键来降低 \*CO 氢化为 \*CH<sub>x</sub>O 的能垒, 促进 \*CH<sub>3</sub>O 中 C-O 键的断裂形成 CH<sub>4</sub>。



**Figure 3.** (a) Scheme of the self-sacrifice mechanism to protect Cu<sup>2+</sup> [5], (b) The proposed reaction mechanism of CO<sub>2</sub> to HCOOH on the Sn-CeO<sub>2</sub> [7]

**图 3.** (a) 保护 Cu<sup>2+</sup> 的自我牺牲机制示意图[5]; (b) 提出的 Sn-CeO<sub>2</sub> 上 CO<sub>2</sub> 还原为 HCOOH 的反应机理示意图[7]

值得注意的是, La、Ce 以外的稀土基材料也可能表现出潜在的电催化活性。2023 年, Liu 等人设计

了一系列混合相稀土铜催化剂[12]。研究发现, 调整催化剂的组成和结构可以将产物从  $C_{2+}$  转变为  $CH_4$ 。在 Cu/Sm 原子比为 9/1 ( $Cu_9Sm_1-O_x$ ) 时,  $C_{2+}$  产物的法拉第效率在  $700\text{ mA cm}^{-2}$  下可达到 81%,  $CH_4$  可以忽略不计。然而,  $Cu_1Sm_9-O_x$  (Cu/Sm = 1/9) 在  $500\text{ mA cm}^{-2}$  下  $CH_4$  的法拉第效率为 65%, 而  $FEC_{2+}$  极低。实验和理论研究表明, 在 Cu/Sm 比为 9/1~1/9 范围内的所有催化剂中均存在稳定的  $CuSm_2O_4$  相。在高 Cu 含量下, 催化剂由  $CuSm_2O_4$  和 Cu 相组成。少量的 Sm 可以增强 \*CO 的结合强度并促进 C-C 偶联。相反, 当 Sm 含量较高时, 催化剂由  $CuSm_2O_4$  和  $Sm_2O_3$  相组成。Sm 可以有效稳定二价 Cu 并富集质子供体, 降低 \*CO 深度加氢生成  $CH_4$  的反应能。在这两种途径中, 稳定的  $CuSm_2O_4$  相可以与 Cu 或  $Sm_2O_3$  相协同作用, 诱导不同微环境的形成, 从而产生不同的产物。该策略还在其他铜稀土(La、Pr 和 Eu)催化剂中具有普适性, 可提高  $C_{2+}$  产物或  $CH_4$  的选择性。Feng 等人首先计算了  $CO_2RR$  的热力学极限电位与析氢反应 HER 的差值, 以及不同金属掺杂的  $Cu_2O$  与 \*CO 的结合能[13]。结果表明, 在  $Cu_2O$  中掺入原子 Gd 可以有效地改善催化剂的性能。基于理论计算结果, 研究人员通过一步溶剂热法合成了 Gd 掺杂  $CuO_x$  催化剂 ( $Gd_1/CuO_x$ ), 其中原子分散的 Gd 具有独特的电子结构和较大的离子半径, 能够有效稳定  $Cu^+$  离子并诱发拉伸应变, 从而使催化剂具有优良的电化学  $CO_2$  还原为  $C_{2+}$  产物的性能。所制备的  $Gd_1/CuO_x$  催化剂在  $-0.8\text{ V}_{RHE}$  下的  $C_{2+}$  产物的法拉第效率为 81.4%,  $C_{2+}$  的部分电流密度为  $444.3\text{ mA cm}^{-2}$ 。实验结果和理论计算表明, Gd 原子掺杂和拉伸应变增强了关键中间体 \*OCCO 的稳定性, 降低了 C-C 偶联反应的能垒, 从而显著提高了  $CO_2$  电转化为  $C_{2+}$  产物的活性。Chen 等人首先筛选了不同的稀土金属掺杂  $Cu_2O$ , 发现 Sc 掺杂  $Cu_2O$  是一种有前景的  $eCO_2RR$  催化剂, 用于生成  $C_2$  产品[24]。这是由于在其他稀土金属中表现出较低的  $eCO_2RR$  热力学极限电位和适度的 \*CO 吸附能力。实验上, 通过一步湿化学还原法合成了原子分散的 Sc 掺杂  $Cu_2O$  催化剂 ( $Scx-Cu_2O$ )。制备的  $Sc_{0.09}-Cu_2O$  催化剂表现出改进的  $eCO_2RR$  性能, 在  $600\text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度下,  $C_2$  产品的法拉第效率(FE)达到 71.9%。原子分散的 Sc 掺杂  $Cu_2O$  能够减弱催化剂表面上的 CO 吸附, 并且 Sc 单原子降低了  $2^*CO\text{-to-}^*OCCO$  步骤的能垒。

2024 年 5 月 30 日, Liu 等人采用密度泛函理论(DFT)方法研究了 REMs REM-Salen 催化剂(REM = La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu)上  $CO_2$  电化学还原为 CO 的机理[25]。确定了两种稳定的  $CO_2$  吸附构型, 即 side-on 化学吸附和 end-on 化学吸附。side-on 化学吸附构型表明  $CO_2$  的初始活化作用显著。基于选择性和催化活性评估了稀土金属催化剂对  $CO_2RR$  到 CO 的性能。其中, Yb-Salen 和 Sm-Salen 对  $CO_2RR$  和 HER 都具有较低过电势, 使其适用于合成气生产。这项研究在原子水平上全面研究了稀土单原子催化剂对  $CO_2RR$  的催化性能, 包括稳定性、选择性和活性, 为稀土单原子催化  $CO_2RR$  提供了新的见解。

#### 4. 结论及展望

总而言之, 稀土材料是催化应用中非常重要的一类电催化剂, 该类物质未充满的 4f 和 5d 轨道赋予了稀土元素独特的物理化学性质, 引起了化学工作者的强烈兴趣。其中, 通过将稀土元素应用于  $CO_2RR$  反应中以实现制备高附加值产物具有其他材料所不具备的优势, 如稳定价态、促进水解离、分散金属位点等。虽然已经报道了使用稀土催化剂体系固定二氧化碳的研究, 但不可否认的是仍然缺乏合理的设计思路, 往往只是偶然的結果, 并且底物范围也不够广泛。因此, 有必要开发具有多个活性位点的稀土基催化剂, 以协同催化固定  $CO_2$ , 比如多稀土元素联用以实现绿色化学。与此同时, 还需开发更简便、高效和低成本的合成方法以实现稀土纳米材料的高效应用。对每种镧系稀土的性质的系统研究, 通过理论计算与原位技术相结合监测稀土纳米材料合成过程和结构生长机制, 从而合理指导材料的合成, 提高稀土的利用率。此外, 还可以探讨是否能够通过调整稀土元素的配位阴离子、负载量、结构及其形态提高  $CO_2$  还原性能; 可以利用稀土元素的 4f 电子, 调节过渡金属基催化剂的电子结构, 优化催化剂的活性位点和

反应中间体之间的吸附能, 从而有效地提高电催化 CO<sub>2</sub> 的还原性能。

## 参考文献

- [1] Jiang, M., Wang, H., Zhu, M., Luo, X., He, Y., Wang, M., *et al.* (2024) Review on Strategies for Improving the Added Value and Expanding the Scope of CO<sub>2</sub> Electroreduction Products. *Chemical Society Reviews*, **53**, 5149-5189. <https://doi.org/10.1039/d3cs00857f>
- [2] Do, V. and Lee, J. (2024) Surface Engineering for Stable Electrocatalysis. *Chemical Society Reviews*, **53**, 2693-2737. <https://doi.org/10.1039/d3cs00292f>
- [3] Lai, W., Qiao, Y., Wang, Y. and Huang, H. (2023) Stability Issues in Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: Recent Advances in Fundamental Understanding and Design Strategies. *Advanced Materials*, **35**, Article ID: 2306288. <https://doi.org/10.1002/adma.202306288>
- [4] Wang, X., Tang, Y., Lee, J. and Fu, G. (2022) Recent Advances in Rare-Earth-Based Materials for Electrocatalysis. *Chem Catalysis*, **2**, 967-1008. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.02.007>
- [5] Zhou, X., Shan, J., Chen, L., Xia, B.Y., Ling, T., Duan, J., *et al.* (2022) Stabilizing Cu<sup>2+</sup> Ions by Solid Solutions to Promote CO<sub>2</sub> Electroreduction to Methane. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 2079-2084. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c12212>
- [6] Liang, Z., Song, L., Sun, M., Huang, B. and Du, Y. (2023) Atomically Dispersed Indium and Cerium Sites for Selectively Electroreduction of CO<sub>2</sub> to Formate. *Nano Research*, **16**, 8757-8764. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5481-9>
- [7] Liu, H., Li, B., Liu, Z., Liang, Z., Chuai, H., Wang, H., *et al.* (2023) Ceria -Mediated Dynamic Sn<sup>0</sup>/Sn<sup>δ+</sup> Redox Cycle for CO<sub>2</sub> Electroreduction. *ACS Catalysis*, **13**, 5033-5042. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c06135>
- [8] Yang, Z., Ji, D., Li, Z., He, Z., Hu, Y., Yin, J., *et al.* (2023) CeO<sub>2</sub>/CuS Nanoplates Electroreduce CO<sub>2</sub> to Ethanol with Stabilized Cu<sup>+</sup> Species. *Small*, **19**, Article ID: 2303099. <https://doi.org/10.1002/sml.202303099>
- [9] Yu, R., Qiu, C., Lin, Z., Liu, H., Gao, J., Li, S., *et al.* (2022) CeO<sub>x</sub> Promoted Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to Formate by Assisting in the Critical Hydrogenation Step. *ACS Materials Letters*, **4**, 1749-1755. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00512>
- [10] Duan, Y., Zhou, Y., Yu, Z., Liu, D., Wen, Z., Yan, J., *et al.* (2021) Boosting Production of HCOOH from CO<sub>2</sub> Electroreduction via Bi/CeO<sub>x</sub>. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 8798-8802. <https://doi.org/10.1002/anie.202015713>
- [11] Wu, S., Tian, M., Hu, Y., Zhang, N., Shen, W., Li, J., *et al.* (2023) CeO<sub>2</sub> Promotes CO<sub>2</sub> Electroreduction to Formate on Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> via Tuning of the \*OCHO Intermediate. *Inorganic Chemistry*, **62**, 4088-4096. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03844>
- [12] Liu, J., Li, P., Bi, J., Jia, S., Wang, Y., Kang, X., *et al.* (2023) Switching between C<sub>2+</sub> Products and CH<sub>4</sub> in CO<sub>2</sub> Electrolysis by Tuning the Composition and Structure of Rare-Earth/Copper Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 23037-23047. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c05562>
- [13] Feng, J., Wu, L., Liu, S., Xu, L., Song, X., Zhang, L., *et al.* (2023) Improving CO<sub>2</sub>-to-C<sub>2+</sub> Product Electroreduction Efficiency via Atomic Lanthanide Dopant-Induced Tensile-Strained CuO<sub>x</sub> Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 9857-9866. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c02428>
- [14] Zhang, H., Wang, X., Sun, Y., Wang, X., Tang, Z., Li, S., *et al.* (2024) Targeted C-O Bond Cleavage of \*CH<sub>2</sub>CHO at Copper Active Sites for Efficient Electrosynthesis of Ethylene from CO<sub>2</sub> Reduction. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **351**, Article ID: 123992. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123992>
- [15] Li, H., Huang, H., Huang, W., Zhang, X., Hai, G., Lai, F., *et al.* (2024) Interfacial Accumulation and Stability Enhancement Effects Triggered by Built-in Electric Field of SnO<sub>2</sub>/LaOCL Nanofibers Boost Carbon Dioxide Electroreduction. *Small*, **20**, Article ID: 2402654. <https://doi.org/10.1002/sml.202402654>
- [16] Jia, S., Zhu, Q., Wu, H., Han, S., Chu, M., Zhai, J., *et al.* (2022) Preparation of Trimetallic Electrocatalysts by One-Step Co-Electrodeposition and Efficient CO<sub>2</sub> Reduction to Ethylene. *Chemical Science*, **13**, 7509-7515. <https://doi.org/10.1039/d1sc06964k>
- [17] Chen, S., Su, Y., Deng, P., Qi, R., Zhu, J., Chen, J., *et al.* (2020) Highly Selective Carbon Dioxide Electroreduction on Structure-Evolved Copper Perovskite Oxide toward Methane Production. *ACS Catalysis*, **10**, 4640-4646. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00847>
- [18] Zhao, Y., Li, Y., Chen, J., Sun, B., Fan, L., Chen, J., *et al.* (2024) Cu/LaF<sub>3</sub> Interfaces Boost Electrocatalytic Co-to-Acetate Conversion. *ACS Catalysis*, **14**, 8366-8375. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c06014>
- [19] Hu, S., Chen, Y., Zhang, Z., Li, S., Liu, H., Kang, X., *et al.* (2023) Ampere-Level Current Density CO<sub>2</sub> Reduction with High C<sub>2+</sub> Selectivity on La(OH)<sub>3</sub>-Modified Cu Catalysts. *Small*, **20**, Article ID: 2308226.

- <https://doi.org/10.1002/sml.202308226>
- [20] Wang, J., Cheng, C., Huang, B., Cao, J., Li, L., Shao, Q., *et al.* (2021) Grain-Boundary-Engineered La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> Perovskite Nanobamboos for Efficient CO<sub>2</sub> Reduction Reaction. *Nano Letters*, **21**, 980-987. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04004>
- [21] Zhao, J., Zhang, P., Yuan, T., Cheng, D., Zhen, S., Gao, H., *et al.* (2023) Modulation of \*CH<sub>x</sub>O Adsorption to Facilitate Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> over Cu-Based Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 6622-6627. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c12006>
- [22] Feng, J., Wu, L., Song, X., Zhang, L., Jia, S., Ma, X., *et al.* (2024) CO<sub>2</sub> Electrolysis to Multi-Carbon Products in Strong Acid at Ampere-Current Levels on La-Cu Spheres with Channels. *Nature Communications*, **15**, Article No. 4821. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-49308-8>
- [23] Dong, X., Chen, H., Wang, S., Zou, R., Zang, S. and Cai, J. (2024) Introducing La into a Customized Dual Cu Covalent Organic Framework to Steer CO<sub>2</sub> Electroreduction Selectivity from C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> to CH<sub>4</sub>. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.202413710>
- [24] Chen, R., Jiang, Y., Zhu, Y., Zhang, L., Li, Y. and Li, C. (2024) Atomically Dispersed Scandium in Cuprous Oxide Weakens \*Co Adsorption to Boost Carbon Dioxide Electroreduction toward C<sub>2</sub> Products. *Advanced Functional Materials*. <https://doi.org/10.1002/adfm.202415940>
- [25] Liu, J., Sun, L., Sun, Y., Sun, J., Pan, Y., Xu, M., *et al.* (2024) Theoretical Insights into Lanthanide Rare Earth Single-Atom Catalysts for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, **12**, 16183-16189. <https://doi.org/10.1039/d4ta02381a>