

# Y 与 $-NH_2$ 协同催化 $CO_2$ 电还原制乙烯的性能研究

周 力, 姚凯利\*, 陕绍云  
(昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500)

**摘要:** 开发高效电催化剂以实现二氧化碳电还原( $ECO_2RR$ )制乙烯( $C_2H_4$ )是实现碳循环经济的核心。为解决 Cu 基催化剂 C—C 耦合慢与产物选择性低等问题, 提出稀土钇(Y)掺杂与胺基( $-NH_2$ )修饰协同策略。最终在  $500\text{ mA/cm}^2$  电流密度下, 所获得的  $Cu_{3.43}Y_{0.18}-NH_2$  催化剂展现出 63.1% 的  $C_2H_4$  法拉第效率( $FE$ ), 显著优于未修饰样品(23.9%)。表征结果表明, Y 掺杂调控了 Cu 的电子结构, 优化了 \*CO 中间体吸附并促进 C—C 耦合; 表面  $-NH_2$  则作为  $CO_2$  捕获位点, 提升了界面  $CO_2$  的覆盖度, 为设计高性能  $CO_2$  还原铜基催化剂提供了新思路。

**关键词:** 二氧化碳电还原; 铜基催化剂; 稀土掺杂; 胺基修饰; 协同效应

中图分类号: TQ150.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)10-0201-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.033

## Study on the performance of Y and $-NH_2$ synergistically catalyzing $CO_2$ electroreduction to ethylene

ZHOU Li, YAO Kai-li\*, SHAN Shao-yun

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Developing efficient electrocatalysts for electrochemical  $CO_2$  reduction ( $ECO_2RR$ ) to produce ethylene ( $C_2H_4$ ) is central to achieving a carbon circular economy. To address the challenges of slow C—C coupling and low product selectivity in Cu-based catalysts, this study proposes a synergistic strategy combining rare-earth yttrium (Y) doping with amino ( $-NH_2$ ) functionalization. As a result, under a current density of  $500\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , the  $Cu_{3.43}Y_{0.18}-NH_2$  catalyst achieved a Faradaic efficiency ( $FE$ ) for  $C_2H_4$  of 63.1%, significantly higher than that of the unmodified sample (23.9%). Characterization results indicate that Y doping regulates the electronic structure of Cu, optimizes \*CO intermediate adsorption, and promotes C—C coupling, while surface  $-NH_2$  groups act as  $CO_2$  capture sites, enhancing the interfacial  $CO_2$  coverage. This work provides new insights for the design of high-performance Cu-based catalysts for  $CO_2$  reduction.

**Key words:**  $ECO_2RR$ ; Cu-based catalysts; rare-earth doping; amino group modification; synergistic effect

化石燃料的短缺和二氧化碳( $CO_2$ )的过度释放正严重影响着人类活动 and 环境<sup>[1]</sup>。为了应对这些挑战,将  $CO_2$  转化为增值化学品对于建立循环经济至关重要<sup>[2]</sup>。电催化二氧化碳还原( $ECO_2RR$ )可以在环境条件下进行,是一种很有前途的缓解能源和环境问题的方法<sup>[3]</sup>。在过去的几十年里,人们为探索能将  $CO_2$  转化为具有高活性和选择性的化学物质的高效催化剂做出了巨大的努力<sup>[4]</sup>。然而,由于多电子转移过程缓慢和反应途径存在争议导致较差的催化性能,特别是对于  $CO_2$  到多碳( $C_2$ )产物,仍然令人不满意<sup>[5]</sup>。

研究表明,铜(Cu)因其对  $CO_2$  反应中间体具有适宜的吸附能,并能促进其表面发生 C—C 偶联反

应,被认为是  $ECO_2RR$  对  $C_2$  产物最有效的电催化剂<sup>[6]</sup>。近年来,已经提出了包括形态或晶面工程、掺杂修饰和双金属催化在内的策略来调控中间体的结合能,从而提高  $CO_2-C_2H_4$  转化的活性和选择性<sup>[7]</sup>。遗憾的是,现有策略仍受限于电流密度与法拉第效率( $FE$ )难以协同提升,无法满足工业应用要求。此外,在  $ECO_2RR$  过程中,电场驱动虽能加速表面反应动力学,但体系的传质过程却相对缓慢,直接造成界面  $CO_2$  浓度急剧下降,从而制约了整体的  $CO_2$  转化能力<sup>[8]</sup>。因此,需要设计出易于调节和精确控制的新型 Cu 基电催化剂,以实现高效的  $ECO_2RR$ ,从而生产出具有高  $FE$  和高电流密度的  $C_2H_4$ 。

收稿日期: 2025-12-12; 修回日期: 2026-07-31

基金项目: 云南省兴滇人才支持计划青年人才项目(XDYC-QNRC-2024-145), 云南省自然科学基金面上项目(202401CF070148)

作者简介: 周力(1997-), 男, 硕士生, 研究方向为电催化  $CO_2$  还原, 1926806352@qq.com; 姚凯利(1991-), 女, 博士, 研究方向为工业烟气  $CO_2$  捕集和利用、 $CO_2$  还原催化剂的设计、烷烃小分子活化反应机理等, 通讯联系人, yaokaili123\_4@tju.edu.cn。

稀土元素在用作催化剂或催化组件时具有独特的化学性质。一方面,当稀土元素用作过渡金属基活性材料的电子调制剂时,稀土元素的 4f 和 5d 轨道的波函数可以重叠和杂化,从而促进与价带的相互作用<sup>[9]</sup>。另一方面,将稀土元素与局域化的 4f 电子耦合,并促进与吸附中间体的共价相互作用,有望调节电催化性能<sup>[10]</sup>。此外,催化性能的提升不仅依赖于电子结构的优化,反应界面处的局部反应物浓度是决定反应速率的关键因素之一<sup>[11]</sup>。前期研究发现,引入具有孤对电子的胺基( $-\text{NH}_2$ )可作为 Lewis 碱,与作为 Lewis 酸的  $\text{CO}_2$  分子发生强相互作用,从而有效捕获并活化  $\text{CO}_2$  分子<sup>[12]</sup>。我们认为,将稀土元素调控电子结构的本征优势,与 $-\text{NH}_2$  官能团增强反应传质的效应相结合,有望构建协同催化体系,从而提升催化性能。

在本研究中,我们设计并构建了一种稀土 Y 掺杂与 $-\text{NH}_2$  修饰的复合 Cu 基催化剂  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}-\text{NH}_2$ ,并深入探究了其在  $\text{CO}_2$  电还原制  $\text{C}_2\text{H}_4$  反应中的催化性能。通过形貌表征、光谱分析、性能测试与机理探讨,研究阐述了 Y 掺杂与 $-\text{NH}_2$  修饰在提升  $\text{C}_2\text{H}_4$  选择性中的协同作用机制。该催化剂在  $500\text{ mA}/\text{cm}^2$  的高电流密度下,实现了 63.1% 的  $\text{C}_2\text{H}_4$  法拉第效率,使  $\text{C}_2\text{H}_4$  的选择性相比未修饰的  $\text{Cu}_2\text{O}$  催化剂提高近 3 倍,展现出优异的催化活性与运行稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与材料

水合醋酸铜 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, 99.9\%]$ 、硝酸钠( $\text{NaNO}_3, 99.9\%$ )、氢氧化钾( $\text{KOH}, 99.9\%$ )购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;六水合硝酸钪 $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 99\%]$ 购自上海麦克林生化科技股份有限公司; $N$ -苯基乙醇胺( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}, 99.8\%$ )、乙二醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2, 99.8\%$ )、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 99.5\%$ )、乙醇胺( $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}, 99\%$ )、二乙醇胺( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2, 99\%$ )及三乙醇胺( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3, 99\%$ )等试剂均购自上海泰坦科技股份有限公司;Nafion 溶液(5.0%)购自 Sigma-Aldrich。

### 1.2 催化剂制备

#### 1.2.1 $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_x$ 催化剂的合成

通过溶剂热法合成了  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}$  催化剂<sup>[13]</sup>。首先,将 3.43 mmol 醋酸铜与 0.18 mmol 硝酸钪溶于 50 mL 乙醇中,搅拌 30 min。随后加入 40 mL 乙二醇,继续搅拌 30 min 至溶解。接着加入 5 g  $\text{NaNO}_3$

后再搅拌 15 min,将混合溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,置于烘箱内升温至  $130^\circ\text{C}$ ,并保温反应 24 h。反应结束后自然冷却至室温,分别用去离子水和无水乙醇交替洗涤 3 次,离心收集沉淀物,最后于  $60^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥过夜,得到目标催化剂。对比样品通过改变硝酸钪的投料量( $x = 0, 0.13, 0.23\text{ mmol}$ )可制得  $\text{Cu}_2\text{O}$  及系列  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_x$  催化剂。

#### 1.2.2 $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}-\text{NH}_2$ 催化剂的制备

在上述  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}$  的合成过程中,额外加入 3.43 mmol 的  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ ,后续步骤同上,获得的淡黄色产物即为  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}-\text{NH}_2$  催化剂。通过更改加入的试剂( $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ )可得到不同的  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}-\text{X}$  催化剂。

### 1.3 表征与电化学测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab SE, 日本 Rigaku)分析催化剂晶体结构;采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Sigma300, 德国 ZEISS)及其配套能谱仪(EDS)观察样品形貌与元素分布;采用 X 射线光电谱仪(XPS, K-Alpha, 美国 Thermo Scientific)测定表面元素化学状态;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Tensor II, 德国 Bruker)对材料表面官能团进行表征。

所有电化学实验均在室温和常压下,在 CHI1140E 电化学工作站上进行。通过自制的流动电池在  $1\text{ mol/L KOH}$  溶液中并采用三电极配置研究获得催化剂的  $\text{CO}_2$  还原性能。采用  $\text{IrO}_2(1\text{ cm}^2)$ 、氯化银电极( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )和负载催化剂的疏水碳纸电极( $1\text{ cm}^2$ )分别作为对电极、参比电极和工作电极,并使用阴离子交换膜(AEM, Fumasep FAA-3-PK-130)将阴极室和阳极室分开。其中,工作电极的制备,首先将 10 mg 催化剂粉末分散在  $950\text{ }\mu\text{L}$  异丙醇和  $50\text{ }\mu\text{L}$  5% Nafion 中,然后超声至少 1 h,制备催化墨水。随后,将制备好的墨水喷涂在疏水性碳纸(气体扩散层, YLS-30T)上,并在  $60^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥,得到约为  $1\text{ mg}/\text{cm}^2$  的催化剂负载量。在正确组装流动电池后,在每个通道中 30 mL 电解液条件下,以气体流速 50 sccm 和液体流速  $10\text{ mL}/\text{min}$  进行  $\text{CO}_2$  还原反应。

除非另有说明,本文中的所有电势均相对于可逆氢电极(RHE)标度,未进行 IR 补偿<sup>[14]</sup>,如式(1)所示。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0.197\text{V} + 0.059\text{V} \times \text{pH} \quad (1)$$

其中, $E_{\text{RHE}}$ 为相对于 RHE 的电位, V;  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 为相对

于 Ag/AgCl 参比电极的测量电位, V, pH 为电解液的酸碱度。

#### 1.4 产物分析

在工作站中以恒电流模式进行电催化测试, 通过施加不同电流还原电位 5 min, 气相产物通过配备有火焰离子化检测器(FID)和热导检测器(TCD)的在线气相色谱仪(GC 9790 II, 福立分析仪器有限公司)进行定量分析。CO<sub>2</sub> 还原产物 *i* 的法拉第效率(FE)根据公式(2)计算<sup>[15]</sup>。

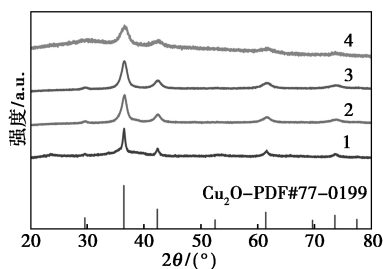
$$FE_i(\%) = [(n_i \times z_i \times F)/Q] \times 100\% \quad (2)$$

其中,  $n_i$  为所得到产物的物质的量, mol;  $z_i$  为生成每种目标产物所转移的电子数( $i$  为 H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $z$  分别为 2、2、8 和 12);  $F$  为法拉第常数(96 485 C/mol);  $Q$  为整个反应消耗的电荷量, C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂结构与形貌分析

首先, 通过 XRD 对所制备催化剂的晶体结构做了分析。如图 1 所示, 未掺杂 Y 的样品衍射峰与立方相 Cu<sub>2</sub>O 标准卡片(PDF#77-0199)完全吻合, 说明成功合成了结晶良好的 Cu<sub>2</sub>O<sup>[16]</sup>。伴随 Y 掺杂量增多, Cu<sub>2</sub>O 主相的衍射峰位置没有明显变化, 也没看到 Y 的衍射峰, 但上述衍射峰半峰宽(FWHM)有规律地变宽, 特别是(111)晶面出现不对称的宽化。这跟文献中报道的稀土元素掺杂引起晶格畸变的现象一致<sup>[17]</sup>, 表明 Y<sup>3+</sup> 已成功掺入 Cu<sub>2</sub>O 晶格并引起微观结构扰动, 这为进一步调控其电子结构奠定了基础。



1—Cu<sub>2</sub>O; 2—Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.13</sub>; 3—Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>; 4—Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.23</sub>

图 1 Cu<sub>2</sub>O、Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.13</sub>、Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub> 以及 Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.23</sub> 催化剂 XRD 谱图

进一步实行了扫描电子显微镜(SEM)与能谱(EDS)表征, 如图 2 所示, 未掺杂的 Cu<sub>2</sub>O 样品呈现出粗糙的三维微球结构, 这些直径分布在约 6.82~8.15 μm 范围内。经过 Y 掺杂后(Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>), 材料保持了球状形貌, 但平均直径明显变小, 约 4.45 μm,

EDS 面扫描分析结果可见, Cu、O、Y 3 种元素在球体范围内分布均匀, 无明显元素偏聚现象, 说明 Y 成功掺入 Cu<sub>2</sub>O 晶格, 有着良好空间分布均匀性。修饰-NH<sub>2</sub> 后, 样品呈光滑球状结构, 直径缩小至 2.24~4.15 μm, EDS 清晰检测到 N 元素均匀分布于球体, 说明-NH<sub>2</sub> 官能团均匀覆盖在催化剂表面, 形成潜在活性位点。

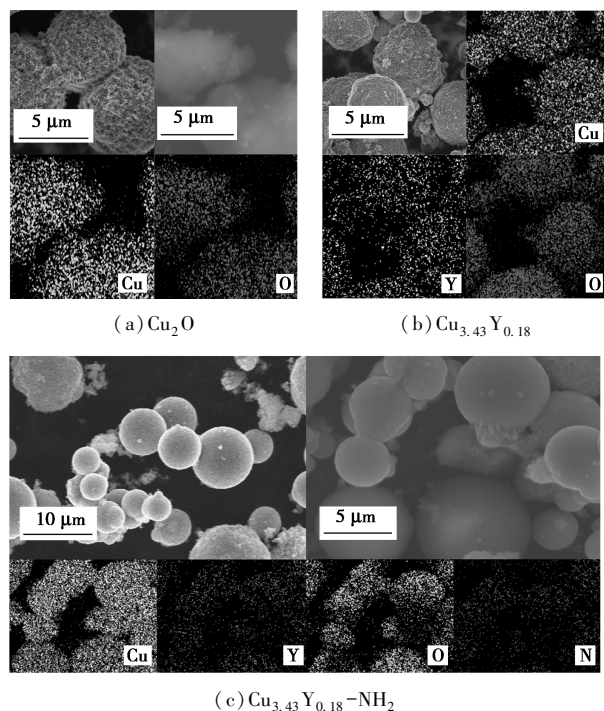
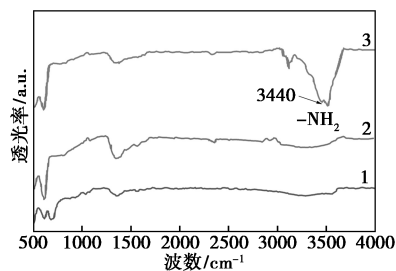


图 2 Cu<sub>2</sub>O、Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub> 与 Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>-NH<sub>2</sub> 催化剂 SEM 图像及相应 EDS 元素分布图

通过 FT-IR 光谱结果揭示了-NH<sub>2</sub> 功能化样品, Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>-NH<sub>2</sub> 样品在 3 460 cm<sup>-1</sup> 位置出现了明显的吸收峰, 这归属于 N—H 键的伸缩振动<sup>[18]</sup>(图 3)。相比之下, 未修饰的 Cu<sub>2</sub>O 及 Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub> 样品在该波数区间未见明显吸收信号, 从而确认-NH<sub>2</sub> 官能团已成功接枝于材料表面, 形成了潜在的活性位点。



1—Cu<sub>2</sub>O; 2—Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>; 3—Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>-NH<sub>2</sub>

图 3 Cu<sub>2</sub>O、Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub> 与 Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>-NH<sub>2</sub> 催化剂的 FT-IR 光谱对比

## 2.2 XPS 光谱分析

为了深入探讨 Y 掺杂与  $-\text{NH}_2$  修饰对催化剂电子结构与表面性质的演变进行了 XPS 表征。如图 4(a) 所示, Cu 2p 精细谱可见, Y 掺杂令  $\text{Cu}^{2+}$  2p<sub>3/2</sub> 结合能从 934.7 eV 降到 934.4 eV, 说明 Cu 位点电子密度增加<sup>[19]</sup>。这源于  $\text{Y}^{3+}$  掺入诱导产生氧缺陷, 后者是电子给体向 Cu 位点转移电子, 继而增强 \*CO 中间体的吸附<sup>[13]</sup>。随后的  $-\text{NH}_2$  修饰使该结合能小

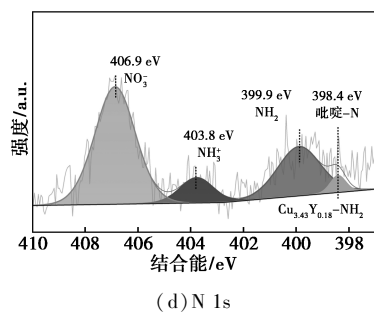
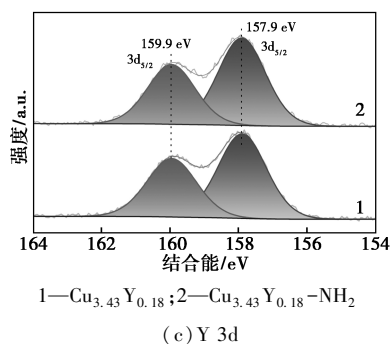
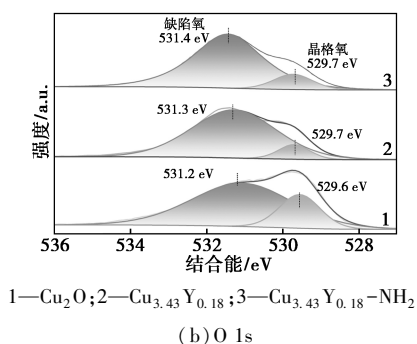
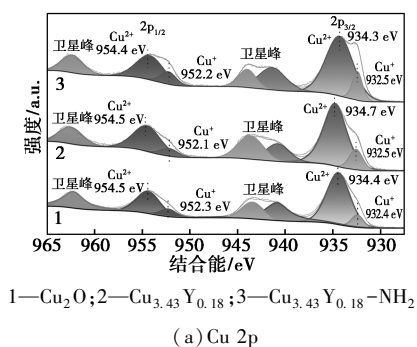


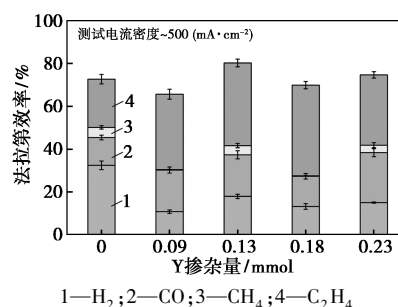
图4  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}$  与  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}-\text{NH}_2$  催化剂高分辨率 XPS 谱图

幅回调至 934.3 eV, 因为  $-\text{NH}_2$  中 N 的孤对电子与 Cu 的弱配位作用轻微拉回电子, 更深一步改良了 Cu 位点的局域氧化还原特性。上述电子结构的改变同样在 O 1s 谱里直接反映出来[图 4(b)], Y 掺杂后, 缺陷氧物种对应的 XPS 结合能峰(531.4 eV)强度明显变大, 说明材料里氧缺陷变多<sup>[20]</sup>; 经过  $-\text{NH}_2$  修饰, 这个峰强度减弱还出现位移, 说明表面胺基和缺陷位点发生作用, 缺陷位点附近环境出现改变。另外, Y 3d 精细谱显示修饰前后 Y 结合能稳定, 说明 Y 在晶格里保持 +3 价态稳定状态<sup>[21]</sup>[图 4(c)]。N 1s 谱中位于 399.6 eV 的特征峰证实了  $-\text{NH}_2$  的成功引入<sup>[22]</sup>[图 4(d)]。该官能团凭借电子效应微调 Cu 的电子态, Lewis 碱位点还能有效捕获跟富集  $\text{CO}_2$ , 所以增强界面局部  $\text{CO}_2$  浓度, 改良反应传质<sup>[12]</sup>。

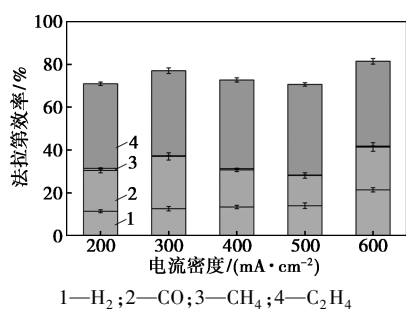
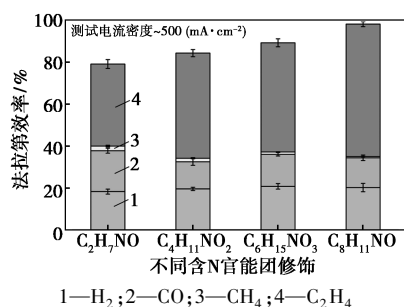
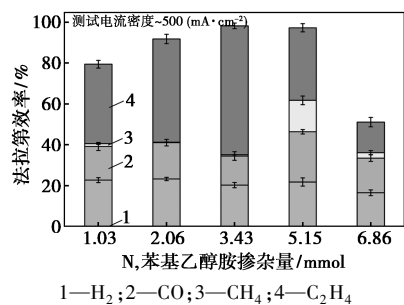
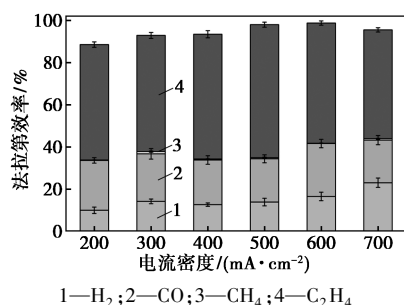
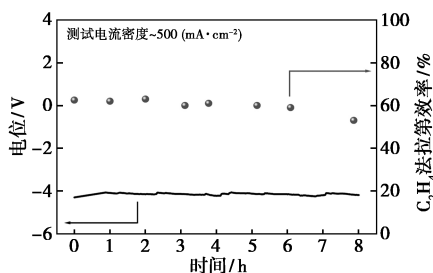
## 2.3 电催化 $\text{CO}_2$ 还原性能评价

基于上述催化剂的构效关系, 我们系统评估了其  $\text{ECO}_2\text{RR}$  性能。首先, 我们考察了 Y 掺杂量对产物选择性的影响。如图 5(a) 所示, 在  $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下, 未掺杂 Y 的  $\text{Cu}_2\text{O}$  对  $\text{C}_2\text{H}_4$  的 FE 低于 24%。引入 Y 后,  $\text{C}_2\text{H}_4$  选择性显著提升, 其中 Y 的投入量在 0.18 mmol 性能最优,  $\text{C}_2\text{H}_4$  的 FE 达到 42.3%, 且有效抑制了析氢反应(HER)。随后, 我们在不同电流密度下考察了该最优掺杂样品的产物分布[图 5(b)]。结果表明, 当电流密度升至  $600 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时, HER 竞争加剧, 导致  $\text{C}_2\text{H}_4$  选择性下降。随后, 我们对不同官能团修饰的催化剂进行了性能测试发现, 在 4 种胺基修饰剂中 N-苯基乙醇胺修饰的样品  $\text{C}_2\text{H}_4$  选择性最高, FE 超过 60%, 表现出强大的  $\text{C}_2\text{H}_4$  选择性[图 5(c)]。在此基础上, 我们对  $-\text{NH}_2$  的最佳修饰量进行筛选, 随胺改性剂用量增加,  $\text{C}_2\text{H}_4$  的 FE 呈“火山型”趋势, 当用量为 3.43 mmol 时达到峰值[图 5(d)]。

最终, 对性能最优的  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}-\text{NH}_2$  催化剂进行了宽电流密度范围的测试。如图 5(e) 所示, 在



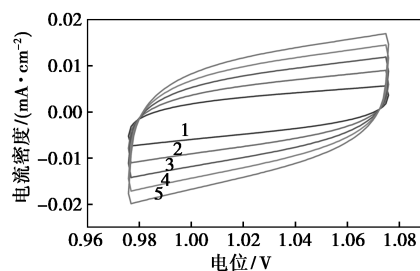
(a) 不同 Y 掺杂量的  $\text{Cu}_2\text{O}$  催化剂的产物分布

(b)  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}$  催化剂不同电流密度产物分布(c) 不同官能团修饰的  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}$  催化剂的产物分布(d) 不同  $\text{-NH}_2$  修饰量的  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}\text{-NH}_2$  催化剂的产物分布(e)  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}\text{-NH}_2$  催化剂不同电流密度产物分布(f)  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}\text{-NH}_2$  催化剂稳定性测试图 5  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}$  与  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}\text{-NH}_2$  催化剂的性能测试

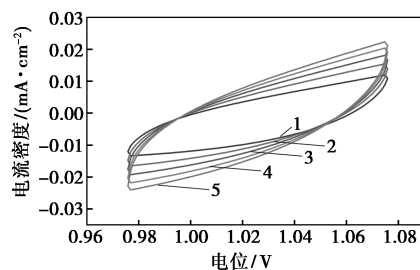
200~700  $\text{mA}/\text{cm}^2$  范围内,  $\text{C}_2\text{H}_4$  的 FE 在 500  $\text{mA}/\text{cm}^2$  时达到最高 (63.1%), 即使在 700  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的工业电流密度下,  $\text{C}_2\text{H}_4$  FE 仍可保持在 50% 以上。同时, 在 500  $\text{mA}/\text{cm}^2$  下对  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}\text{-NH}_2$  催化剂还进行了稳定性测试, 发现其能稳定运行 8 h 以上, 展现了在大电流条件下的应用潜力[图 5(f)]。

## 2.4 催化机理研究

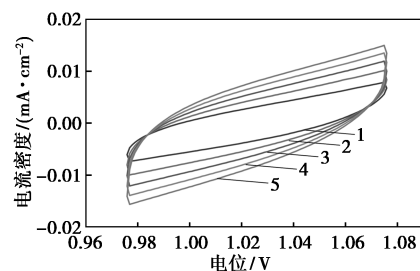
为探究性能提升的内在机理, 我们通过循环伏安 (CV) 测试与线性扫描伏安 (LSV) 测试, 深入评估了催化剂的活性位点密度与反应动力学行为。首先, 我们采用 CV 对  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}$  与  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}\text{-NH}_2$  催化剂的电化学活性表面积 (ECSA) 进行了评估。如图 6(a)~(c) 所示, 在 0.96~1.08 V vs. RHE 电位窗口内, 以 10~50 mV/s 的扫描速率对各电极进行循环伏安测试, 得到一系列 CV 曲线。取中点电位 (1.02 V vs. RHE) 下的电流密度与扫描速率进



1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—30 mV/s; 4—40 mV/s; 5—50 mV/s

(a)  $\text{Cu}_2\text{O}$  催化剂在 10~50 mV/s 的扫描速率的 CV 曲线

1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—30 mV/s; 4—40 mV/s; 5—50 mV/s

(b)  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}$  催化剂在 10~50 mV/s 的扫描速率的 CV 曲线

1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—30 mV/s; 4—40 mV/s; 5—50 mV/s

(c)  $\text{Cu}_{3.43}\text{Y}_{0.18}\text{-NH}_2$  催化剂在 10~50 mV/s 的扫描速率的 CV 曲线

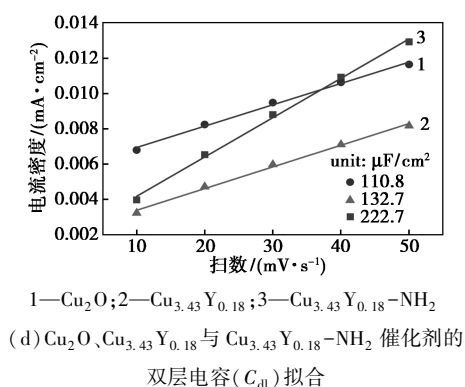


图6 Cu<sub>2</sub>O、Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>与 Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>-NH<sub>2</sub> 催化剂的 CV 测试与拟合

行线性拟合,得到 Cu<sub>2</sub>O、Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>与 Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>-NH<sub>2</sub> 的双层电容( $C_{dl}$ )分别为 110.8、132.7、222.7  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [图 6(d)]。由于 ECSA 与  $C_{dl}$  成正比,这表明 Y 掺杂和后续的胺基修饰,显著增加了催化剂的电化学活性表面积,从而暴露了更多的活性位点<sup>[23]</sup>。

接下来,我们通过 LSV 曲线评估了各催化剂的本征活性与反应动力学。如图 7(a)所示,在 CO<sub>2</sub> 饱和的电解液中, Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>-NH<sub>2</sub> 表现出最正的起始电位和最高的电流密度,表明其具有最低的反应能垒和最快的界面反应速率。为了定量分析反应动力学,我们绘制了相应的 Tafel 曲线[图 7(b)]。Y 掺杂使 Tafel 斜率从原始 Cu<sub>2</sub>O 的 137.1 mV/dec 显著

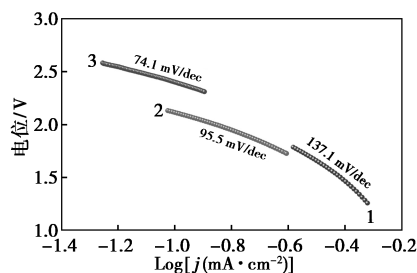
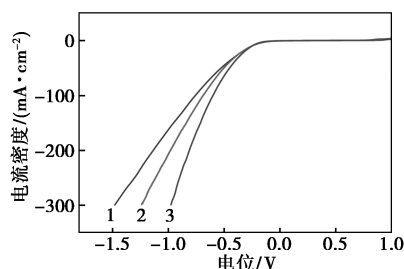


图7 Cu<sub>2</sub>O、Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>与 Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>-NH<sub>2</sub> 催化剂的 LSV 测试与拟合

降低至 95.5 mV/dec,而-NH<sub>2</sub> 修饰后的 Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>-NH<sub>2</sub> 具有最低的 Tafel 斜率(74.1 mV/dec),这直观反映了其最快的反应动力学<sup>[24]</sup>。

综上,CV 与 LSV 电化学表征结果表明,Y 掺杂与-NH<sub>2</sub> 修饰的协同作用,不仅显著增加了催化剂的活性位点数量,还大幅提升了其本征活性与反应动力学。这二者共同作用,构建了一个兼具优化电子结构与高效传质通道的复合催化界面,为其实现高选择性、高电流密度的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 生成提供了坚实的机理支撑。从而全面提升 ECO<sub>2</sub>RR 性能。

### 3 结论

本研究成功制备了一种稀土 Y 掺杂与有机胺修饰协同的 Cu 基催化剂(Cu<sub>3.43</sub>Y<sub>0.18</sub>-NH<sub>2</sub>),使 CO<sub>2</sub> 高效电催化转化为 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,系统研究证实,Y 掺杂有效调控 Cu<sub>2</sub>O 电子结构,诱导产生氧空位增加 Cu 位点电子密度,增强 \*CO 中间体吸附,助推 C—C 耦合,C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 法拉第效率由原始 Cu<sub>2</sub>O 的 23.9% 升至 42.3%。引入的 N-苯基乙醇胺,其-NH<sub>2</sub> 官能团有着双重功能:充当 Lewis 碱位点捕获富集 CO<sub>2</sub>,改良界面传质;同时借助弱配位作用,细微改变 Cu 位点电子状态,这种协同作用使 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 法拉第效率达到 63.1%(500 mA/cm<sup>2</sup>),且在工业电流密度范围展现良好稳定性。本工作不仅为 CO<sub>2</sub> 还原至多碳产物提供了一种高性能催化剂,也为通过多策略协同改性设计下一代能源转化材料提供了新思路。

### 参考文献

- [1] 罗丹洋,刘鑫宇,薛渊.银基复合催化剂用于二氧化碳电催化还原性能研究[J].现代化工,2024,44(9):160-166.
- [2] 陈阿小,郑宝旭,赵伟明,等.电催化还原 CO<sub>2</sub> 生成高值化学品研究进展[J].现代化工,2025,45(4):43-48,53.
- [3] Xu R, Si D H, Zhao S S, et al. Tandem photocatalysis of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> via a synergistic rhenium-( I ) bipyridine/copper-porphyrinic triazine framework[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(14): 8261-8270.
- [4] Yin C, Li Q, Zheng J, et al. Progress in regulating electronic structure strategies on Cu-based bimetallic catalysts for CO<sub>2</sub> reduction reaction[J]. Advanced Powder Materials, 2022, 1(4): 100055.
- [5] Zhang J, Li Z, Cai R, et al. Switching CO<sub>2</sub> electroreduction selectivity between C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> hydrocarbons on Cu gas-diffusion electrodes[J]. Energy & Environmental Materials, 2022, 6(2): e12307.
- [6] Zhang J, Li Z, Xia S, et al. Reconstructing two-dimensional defects in CuO nanowires for efficient CO<sub>2</sub> electroreduction to ethylene[J]. Chemical Communications, 2021, 57(67): 8276-8279.
- [7] Song X, Xiong W, He H, et al. Boosting CO<sub>2</sub> electrocatalytic reduc-

- tion to ethylene via hydrogen-assisted C—C coupling on Cu<sub>2</sub>O catalysts modified with Pd nanoparticles[J]. *Nano Energy*, 2024, 122: 109275.
- [8] Ma L, Liu H, Mei B, *et al.* Cu supraparticles with enhanced mass transfer and abundant C—C coupling sites achieving ampere-level CO<sub>2</sub>-to-C<sub>2+</sub> electrosynthesis[J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 3421.
- [9] Wang X, Tang Y, Lee J M, *et al.* Recent advances in rare-earth-based materials for electrocatalysis[J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(5): 967–1008.
- [10] Zhang S, Saji S E, Yin Z, *et al.* Rare-earth incorporated alloy catalysts: Synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(16): 202005988.
- [11] Chen C, Jin H, Wang P, *et al.* Local reaction environment in electrocatalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(4): 2022–2055.
- [12] Xu T, Yin G, Wang F, *et al.* Creating a microenvironment in an amine solution for integrated CO<sub>2</sub> capture and electroreduction[J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(20): 17133–17143.
- [13] Liu J, Li P, Bi J, *et al.* 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[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(42): 23037–23047.
- [14] Yao K, Wang H, Yang X, *et al.* Metal-organic framework derived dual-metal sites for electroreduction of carbon dioxide to HCOOH[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 311: 121377.
- [15] Yang Y, Zhou J, Zhou L, *et al.* Pulsed electrocatalysis on SnO<sub>2</sub> electrodes for boosting formate selectivity and activity during CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(43): 2425346.
- [16] Wang X, Wei Y, Tang Z, *et al.* Photogenerated electron transfer channels in carbon nanotube-intercalated Cu<sub>2</sub>O nanospheres for boosting visible light-driven CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 365: 124905.
- [17] Guo Z, Zhu H, Yan Z, *et al.* Manipulating adsorbed hydrogen on lanthanum-modified CuO<sub>x</sub>: Industrial-current-density CO<sub>2</sub> electroreduction to C<sub>2+</sub> products or CH<sub>4</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 364: 124839.
- [18] Zhang Q, Wang R, Feng B, *et al.* Photoluminescence mechanism of carbon dots: Triggering high-color-purity red fluorescence emission through edge amino protonation[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6856.
- [19] Zhang J, Yu L, Chen Y, *et al.* Designed formation of double-shelled Ni-Fe layered-double-hydroxide nanocages for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(16): 1906432.
- [20] Chen L, Moore C G, Umhey C E, *et al.* Tuning catalytic reactivity via wetting control through oxygen vacancies: Ru clusters on anatase TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> supports[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(35): 31779–31790.
- [21] Zhu T, Zhao L, Xu D, *et al.* Triple optimization of yttrium-doped lanthanide MOF: Polarized nanochannels driving norfloxacin turn-on sensing and background-free cell imaging[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 36(24): e24150.
- [22] Sun L, Chai L, Jing L, *et al.* 2, 6-Diaminoanthraquinone modified MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T)/graphene as the negative electrode materials for ionic liquid-based asymmetric supercapacitors[J]. *Green Energy & Environment*, 2025, 10(4): 845–853.
- [23] Li A Z, Wang X, Li S, *et al.* Direct electrooxidation of ethylene to ethylene glycol over 90% Faradaic efficiency enabled by Cl<sup>-</sup> modification of the Pd surface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(12): 10493–10503.
- [24] Kou C, Zhou J, Wang H, *et al.* Boron pretreatment promotes phosphorization of FeNi catalysts for oxygen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 330: 122598. ■

### 中化蓝天太仓环保获评江苏省先进级智能工厂

近日,江苏省工业和信息化厅公布 2026 年度江苏省先进级智能工厂名单,中化蓝天所属太仓环保“基于高效洁净特征的新型环保制冷剂智能工厂”成功入选。

2022—2025 年,太仓环保紧扣氟化工流程型生产特点,累计投入超 7 000 万元实施全流程智能化升级改造。装备层面,工厂配置六自由度工业机器人、智能灌装生产线等高端自动化装备,部署 400 余台动设备在线监测系

统,实现生产设备智能管控。系统层面,工厂搭建制造执行系统、仓储管理系统、实验室信息管理系统等核心数字化系统,与企业资源计划系统、分布式控制系统、报警管理系统等平台深度融合,建成覆盖生产、质量、仓储、能源、安全的全流程数字化管理体系。在此基础上,工厂还落地智能故障诊断、AI 视频监控等智能化场景,生产运营效率与安全风险防控能力显著提升。(中化蓝天)