

Cu 纳米线上共价锚定四联吡啶 Co 促进电催化还原 CO₂ 为 C₂₊ 产物

赵小杰,倪玟玟,马凯丽,张根磊,郭振国*

(合肥工业大学化学与化工学院,安徽合肥 230009)

摘要:电催化还原 CO₂ 为高附加值化学品是实现碳中和的有效手段。构筑 CO₂ 电还原串联催化体系可以促进 C₂₊ 产物的生成,但依然存在稳定性差、C₂₊ 的选择性低等不足。通过 Cu—S 键将巯苯基取代的四联吡啶钴配合物 (CoQPSH) 锚定在 Cu 纳米线表面构建新型 CO₂ 还原串联催化剂 CoQPS—Cu NWs。该催化剂在 -1.4~-1.8 V (相对于可逆氢电极) 电位窗口下得到 C₂₊ 产物的法拉第效率 (FE) 在 60% 以上 (最大值为 66%), 最大分电流密度为 132 mA/cm², 以上性能均优于 Cu 纳米线。同时该催化剂在 -1.4 V 电解 20 h 后, C₂₊ 产物的分电流密度保持 90%, 体现了优异的稳定性。

关键词:串联催化;电催化;CO₂ 还原;Cu 纳米线;配合物

中图分类号:O643.32

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)02-0138-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.02.023

Covalently anchoring cobalt quaterpyridine on copper nanowires boosts C₂₊ production in electrocatalytic CO₂ reduction

ZHAO Xiao-jie, NI Wen-wen, MA Kai-li, ZHANG Gen-lei, GUO Zhen-guo*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Converting CO₂ to value added chemicals by electrocatalysis is a promising strategy to realize carbon neutrality. Tandem catalysis for CO₂ reduction can promote the generation of C₂₊ products, but still suffers from deficiencies such as poor stability and low C₂₊ products selectivity. In this study, a novel tandem catalyst, namely CoQPS—Cu NWs, was prepared by covalently anchoring the mercaptophenyl-substituted cobalt quaterpyridine complex (CoQPSH) onto the surface of copper (Cu) nanowires via robust Cu—S bonds. During electrocatalytic CO₂ reduction, the catalyst achieved C₂₊ products with Faradaic efficiency (FE) of over 60% (maximum value of 66%) and maximum partial current density of 132 mA/cm² at a potential window ranging from -1.4 V to -1.8 V vs. reversible hydrogen electrode, which was superior to bare Cu nanowires. After electrolysis at -1.4 V for 20 hours, the partial current density of C₂₊ products remained at 90% of its initial value, demonstrating the excellent stability.

Key words: tandem catalysis; electrocatalysis; CO₂ reduction; Cu nanowires; coordination compound

利用可再生能源产生的电能催化还原 CO₂ 为高附加值化学品可将间歇性的可再生能源储存为化学能,同时实现碳减排,是应对能源危机和温室效应的有效手段^[1]。相比于 C₁ 产品,乙烯和乙醇等 C₂₊ 产物附加值更高。然而 C₂₊ 产物的生成是一个多电子多质子转移过程,涉及多个反应中间体,开发高效生成 C₂₊ 的催化剂具有很大的挑战。Cu 可电催化还原 CO₂ 为 C₂₊ 产物^[2],但过电位较高,且 C₂₊ 产物的选择性较低。CO 是催化还原 CO₂ 为 C₂₊ 产物的重要中间体,将高效生成 CO 的催化剂与 Cu 结合构筑串联催化体系,通过提高 Cu 表面的 CO 浓度,可降低 C—C 偶联能垒,促进 C₂₊ 产物的生成^[3]。目前报道较多的串联催化剂以双金属催化剂为主,如

CuAg^[4]、CuAu^[5]、CuZn^[6],但是 Ag、Au 和 Zn 的含量较低(质量含量小于 2%),CO 浓度高的局部界面所占比例有限,限制了串联催化效率。使用高效生成 CO 的分子催化剂与 Cu 结合可以解决共催化剂含量低的问题,如 Li 等^[7]使用四苯基卟啉铁功能化 Cu 电极表面可以将 CO₂ 电催化还原为 CH₃CH₂OH, CH₃CH₂OH 的法拉第效率 (FE) 为 41%。但当前报道的配合物/Cu 串联催化体系是通过将配合物分散在碳纳米管上然后与 Cu 混合,或者直接把配合物与 Cu 混合结合,前一种方式会使不同活性位点之间距离较远,生成的 CO 不能及时转移至 Cu 表面,后一种方式物理吸附作用力小,配合物与 Cu 容易脱离。为了克服这些问题,本文通过 Cu—S 键将硫

收稿日期:2025-05-09;修回日期:2025-12-01

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(22102044)

作者简介:赵小杰(2000-),男,硕士生,研究方向为电催化 CO₂ 还原,zxj54@qq.com;郭振国(1988-),男,博士,副研究员,硕士生导师,研究方向为电催化和光催化 CO₂ 还原,通讯联系人,gzg2020@hfut.edu.cn。

基苯基取代的四联吡啶钴配合物 Co^{II}(ppy)-Ph-SH(OH₂)₂(ClO₄)₂(CoQPSH) 锚定在铜纳米线(Cu NWs)上构筑新型串联催化剂,其中四联吡啶钴配合物可在较宽电位窗口高效高选择性地催化还原 CO₂ 为 CO。通过共价结合,增强了配合物与 Cu 纳米线的相互作用,确保了配合物与 Cu 的距离较近,电催化实验表明该催化剂在-1.4~-1.8 V(相对于可逆氢电极,vs. RHE)电位窗口下得到 C₂₊ 产物的 FE 大于 60%,在-1.4 V 电解 20 h 后,C₂₊ 产物的分电流密度保持 90% 以上,展现出优异的 C₂₊ 产物生成效率和稳定性。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O)、十六胺(HDA)、复壁碳纳米管(CNT)购自阿拉丁试剂有限公司;葡萄糖、乙醇、正己烷、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水碳酸钾购自国药集团化学试剂有限公司;所有试剂均为分析纯。气体扩散电解池(YLS-30T)购自晟尔诺科技有限公司。

电化学实验使用辰华 660E 恒电位仪(上海辰华仪器有限公司),采用固定靶 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert Pro MPD, 荷兰 PANalytical 公司)分析催化剂材料的物相信息;用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250Xi, 美国 Thermo Fisher 公司)分析元素价态;利用高分辨扫描电子显微镜(HRSEM, Gemini SEM 500, 德国蔡司公司)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, Talos F200X G2, 美国 Thermo Scientific 公司)分析微观形貌;利用气相色谱仪(GC, FULI GC9790II, 浙江福立分析仪器有限公司)分析气体产物;利用超导核磁共振波谱仪(NMR, Bruker 600 MHz, 瑞士 Bruker 公司)分析醇类。

1.2 实验过程

1.2.1 铜纳米线(Cu NWs)的合成

Cu NWs 的合成参照文献[8]。具体为:将 CuCl₂·2H₂O(0.48 mmol, 81.5 mg)、十六胺(3.0 mmol, 724.4 mg)和葡萄糖(1.1 mmol, 198.2 mg)加入带螺口的 Schlenk 烧瓶中,用氩气置换烧瓶中的空气 3 次。加入 40 mL 除氧去离子水,超声 5 min 后,在室温下搅拌 12 h。随后转移到 120℃ 的油浴中,磁力搅拌下反应 3 h。此时烧瓶内的反应液颜色由蓝色变成咖色,最后变成深红色,反应结束后,离心收集固体产物,并用温热的正己烷和乙醇混合液(体积比为 3:1)洗涤至上清液无色,将所得固体置于真空

干燥箱中干燥 12 h。为防止材料在空气中被氧化,将其置于氩气氛围下保存。

1.2.2 巯基苯基取代的四联吡啶钴配合物 Co^{II}(ppy)-Ph-SH(OH₂)₂(ClO₄)₂ 的合成

在 50 mL 的 Schlenk 烧瓶中加入 4-(2,2':6',2'':6'',2'''-四联吡啶)-4-基苯硫酚(0.1 mmol, 41.8 mg)、CoCl₂·6H₂O(0.12 mmol, 28.5 mg)和 30 mL 脱气甲醇,混合液在氩气氛围下室温反应 12 h。将反应液旋干,所得固体经过滤并依次用异丙醇、二氯甲烷洗涤获得 50.0 mg 浅黄色产物 Co^{II}(ppy)-Ph-SH(OH₂)₂Cl₂。

称取 10.0 mg(0.017 mmol)的 Co^{II}(ppy)-Ph-SH(OH₂)₂Cl₂ 分散于 2 mL 0.41 mmol/L NaClO₄ 水溶液中,搅拌 12 h 后,离心收集固体产物,用水洗涤 2 次,去除未反应的 NaClO₄,得到产物 Co^{II}(ppy)-Ph-SH(OH₂)₂(ClO₄)₂,即 CoQPSH。ESI-MS, m/z: 238.5, [CoL]²⁺; 329.5, [2CoL+Cl]³⁺; 350.5, [2CoL+ClO₄]³⁺。CoQPSH 结构如图 1 所示。

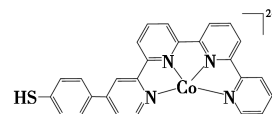


图 1 CoQPSH 的结构示意图

1.2.3 CoQPS-Cu NWs 的合成

利用巯基(-SH)可以与铜结合形成(Cu-S)键的策略将配合物负载在 Cu NWs 表面。首先取 20 mg Cu NWs 分散于 4 mL DMF 中,记为 A。然后配制 30 μmol/L CoQPSH 的 DMF 溶液,记为 B。取 28 μL 的 B 溶液加入到 A 中,搅拌 12 h 后,离心并用乙醇洗涤 2 次,所得固体置于真空干燥箱中干燥 12 h,样品在氩气氛围下保存,所得产物命名为 CoQPS-Cu NWs。

1.2.4 电催化 CO₂ 还原性能表征

电催化 CO₂ 还原反应在三电极流动池中进行。工作电极的制备方法为:将 2.5 mg 催化剂分散在 1 mL 异丙醇中,加入 20 μL Nafion 溶液(质量分数为 5%),超声 10 min 得到催化剂油墨,随后将油墨缓慢均匀滴涂到气体扩散电极(GDE, 1×2.5 cm²)上并烘干,得到工作电极,催化剂负载量为 1 mg/cm²。采用阴离子交换膜(Fumasep FAA-3-PK-130)将阴极和阳极室分隔开,对电极为铂片,参比电极为 Ag/AgCl 电极,阴、阳极室中的电解液均为 0.5 mol/L KHCO₃ 水溶液,循环流速为 6 mL/min,CO₂ 流速为 25 mL/min,后文中所有电极电位通过公式(1)转换

为相对可逆氢电极电位,未进行 iR 补偿。电催化活性面积(ECSA)和阻抗(EIS)测试使用直径为 3 mm 的玻璃碳电极为工作电极,催化剂负载量为 0.1 mg/cm^2 ,其中 ECSA 测试电势窗口为 $0.15 \sim 0.25 \text{ V}(vs. \text{RHE})$,扫速为 $10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 \text{ mV/s}$;EIS 在 $-1.4 \text{ V}(vs. \text{RHE})$ 下进行测试,频率范围为 $0.1 \sim 10^6 \text{ Hz}$ 。

$$E(vs. \text{RHE}) =$$

$$E(vs. \text{Ag/AgCl}) + 0.198 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \times \text{pH} \quad (1)$$

气相产物的 FE 值计算式如式(2)所示。

$$FE_{\text{气}} = (z \times G \times c \times F) / I \quad (2)$$

式中: z 为还原为目标产物转移的电子数; G 为气体流速, m^3/s ; c 为气相色谱分析的产物浓度, mol/m^3 ; F 为法拉第常数(96485 C/mol); I 为电流, A 。

液相产物的 FE 值计算式如式(3)所示。

$$FE_{\text{液}} = (z \times c \times V \times F) / Q \quad (3)$$

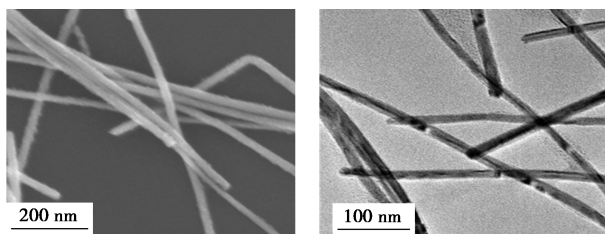
式中: z 为还原为目标产物转移的电子数; c 为产物的浓度, mol/L , V 为电解液的体积, L ; F 为法拉第常数(96485 C/mol); Q 为反应消耗的电荷量, C 。

总电流密度等于电流除以工作电极的几何面积。产物分电流密度等于总电流密度乘以该产物的 FE 值。

2 结果与分析

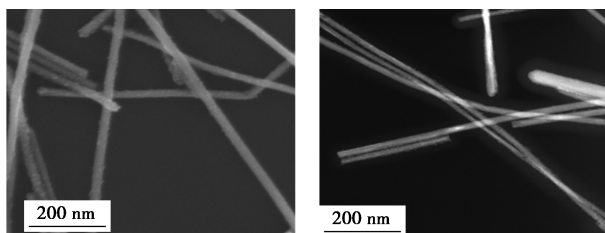
2.1 催化剂形貌和结构表征

通过高分辨扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析了所得材料的形貌。如图 2(a)、(b)所示,合成的 Cu NWs 和 CoQPS-Cu NWs 均为尺寸均匀的纳米线状结构,直径为 20 nm 左右的纳米线状,说明配合物的引入没有改变 Cu NWs 的形状。图 2(c)



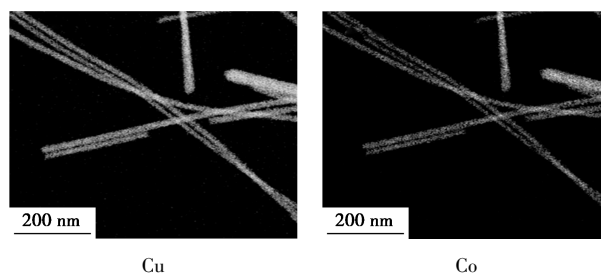
SEM 图 TEM 图

(a) Cu NWs 的 SEM 图和 TEM 图



SEM 图 TEM 图

(b) CoQPS-Cu NWs 的 SEM 和 TEM 图



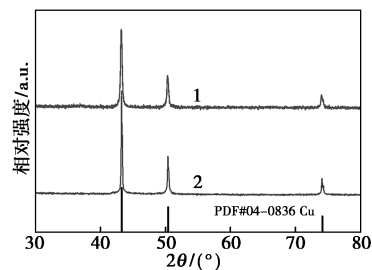
Cu Co

(c) CoQPS-Cu NWs 的元素面扫图

图 2 Cu NWs 和 CoQPS-Cu NWs 的 SEM 和 TEM 图

为 CoQPS-Cu NWs 的 TEM 元素面扫图,可知 Co 均匀分布在铜纳米线的表面,说明 CoQPSH 在催化剂表面负载成功。

Cu NWs 和 CoQPS-Cu NWs 的 XRD 谱图如图 3 所示。Cu NWs 的 XRD 图在 43.3° 、 50.4° 和 74.1° 处有 3 个最强衍射峰,分别对应 Cu 的(111)、(200)和(220)晶面。CoQPS-Cu NWs 的 XRD 图与 Cu NWs 的基本一致,说明负载配合物没有改变铜的晶体结构。



1—Cu NWs; 2—CoQPS-Cu NWs

图 3 Cu NWs 和 CoQPS-Cu NWs 的 XRD 谱图

通过 XPS 分析了材料的元素价态。由图 4(a)可知,Cu NWs 在 Cu 2p 谱图上的结合能主峰位于 932.68 eV 和 952.50 eV ,分别对应于 Cu^+ 或 Cu^0 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$,需要指出的是 Cu^+ 或 Cu^0 在 Cu 2p 谱图中的峰位置近似,需要通过 Cu 的俄歇谱图区分。相比于 Cu NWs,CoQPS-Cu NWs 的 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 峰位置向高结合能偏移($932.68 \text{ eV} \rightarrow 932.75 \text{ eV}$),表明 Cu 有失电子的倾向^[9-10],有可能有电子转移到了 S,即形成了 Cu—S 键。Cu 的俄歇谱图如图 4(b)所示,结合能在 570.03 eV 和 568.01 eV 处的峰分别对应于 Cu^+ 和 Cu^0 ,CoQPS-Cu NWs 中 Cu^+ 和 Cu^0 的峰面积比明显高于 Cu NWs,表明 CoQPS-Cu NWs 中有更多的 Cu^+ ,归因于形成了 Cu—S 键,使得铜显 +1 价。由于负载的配合物较少,Co 和 S 的含量较低,我们得到的 Co 和 S 的 XPS 图信噪比较小,不

能如实说明价态信息,故在此没有提供Co和S的XPS图。

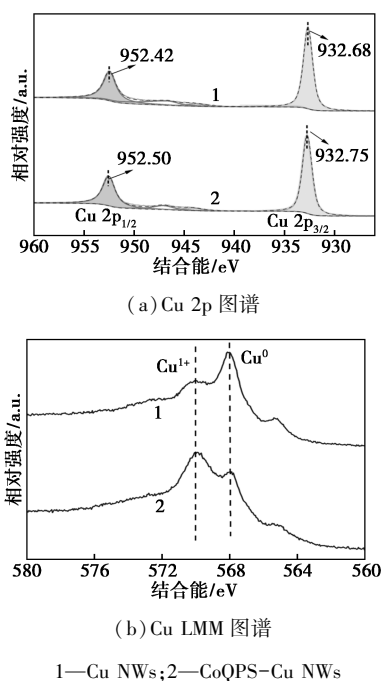
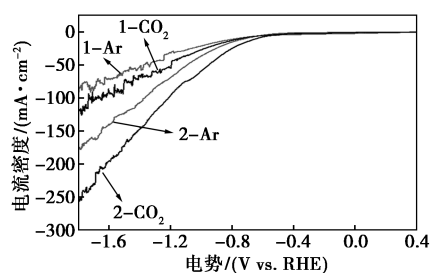


图4 Cu NWs 和 CoQPS-Cu NWs 的 XPS 图谱

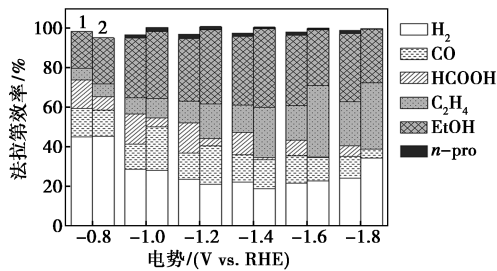
2.2 电催化 CO₂ 还原性能探究

电催化 CO₂ 还原反应在流动池中进行。CoQPS-Cu NWs 和 Cu NWs 分别在 Ar 和 CO₂ 饱和的 0.5 mol/L KHCO₃ 水溶液中的线性扫描伏安曲线如图 5(a) 所示。在 -0.6 ~ -1.8 V vs. RHE 电位窗口内, CoQPS-Cu NWs 和 Cu NWs 在 CO₂ 下的电流密度均高于相同电位下 Ar 氛围下的电流密度, 说明这两个催化剂均有电催化还原 CO₂ 的活性。在 CO₂ 氛围下, CoQPS-Cu NWs 的反应起始电位位于 -0.61 V, 相对于 Cu NWs 的起始电位 (-0.75 V) 更正, 且在相同电位下 CoQPS-Cu NWs 的电流密度更大, 说明负载四联吡啶钴配合物可以降低反应过电位, 提高电催化活性。

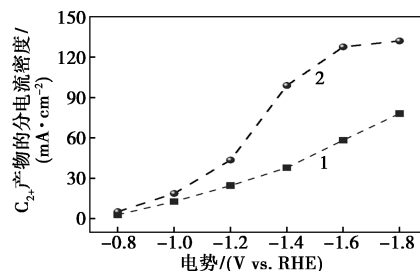
在 -0.8 ~ -1.8 V 电位窗口内进行了恒电位电解分析, 如图 5(b) 所示, 相比于 Cu NWs, 相同电位下 CoQPS-Cu NWs 得到的氢气和甲酸的 FE 值更低, C₂₊ 产物的 FE 值更高, 在 -1.4 ~ -1.8 V C₂₊ 产物的 FE 值均超过 60%, 最高为 66%。同时 CoQPS-Cu NWs 得到 C₂₊ 产物的分电流密度也高于 Cu NWs, 最大分电流密度为 132 mA/cm², 在 -1.4 V 时 C₂₊ 的分电流密度约为 Cu NWs 的 2 倍。以上结果说明, 负载配合物构建串联催化体系, 可以有效抑制析氢反应和甲酸的生成, 促进生成 C₂₊ 产物, 且大大提高了电催化活性。



(a) LSV 曲线



(b) 产物法拉第效率分布柱状图



(c) C₂₊ 产物分电流密度图

1—Cu NWs; 2—CoQPS-Cu NWs

图5 Cu NWs 和 CoQPS-Cu NWs 电催化 CO₂ 还原性能测试

注: 电解液为 0.5 mol/L KHCO₃ 水溶液。

电催化 CO₂ 还原的稳定性测试实验在 CO₂ 饱和的 0.5 mol/L KHCO₃ 水溶液中进行, 结果如图 6 所示, CoQPS-Cu NWs 在 -1.4 V 连续电解 20 h 后, C₂₊ 产物的 FE 值始终保持在 59% 以上, 总电流密度没有明显的衰减, C₂₊ 产物的分电流密度保持初始分电流密度的 90%, 说明 CoQPS-Cu NWs 串联催化体系有优异的稳定性, 这归因于配合物和 Cu 之间形成的较强 Cu—S 键。

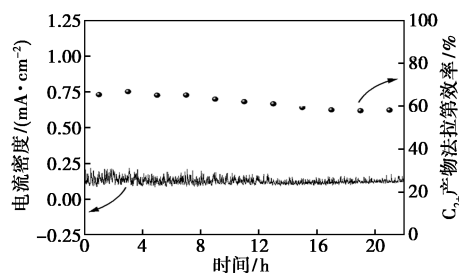


图6 CoQPS-Cu NWs 材料的稳定性测试

将材料的性能与已报道的铜基串联电催化剂^[11-17]进行对比,结果如图 7 所示,CoQPS-Cu NWs 具有较高 C₂₊产物的 FE 值和较高的分电流密度,体现出四联吡啶钴配合物和 Cu 构建的串联催化体系具有较高的催化选择性和反应活性。

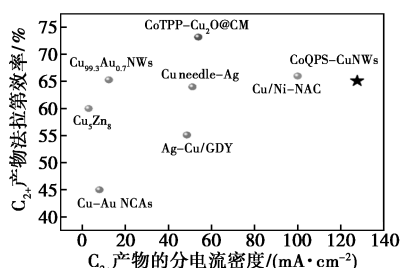
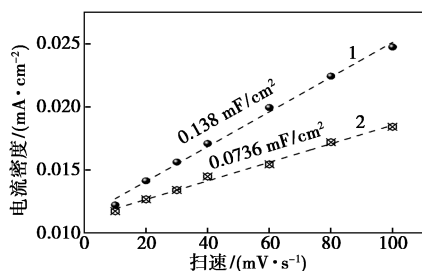


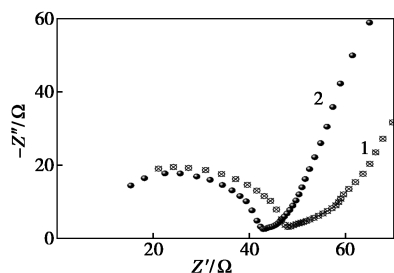
图 7 CoQPS-Cu NWs 材料的与同类铜基材料性能对比图

2.3 机理研究

影响电催化效率的因素包括电化学活性面积 (ECSA)、电荷传导速率和催化剂本征活性。ECSA 的测试结果如图 8 (a) 所示, Cu NWs 和 CoQPS-Cu NWs 的双电层电容拟合值分别为 0.138 mF/cm² 和 0.0736 mF/cm², 可见负载配合物之后 ECSA 反而更小, 这说明 CoQPS-Cu NWs 电催化 CO₂ 还原性能的增强不是源于电化学活性面积的增大, 而是因为四联吡啶钴配合物和 Cu 构建了高效的串联催化体系。电化学阻抗图如图 8(b) 所示, 相较于 Cu NWs, CoQPS-Cu NWs 在高频区具有更小的半圆半径, 说明 CoQPS-Cu NWs 具有更优异的电荷传导能力。



(a) ECSA 拟合图



(b) EIS 图

1—Cu NWs; 2—CoQPS-Cu NWs

图 8 Cu NWs 和 CoQPS-Cu NWs 的 ECSA 拟合图和 EIS 图

已有报道, 四联吡啶钴在 -0.35 V 即可选择性电催化还原 CO₂ 为 CO^[18], 而 Cu NWs 电催化 CO₂ 还原的起始电位在 -0.75 V, 说明四联吡啶钴更容易催化还原 CO₂, 且生成的 CO 比较容易从配合物活性点脱附。从电催化实验结果可知, Cu NWs 可以催化还原 CO₂ 为乙烯、乙醇等 C₂₊产物, CO 是生成 C₂₊的重要中间体, 说明 Cu NWs 对 CO 有适中的吸附能力。所以在 CoQPS-Cu NWs 电催化 CO₂ 还原过程中, 在配合物上生成的 CO 可以扩散或迁移至邻近的 Cu 位点上, 并被该位点吸附形成 *CO, 相邻位点上吸附的 *CO 在 Cu 的作用下发生 C—C 偶联反应生成 *COCO, 形成的二聚体又经过一系列的质子耦合-电子转移反应过程, 得到乙醇和乙烯, 甚至是正丙醇, 最后从电极表面脱附到电解液中, 如图 9 所示。在这个反应中, C—C 偶联反应能垒较高, 是限速步骤, 四联吡啶钴较高的转换 CO₂ 为 CO 的能力提高了 Cu 表面 *CO 的覆盖率, 极大地增加了相邻 *CO 直接 C—C 偶联的概率, 已有报道高浓度的 *CO 有助于降低 C—C 偶联能垒, 促进 C₂₊产物的生成。Cu—S 键的存在使四联吡啶钴和 Cu 牢固连接在一起, 同时保证两个不同位点之间的距离较近, 一方面提高了材料自身的稳定性, 同时有利于生成的 CO 能高效转移到 Cu 上, 提高催化效率。

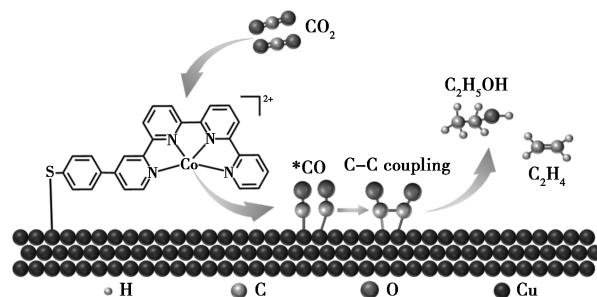


图 9 CoQPS-Cu NWs 串联催化反应过程示意图

3 结论

通过 Cu—S 共价键将分子催化剂 CoQPSH 锚定在铜纳米线的表面合成了 CoQPS-Cu NWs, 该材料在中性条件电催化还原 CO₂ 为 C₂₊产物的最大 FE 值为 66%, 最大分电流密度为 132.1 mA/cm², 均优于 Cu NWs, 且在 -1.4 V 恒电位电解 20 h 后 C₂₊产物的分电流保持 90%, 表现出优异稳定性。CoQPS-Cu NWs 优异的催化性能主要归因于 2 个方面。

(1) Cu—S 共价键锚定解决了串联催化剂中不同位点结合不牢固的问题。

(2) 四联吡啶钴配合物可高效转换 CO₂ 为 CO, 并提高 Cu NWs 表面 *CO 浓度, 有助于降低 C—C 偶联能垒, 提高 C₂₊ 产物生成效率。

该研究为分子配合物—Cu 基材料串联电催化体系的构筑提供了新思路。

参考文献

- [1] Samu A A, Kormányos A, Kecsenovity E, *et al.* Intermittent operation of CO₂ electrolyzers at industrially relevant current densities [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(5): 1859–1861.
- [2] Ma W, He X, Wang W, *et al.* Electrocatalytic reduction of CO₂ and CO to multi-carbon compounds over Cu-based catalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(23): 12897–12914.
- [3] Shi Y, Hou M, Li J, *et al.* Cu-Based tandem catalysts for electrochemical CO₂ reduction [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2022, 38(11): 2206020.
- [4] Lee S, Park G, Lee J. Importance of Ag-Cu biphasic boundaries for selective electrochemical reduction of CO₂ to ethanol [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(12): 8594–8604.
- [5] Morales-Guio C G, Cave E R, Nitopi S A, *et al.* Improved CO₂ reduction activity towards C₂₊ alcohols on a tandem gold on copper electrocatalyst [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(10): 764–771.
- [6] Ren D, Ang B S H, Yeo B S. Tuning the selectivity of carbon dioxide electroreduction toward ethanol on oxide-derived Cu_xZn catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(12): 8239–8247.
- [7] Li F, Li Y C, Wang Z, *et al.* Cooperative CO₂-to-ethanol conversion via enriched intermediates at molecule-metal catalyst interfaces [J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(1): 75–82.
- [8] Lyu Z, Zhu S, Xie M, *et al.* Controlling the surface oxidation of Cu nanowires improves their catalytic selectivity and stability toward C₂ products in CO₂ reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(4): 1909–1915.
- [9] García-Muelas R, Dattila F, Shinagawa T, *et al.* Origin of the selective electroreduction of carbon dioxide to formate by chalcogen modified copper [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(24): 7153–7159.
- [10] Wen Y, Fang N, Liu W, *et al.* Cu₇S₄ nanosheets enriched with Cu-S bond for highly active and selective CO₂ electroreduction to formate [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(20): 10823–10827.
- [11] Liu M, Wang Q, Luo T, *et al.* Potential alignment in tandem catalysts enhances CO₂-to-C₂H₄ conversion efficiencies [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(1): 468–475.
- [12] Yin Z, Yu J, Xie Z, *et al.* Hybrid catalyst coupling single-atom Ni and nanoscale Cu for efficient CO₂ electroreduction to ethylene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(45): 20931–20938.
- [13] Wei Z, Yue S, Gao S, *et al.* Synergetic effects of gold-doped copper nanowires with low Au content for enhanced electrocatalytic CO₂ reduction to multicarbon products [J]. *Nano Research*, 2023, 16(5): 7777–7783.
- [14] Min S, Xu X, He J, *et al.* Construction of cobalt porphyrin-modified Cu₂O nanowire array as a tandem electrocatalyst for enhanced CO₂ reduction to C₂ products [J]. *Small*, 2024, 20(32): e2400592.
- [15] Zhu Q, Hu Y, Chen H, *et al.* Graphdiyne supported Ag-Cu tandem catalytic scheme for electrocatalytic reduction of CO₂ to C₂₊ products [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(5): 2106–2113.
- [16] Su X, Sun Y, Jin L, *et al.* Hierarchically porous Cu/Zn bimetallic catalysts for highly selective CO₂ electroreduction to liquid C₂ products [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 269: 118800.
- [17] Wei C, Yang Y, Ma H, *et al.* Nanoscale management of CO transport in CO₂ electroreduction: Boosting faradaic efficiency to multicarbon products via nanostructured tandem electrocatalysts [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(28): 2214992.
- [18] Wang M, Chen L, Lau T C, *et al.* A hybrid Co quaterpyridine complex/carbon nanotube catalytic material for CO₂ reduction in water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(26): 7769–7773. ■
- [19] Wang S, Dai R, Meng X, *et al.* A chelating-agent-passivated electron transport layer for efficient perovskite solar cells with enhanced reproducibility [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(13): 2310860.
- [20] Su H, Xu Z, He X. Surface energy engineering of buried interface for highly stable perovskite solar cells with efficiency over 25% [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(2): 2306724.
- [21] Li K, Zhang L, Ma Y, *et al.* Au nanocluster assisted microstructural reconstruction for buried interface healing for enhanced perovskite solar cell performance [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(8): 2310651.
- [22] Zhao M, Gu W M, Jiang K J, *et al.* 2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid modified buried interface of high-performance perovskite solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(6): e202418176.
- [23] Niu T, Zhu W, Zhang Y, *et al.* D-A-π-A-D-type dopant-free hole transport material for low-cost, efficient, and stable perovskite solar cells [J]. *Joule*, 2021, 5(1): 249–269. ■

(上接第 137 页)