

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

Yb掺杂CuO构筑氧空位和低价铜活性位点用于高效催化CO₂电还原制多碳产物

陈心昊¹, 薛文杰², 王辉², 庞昕雅¹, 白珮金¹, 梁硕¹, 刘淑靖¹, 马晓丽¹, 张雪菲¹, 宁汇¹(¹ 中国石油大学(华东)化学化工学院, 山东 青岛 266580; ² 山东亿维新材料有限责任公司 山东 东营 257000)

摘要: CuO作为一种典型的CO₂电还原催化剂,其多碳产物选择性不足极大限制了其工业化应用进程。本文利用Yb掺杂方法构建了Yb/CuO_x催化剂,系统研究了其催化CO₂电还原生成C₂产物的性能及构效关系。研究发现:该催化剂在200 mA/cm²的电流密度下,多碳产物法拉第效率从修饰前的55.8%提升至修饰后的73.8%。X射线光电子能谱及密度泛函理论计算证明Yb³⁺离子的引入造成局部电荷重新分布,使得部分Cu位点电子密度升高、Cu的低价特征增强,并伴随氧空位附近未饱和Cu位点的形成。其中富电子Cu位点有利于增强对CO的吸附与活化,提高表面含碳中间体覆盖度;同时,Yb³⁺的亲氧特征和氧空位附近的电子调控作用能够进一步稳定OCCHO中间体,从而降低C-C偶联相关步骤的自由能,促进多碳产物生成。本研究对稀土元素改性铜基催化剂的设计及CO₂高效电还原制多碳产物提供了重要理论基础。

关键词: CO₂电还原; Yb掺杂; CuO; C-C偶联

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

Construction of Oxygen Vacancies and Low-Valence Copper Active Sites in CuO via Yb Doping for Efficient Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Multi-Carbon Products

CHEN Xinhao¹, XUE Wenjie², WANG Hui², PANG Xinya¹, BAI Peijin¹, LIANG Shuo¹, LIU Shujing¹, MA Xiaoli¹, ZHANG Xuefei¹, NING Hui¹(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China; ² Shandong Yiwei New Materials Co., Ltd., Dongying 257000, Shandong, China)

Abstract: CuO, as a typical CO₂ electroreduction catalyst, suffers from insufficient selectivity toward multicarbon products, which greatly limits its industrial application. Herein, a Yb/CuO_x catalyst was constructed via Yb doping, and its performance for CO₂ electroreduction to C₂ products as well as the structure - activity relationship were systematically investigated. It was found that the catalyst achieves a Faradaic efficiency for multicarbon products of 73.8% at a current density of 200 mA/cm², increased from 55.8% before modification. X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory calculations demonstrate that the introduction of Yb³⁺ ions induces local

收稿日期: 2026-06-12 修回日期: 2026-07-05

通信作者: 宁汇(1984—),男,博士,副教授,ninghui@upc.edu.cn

第一作者: 陈心昊(2002—),男,硕士研究生,1506672939@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(22378428)

引用本文: 陈心昊,薛文杰,王辉,庞昕雅,白珮金,梁硕,刘淑靖,马晓丽,张雪菲,宁汇. Yb掺杂CuO构筑氧空位和低价铜活性位点用于高效催化CO₂电还原制多碳产物[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-12

Citation: CHEN Xinhao, XUE Wenjie, WANG Hui, PANG Xinya, BAI Peijin, LIANG Shuo, LIU Shujing, MA Xiaoli, ZHANG Xuefei, NING Hui. Construction of Oxygen Vacancies and Low-Valence Copper Active Sites in CuO via Yb Doping for Efficient Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Multi-Carbon Products[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-12

charge redistribution, leading to increased electron density on some Cu sites, enhanced low-valence character of Cu, and the formation of unsaturated Cu sites near oxygen vacancies. The electron-rich Cu sites favor the adsorption and activation of CO, thereby increasing the surface coverage of carbon-containing intermediates. Meanwhile, the oxophilic nature of Yb^{3+} and the electronic modulation near oxygen vacancies further stabilize the OCCHO intermediate, thus lowering the free energy of the C - C coupling steps and promoting the generation of multicarbon products. This study provides an important theoretical basis for the design of rare-earth-modified copper-based catalysts and for the efficient electroreduction of CO_2 to multicarbon products

Keywords: Electrochemical CO_2 reduction; Yb doping; CuO; C - C coupling

引 言

电化学二氧化碳还原反应 (electrochemical carbon dioxide reduction reaction, CO_2RR) 可以在温和条件下将 CO_2 转化为 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等化学品, 因此被认为是实现 CO_2 资源化利用的一种有效途径^[1-9]。目前已报道的金属催化剂中, 铜基材料是为数不多可高效催化 CO_2 还原生成多碳产物的活性金属。这主要与铜材料表面对 CO 中间体表现出适中的吸附能力, 该作用一方面能够促使中间体不断完成质子 - 电子转移, 另一方面也为后续 C-C 偶联反应的发生提供了有利条件^[10]。但是, Cu 基催化剂的反应路径较为复杂, 析氢副反应 (hydrogen evolution reaction, HER)、CO 脱附过程、 C_1 产物生成与 C_2 产物生成等多个过程并行且相互竞争, 因此如何提高 C_2 产物选择性仍然是一个关键问题^[11-12]。

氧化铜衍生催化剂近年来受到较多关注。与金属 Cu 相比, CuO 或 Cu_2O 在反应过程中可能产生丰富的低配位 Cu 位点、氧空位、晶界以及 Cu^+/Cu^0 共存结构, 这些结构被认为与 C-C 偶联过程密切相关^[13-18]。已有研究表明, 氧化物衍生 Cu 催化剂往往表现出较好的多碳产物生成能力, 其中残余氧化物、低价 Cu 以及表面缺陷结构可能有助于提高 *CO 覆盖度, 并促进后续 C-C 偶联^[19]。不过, 未改性的 CuO 并不一定具有理想的 C_2 选择性。在 CO_2RR 过程中, CuO 表面仍可能更容易发生 CO 释放、HER 以及 CH_4 等 C_1 深度还原反应, 从而降低多碳产物的生成效率。因此, 仅依靠 CuO 本身的结构特征仍然难以满足高选择性生成多碳产物的要求。

针对这一问题, 元素掺杂和缺陷调控被认为是改善 CuO 催化性能的有效方法^[20-26]。异质元素掺入 CuO 后, 可能改变原有的 Cu-O 配位环境, 使局部电子结构和价态分布发生变化, 并进一步诱导氧空位形成^[27-30]。氧空位和低价 Cu 位点的出现, 有利于调

节 CO、CHO、*OCCHO 等关键中间体的吸附和转化过程, 从而影响 CO_2RR 的产物分布。

近年来, 多种稀土改性 Cu 基催化剂已被用于多碳产物制备。例如, Cheng 等构筑了具有不同孔径分布和表面润湿性的 Y 掺杂多孔 CuO_x 催化剂, 其中 $\text{Y}@\text{CuO}_x-3$ 在流动电解池中获得了 69.19% 的多碳产物法拉第效率^[31]。Li 等采用 $\text{La}(\text{OH})_3$ 修饰 Cu_2O , 制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{La}(\text{OH})_3$ 催化剂在 $600 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下实现了 66% 的 C_{2+} 产物法拉第效率^[32]。Tian 等构筑了 CuO/CeO_2 复合催化剂, 其在无膜电解池中的多碳产物法拉第效率达到 62.2%^[33]。Zhao 等制备了 CeO_2 修饰 Cu 催化剂, 获得了 61% 的 C_{2+} 产物法拉第效率^[34]。相比之下, 本文制备的 Yb 掺杂 CuO_x 催化剂在 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下实现了 73.8% 的 C_{2+} 产物法拉第效率, 表现出较高的 C_{2+} 产物选择性。

近期, 孙世刚等报道^[35]了 Yb 掺杂 CuO_x 催化剂用于 CO_2RR 制备 C_{2+} 产物的最新进展, 该催化剂在安培级电流密度下表现出优异的 C_{2+} 选择性。该研究充分证明了 Yb 掺杂通过 Cu^+ 物种能够促进 C-C 偶联反应。但未提及 Yb 掺杂与 CuO_x 表面氧空位的协同作用机理, 基于此, 本文采用溶剂热法构筑 Yb 掺杂 CuO_x 催化剂, 结合物理化学表征、电化学性能测试、原位光谱分析和密度泛函理论计算, 重点研究 Yb 掺杂诱导的氧缺陷、低价 Cu 位点及其对关键含碳中间体吸附和 C-C 偶联路径的影响。

1 实验材料和方法

1.1 药品

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 购自国药集团化学试剂有限公司; $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 购自国药集团化学试剂有限公司; 氢氧化钾 (纯度 $\geq 85.0\%$) 与异丙醇 (分析纯) 购自国药集团化学试剂有限公司; 重水 (D_2O , 纯度 $> 99.9\%$) 购自上海斯开岛实验室设备有限公司; YLS-30T 型气体扩散层购自苏州晟尔诺科技有限公司;

Fumasep FAB-PK-130型隔膜购自赛科材料商城; Nafion™分散液购自山东东岳未来氢能材料股份有限公司; 高纯二氧化碳(99.999%)、高纯氩气(99.999%)由青岛新科源气体有限公司提供; 去离子水为实验室自制。

1.2 催化剂制备

采用溶剂热法制备了一系列Yb掺杂氧化铜基催化剂, 将2.5 mmol $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别与0.3 mmol、0.5 mmol、0.7 mmol $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合, 置于50 ml乙醇中, 超声处理15 min后搅拌45 min。随后将混合溶液移入100 ml聚四氟乙烯内衬反应釜中, 在140 °C条件下恒温反应20 h。待体系冷却至室温后, 使用乙醇和水将样品离心洗涤三次, 再置于70 °C真空环境中干燥, 最终制得一系列Yb掺杂氧化铜催化剂。依据 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 添加量不同, 将所得样品依次命名为 Yb_1/CuO_x 、 Yb_2/CuO_x 与 Yb_3/CuO_x , CuO 的制备方法采用相同的溶剂热法制备, 制备过程中不添加 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

1.3 催化剂表征

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)数据由X'Pert PRO MPD测得, 使用Cu K α 辐射($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 扫描速率为 $15^\circ \text{ min}^{-1}$ 。X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)数据由Escalab250Xi测得, 使用Al K α 辐射和500 μm X-ray光斑。扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)图像通过Hitachi S-4800采集。透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)、高分辨透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)和能量色散X射线光谱元素映射(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS mapping)图像通过JEM2100UHR采集。

1.4 电催化二氧化碳还原反应

所有电化学测试均在CHI 760E电化学工作站上进行。采用Fumasep FAB-PK-130膜作为阴离子交换膜, 使用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH作为电解液。负载催化剂的气体扩散层YLS-30T用作气体扩散电极。铂片用作对电极, Hg/HgO电极用作参比电极。

气体扩散电极的制备过程如下: 将10.5 mg催化剂粉末和30 μL Nafion™超声分散于9 mL异丙醇中, 形成催化剂墨水; 随后采用超声喷涂方式, 将其中5.4 mL催化剂墨水喷涂在YLS-30T($3 \times 3 \text{ cm}^2$)上, 最终获得催化剂负载量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的气体扩散电极。

每次测试前, 将气体扩散电极裁剪为 $1 \times 3 \text{ cm}^2$ 。由于流动池结构限制, 实际有效电极面积为 $0.5 \times 2 \text{ cm}^2$ 。阴极室通过蠕动泵供应阴极液, 流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 阳极室通过气液混合泵供应阳极液, 流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。 CO_2 流速通过气体流量计控制, 为 $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

电极电位通过以下公式换算为可逆氢电极(reversible hydrogen electrode, RHE)电位:

$$E(\text{vs RHE}) = E(\text{vs Hg/HgO}) + 0.098 + 0.0591 \times \text{pH} \quad (1)$$

1.5 产物分析

气体产物通过在线气相色谱仪(GC2060)进行定性和定量分析, 该仪器配备火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)和热导检测器(thermal conductivity detector, TCD), 并以高纯Ar作为载气。液体产物采用氢核磁共振波谱(^1H NMR, Bruker 600M NEO Liquid NMR Spectrometer)进行定性分析, 并采用液相色谱仪(SHIMADZU LC-2030 Plus)进行定量测试。每次电化学测试结束后, 取500 μL 反应电解液, 与200 μL D_2O 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)溶液混合, 随后通过 ^1H NMR进行检测。

气体产物的法拉第效率按以下公式计算:

$$FE_{\text{gas}} = \frac{x_i \times z_i \times P \times v \times F}{R \times T \times j_{\text{total}}} \times 100\% \quad (2)$$

其中, x_i 为气体产物*i*的体积分数, z_i 为生成产物*i*所转移的电子数, P 为大气压, v 为出口气体流速, F 为法拉第常数, R 为理想气体常数, T 为温度, j_{total} 为总电流。

液体产物的法拉第效率按以下公式计算:

$$FE_{\text{liquid}} = \frac{y_i \times z_i \times F}{Q} \times 100\% \quad (3)$$

其中, y_i 为液相产物*i*的物质的量, z_i 为生成产物*i*所转移的电子数, Q 为总电荷量

1.6 电化学测量

所有电化学测试均在室温下于CHI 760E电化学工作站上进行, 采用典型的三电极体系, 其中制备的样品作为工作电极, Pt片作为对电极, 标准Hg/HgO电极作为参比电极。

样品对 CO_2RR 的催化活性在 CO_2 饱和的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH支持电解液中进行测试。为获得 CO_2 饱和溶液, 在测试前分别向电解液中通入 CO_2 30 min。线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)测试的扫描速率保持为 5 mV/s 。

电化学活性表面积(electrochemically active

surface area, ECSA) 可通过循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)测定,测试在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中进行,电位范围为 -0.13 V 至 -0.03 V vs. Hg/HgO 的非法拉第电位区间范围,扫描速率分别为 80、100、120、140、160、180 mV/s。ECSA 根据以下公式计算:

$$ECSA = \frac{S \times C_{dl}}{C_s} \quad (4)$$

其中,电化学双电层电容(Cdl)由不同扫描速率下、无明显法拉第过程电位区间内的 CV 曲线计算得到。S 表示电极的实际面积,其数值为 1 cm^2 。已有研究报道,在碱性溶液中,多种金属电极的比电容典型范围为 $C_s = 0.022 - 0.130 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$,包括 NaOH 和 KOH 溶液。本文在估算表面积时,基于文献中报道的典型数值,采用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中通用的比电容值 $C_s = 0.040 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 水溶液中进行,频率范围为 0.01 Hz 至 100 kHz

1.7 原位电化学衰减全反射表面增强红外吸收光谱(attenuated total reflection surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, ATR-SEIRAS)测量

原位 ATR-SEIRAS 光谱测试在三电极电池中进行,检测设备为配备 MCT 检测器的 Thermo Scientific Nicolet iS50。负载催化剂的硅棱镜作为工作电极,Ag/AgCl 作为参比电极,铂网作为对电极。以 CO_2 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$ 作为电解液。为确保信号稳定,在测试前将检测器用液氮冷却至少 30 分钟。测试采用恒电位极化法进行,在反应过程中以 4 cm^{-1} 的光谱分辨率、32 次扫描采集光谱信号。

1.8 密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算

第一性原理计算采用 DS-PAW 软件包进行。采用投影缀加波(projector augmented-wave, PAW)赝势描述离子与价电子之间的相互作用。电子交换关联作用采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函进行处理。平面波截断能设置为 500 eV ,采用以 Gamma 点为中心的 $3 \times 3 \times 1 \text{ K}$ 点网格。结构优化收敛标准为每个原子的残余力小于 $0.03 \text{ eV}/\text{\AA}$ 。在垂直于表面的方向加入 $16 \text{ \AA}$ 的真空层,以避免周期性结构之间的相互作用。

催化剂表面的吸附能(E_{ads})通过以下公式计算:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{ad/sub}} - E_{\text{ad}} - E_{\text{sub}} \quad (5)$$

其中, $E_{\text{ad/sub}}$ 、 E_{ad} 和 E_{sub} 分别表示优化后的吸附物/基底体系总能量、吸附物自身的能量以及洁净基底的能量。

吉布斯自由能通过以下公式计算:

$$\Delta G = \Delta E + E_{\text{ZPE}} + TS(T) \quad (6)$$

其中, ΔE 为基于 DFT 计算得到的反应能, E_{ZPE} 和 $TS(T)$ 分别为零点能校正和熵校正。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的表征

通过 SEM 和 TEM 对 Yb_2/CuO_x 进行形貌表征。如图 1(a)、(e)、(f)所示, Yb_2/CuO_x 由粒径约 $100\text{--}200 \text{ nm}$ 的纳米颗粒团聚而成,其表面粗糙、结构疏松,有利于暴露丰富的活性位点,同时促进反应物的吸附与扩散。 Yb_2/CuO_x 高分辨 TEM 图[图 1(b~d)]可清晰观察到不同取向的晶格条纹,其晶面间距分别为 0.231 nm 与 0.243 nm ,对应 $\text{CuO}(111)$ 与 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 晶面,证实该催化剂具有多晶结构。为进一步明确元素分布特征,开展 EDS 元素映射测试[图 1(g~j)],结果显示 Cu、O、Yb 三种元素在材料中呈均匀分布,表明 Yb 物种成功掺杂并均匀分散于 CuO_x 基体中。

为阐明 Yb 掺杂对铜基催化剂结构与电子性质的调控作用,对 Yb_1/CuO_x 、 Yb_2/CuO_x 、 Yb_3/CuO_x 及纯 CuO 催化剂开展 XRD 与 XPS 表征分析。如图 2(a)所示, Yb/CuO_x 样品的主要衍射峰与 CuO 、 Cu_2O 标准卡片吻合,表明 Yb 掺杂后催化剂仍维持铜氧化物主体晶体结构;如图 2(b)所示,Cu 2p 谱可观察到 Cu^{2+} 及其卫星峰,证实样品中存在 Cu^{2+} 物种;随着 Yb 的加入,Cu 2p 峰形与峰面积比发生显著变化,Cu 2p 谱中 933.1 和 952.9 eV 处的峰分别对应 Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$,可归属于 Cu^+/Cu^0 物种,表明 Yb 掺杂有效调控了 Cu 位点局域电子结构,并促进低价 Cu 物种生成。为进一步确认低价铜的具体存在形式,对样品进行了 Cu LMM 俄歇谱分析,如图 2(c)所示, Yb/CuO_x 样品在约 916.7 eV 附近出现明显的 Cu LMM 俄歇特征峰,该位置归属于 Cu^+ 物种,说明 Yb 掺杂有效调控了 Cu 的价态分布,使催化剂表面形成了更多 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 共存位点。

为定量比较不同 Yb 掺杂量下催化剂表面 Cu 价态和氧物种的变化,对 Cu 价态及 O 1s 分峰[图 2(d)]

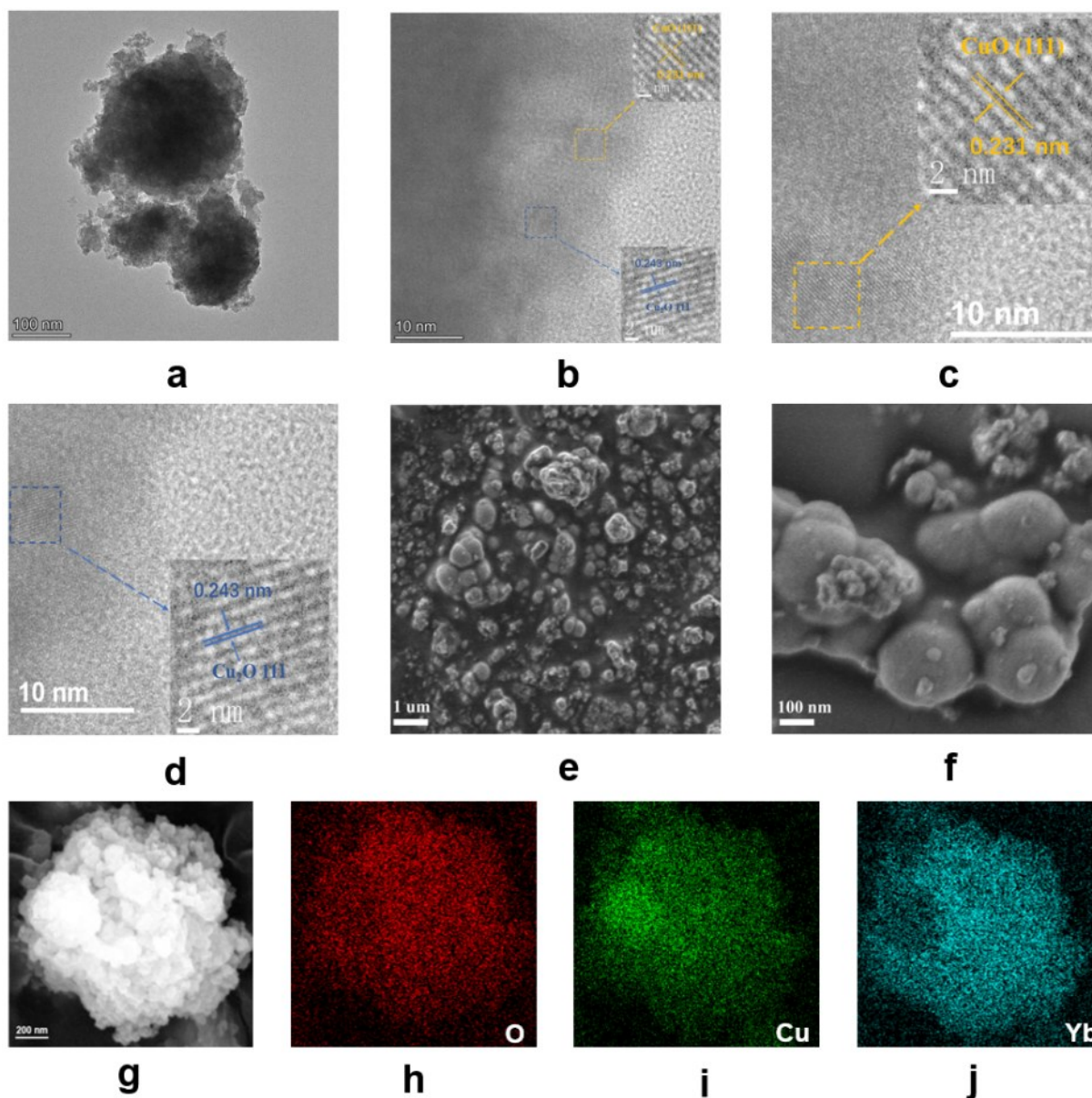


图1 Yb_2/CuO_x 的形貌及元素分布表征:(a)TEM图,比例尺为100 nm;(b)HRTEM图,比例尺为10 nm,插图比例尺为2 nm;(c)、(d) HRTEM图,比例尺均为10 nm,插图比例尺均为2 nm;(e)、(f)SEM图,比例尺分别为1 μm 和100 nm;(g)用于EDS元素面扫描的SEM图,比例尺为200 nm;(h)~(j)分别为O、Cu和Yb元素分布图

Figure.1 Morphological characterization and elemental distribution of Yb_2/CuO_x : (a) TEM image with a scale bar of 100 nm; (b) HRTEM image with a scale bar of 10 nm and an inset scale bar of 2 nm; (c, d) HRTEM images with scale bars of 10 nm and inset scale bars of 2 nm; (e, f) SEM images with scale bars of 1 μm and 100 nm, respectively; (g) SEM image used for EDS elemental mapping with a scale bar of 200 nm; and (h - j) the corresponding elemental mappings of O, Cu, and Yb, respectively.

结果进行了统计。 Yb_1/CuO_x 、 Yb_2/CuO_x 和 Yb_3/CuO_x 中 Cu^+ 含量分别为65.6%、70.2%和72.5%[图3(a)],表明Yb掺杂能够促进 Cu^{2+} 向 Cu^+ 转化。相应地,缺陷相关氧含量分别为51%、66%和64%,晶格氧含量由40%降至27%和26%[图3(b)],说明适量Yb掺杂可扰动Cu-O局域配位结构,促进缺陷相关氧物种形成。值得注意的是当Yb含量由 Yb_2 进一步增加至

Yb_3 时, Cu^+ 含量继续升高,而缺陷相关氧仅轻微变化说明在较高Yb含量下,Yb的作用由促进缺陷形成逐渐转变为通过局域配位和界面电子作用稳定 Cu^+ 。

2.2 电化学性能测试

为了探索Yb元素掺杂的铜基催化剂是否可以促进 CO_2 电还原 C_{2x} 产物生成,将所制备的CuO和

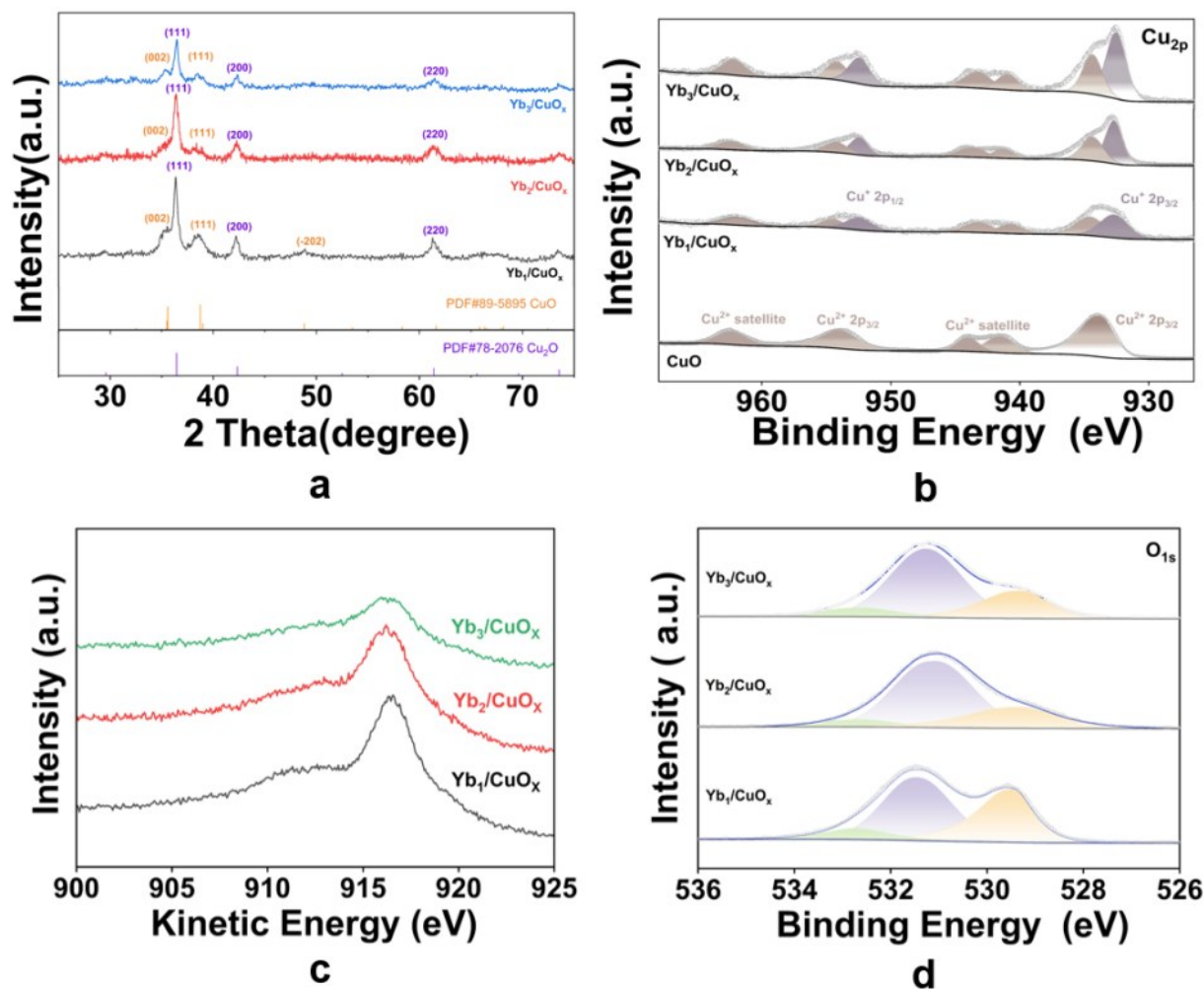


图2 (a)Yb₁/CuO_x、Yb₂/CuO_x、Yb₃/CuO_x催化剂的XRD图谱;(b) Yb₁/CuO_x、Yb₂/CuO_x、Yb₃/CuO_x、CuO的Cu 2p XPS;(c) Yb₁/CuO_x、Yb₂/CuO_x、Yb₃/CuO_x的Cu LMM谱;(d) Yb₁/CuO_x、Yb₂/CuO_x、Yb₃/CuO_x的O1s XPS

Figure.2 (a) XRD patterns of Yb₁/CuO_x, Yb₂/CuO_x, and Yb₃/CuO_x catalysts; (b) Cu 2p XPS spectra of Yb₁/CuO_x, Yb₂/CuO_x, and Yb₃/CuO_x, and CuO; (c) Cu LMM Auger spectra of Yb₁/CuO_x, Yb₂/CuO_x, and Yb₃/CuO_x; (d) O1s XPS spectra of Yb₁/CuO_x, Yb₂/CuO_x, and Yb₃/CuO_x.

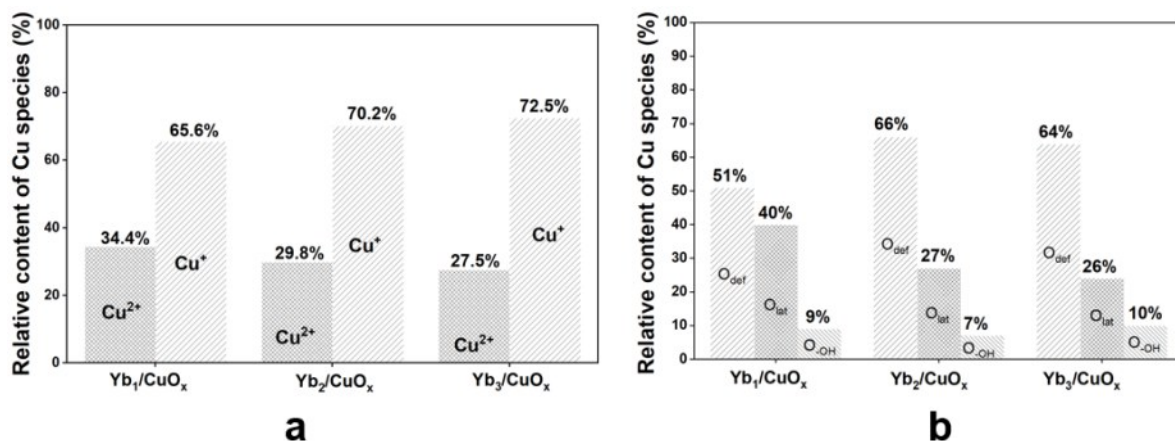


图3 Yb₁/CuO_x、Yb₂/CuO_x和Yb₃/CuO_x催化剂的XPS分峰拟合定量结果:(a) Cu物种的相对含量;(b) 氧物种的相对含量

Figure.3 Quantitative results derived from XPS peak deconvolution for the Yb₁/CuO_x, Yb₂/CuO_x, and Yb₃/CuO_x catalysts: (a) relative contents of Cu species; (b) relative contents of O species.

Yb/CuO_x 样品在流动电解池中评价电催化性能。采用 1.0 M KOH 作为电解液,并在 100–500 mA/cm² 的电流密度范围内以恒电流模式进行测试。采用在

线气相色谱对气相产物进行定量分析,同时使用 ¹H 核磁共振对液相产物进行定性识别,并通过高效液相色谱进行定量分析。

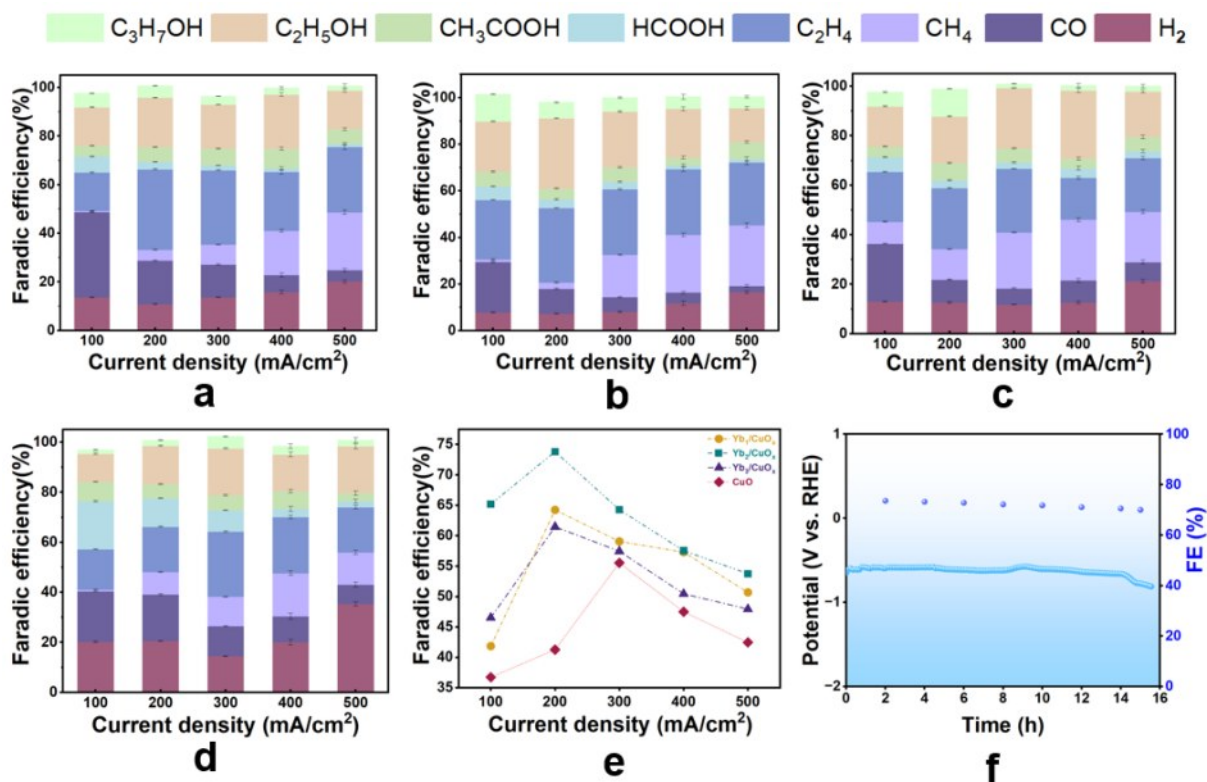


图4 (a)~(d) Yb₁/CuO_x、Yb₂/CuO_x、Yb₃/CuO_x 与 CuO 在不同电流密度下产物的法拉第效率;(e) Yb₁/CuO_x、Yb₂/CuO_x、Yb₃/CuO_x 与 CuO 在不同电流密度下多碳产物的法拉第效率对比;(f) Yb₂/CuO_x 在 200 mA/cm² 下的产物稳定性

Figure.4 (a) – (d) Faradaic efficiencies of products over Yb₁/CuO_x, Yb₂/CuO_x, Yb₃/CuO_x, and CuO at different current densities; (e) comparison of Faradaic efficiencies for C₂⁺ products over Yb₁/CuO_x, Yb₂/CuO_x, Yb₃/CuO_x, and CuO at different current densities; (f) product stability of Yb₂/CuO_x at 200 mA/cm².

如图4(a)~(d)所示,与 CuO 催化剂相比,Yb 的引入显著调控了催化剂在 CO₂ 电还原反应中的产物分布。对于 Yb/CuO_x 催化剂而言,副产物 H₂ 法拉第效率降低,乙烯与乙醇的法拉第效率升高。说明 Yb 组分的引入能够有效抑制竞争性析氢反应,优化反应中间体转化,使反应更倾向于发生 C-C 偶联,提高多碳产物的生成效率。值得注意的是,在 100 至 500 mA/cm² 的宽电流密度范围内,Yb₂/CuO_x 在三种 Yb/CuO_x 催化剂中始终表现出最高的多碳产物选择性。进一步结合多碳产物法拉第效率的对比结果[图4(e)]可以看出,Yb₂/CuO_x 催化剂对 C₂₊ 产物实现了最高 FE(73.8%)。最后在最佳实验条件下,对 Yb₂/CuO_x 进行稳定性测试。如图4(f)所示,在 200 mA/cm² 的电流密度下,Yb₂/CuO_x 催化剂连续运行 15 小时,在整个测试期间,C₂₊ 产物法拉第效率基本保持在 70% 以上,表明其具有较优的性能稳定性。上述

结果充分表明,Yb 的引入能够抑制副反应析氢促进 C-C 偶联过程,显著提升 Cu 基催化剂对多碳产物的选择性。

借助塔菲尔斜率、ECSA 及 EIS,进一步评估了 Yb/CuO_x 与 CuO 催化剂的电催化活性。如图5(b)所示,相较于 CuO,Yb 修饰后的 CuO 催化剂在相同电位下表现出更高的电流密度,其中 Yb₂/CuO_x 的电流响应最为显著,表明其具有更优异的 CO₂ 电还原活性。Yb/CuO_x 与 CuO 的塔菲尔斜率[图5(c)]由正向扫描伏安曲线推导得出进一步用于评价反应动力学特征,其中 Yb₂/CuO_x 与其他催化剂相比,其塔菲尔斜率最低,为 195.2 mV·dec⁻¹,说明 Yb₂/CuO_x 具有更快的反应动力学过程和更有利的电子转移行为。为探究不同样品的 ECSA,进一步测试了样品的双层电容(Cdl)。图6为 Yb/CuO_x 与 CuO 在不同扫速下对催化剂电极进行 CV 扫描所得曲线。其中,Yb₂/

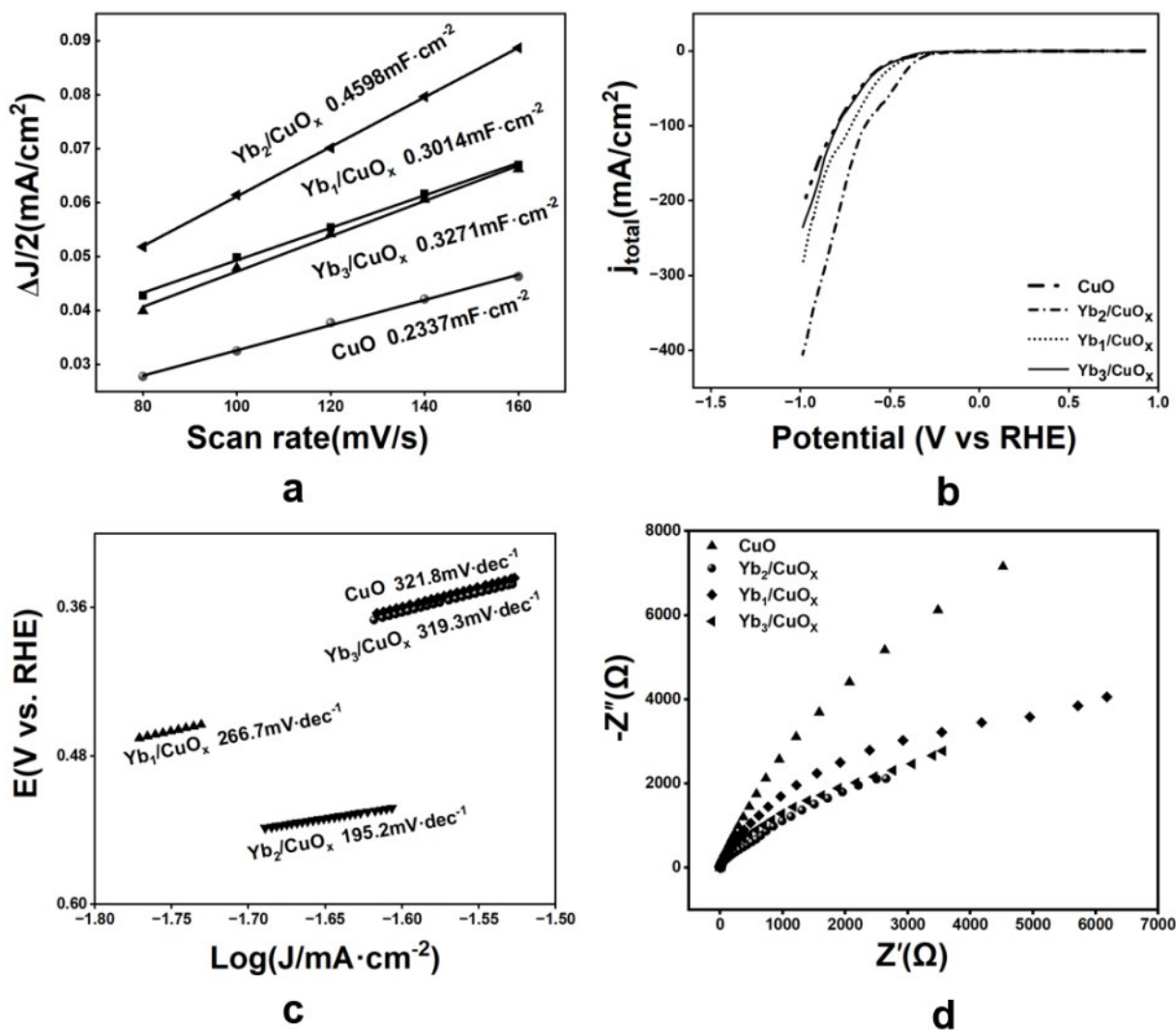


图5 (a)不同扫描速率下电流密度平均偏差($\Delta J/2$)图;(b) Yb_1/CuO_x 、 Yb_2/CuO_x 、 Yb_3/CuO_x 与CuO的LSV曲线;(c) Yb_1/CuO_x 、 Yb_2/CuO_x 、 Yb_3/CuO_x 与CuO的塔菲尔斜率;(d) Yb_1/CuO_x 、 Yb_2/CuO_x 、 Yb_3/CuO_x 与CuO奈奎斯特图

Figure.5 (a) Average current density deviation ($\Delta J/2$) at different scan rates. (b) LSV curves of Yb_1/CuO_x , Yb_2/CuO_x , Yb_3/CuO_x , and CuO. (c) Tafel slopes of Yb_1/CuO_x , Yb_2/CuO_x , Yb_3/CuO_x , and CuO. (d) Nyquist plots of Yb_1/CuO_x , Yb_2/CuO_x , Yb_3/CuO_x , and CuO.

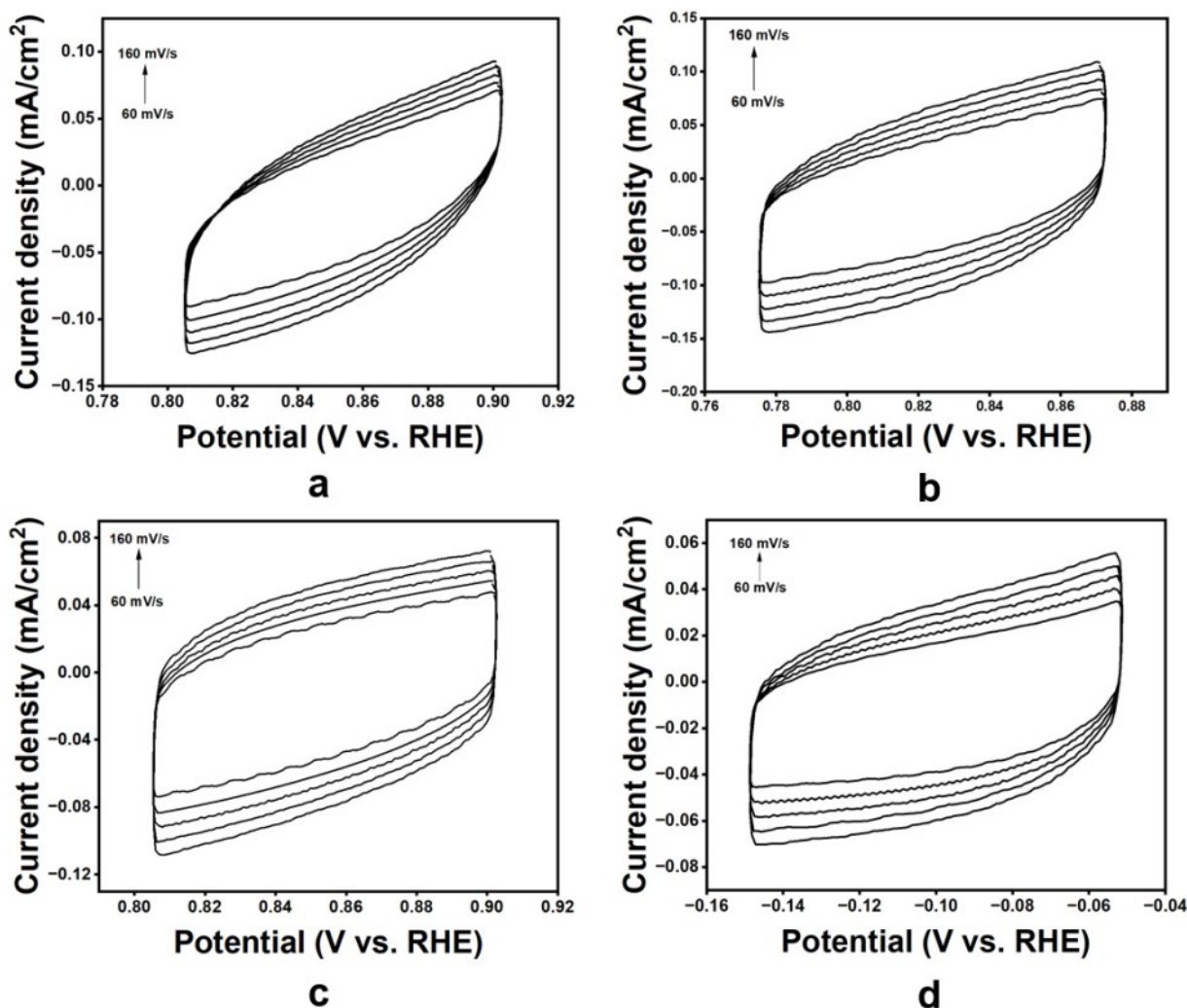
CuO_x 的Cdl值最大(0.4598 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$),显著高于 Yb_1/CuO_x (0.3014 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)、 Yb_3/CuO_x (0.3271 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)和CuO (0.2337 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$) [图 5(a)]。由于Cdl与ECSA呈正比关系,这表明 Yb_2/CuO_x 具有最丰富的活性位点,这与其优异的 CO_2RR 性能一致。此外,图 5(d)的EIS Nyquist图显示,Yb修饰后的 CuO_x 催化剂半圆直径更小,其中 Yb_2/CuO_x 的电荷转移阻抗最低,说明其界面电子传输能力更强。

2.3 二氧化碳电催化还原机理分析

为探究Yb/ CuO_x 催化剂在二氧化碳还原反应中具备高活性与高选择性的内在核心作用机理,研究结合原位表征测试开展了DFT计算。Bader电荷分析结果[图 7(a)、(d)]表明Yb引入后, Yb_2/CuO_x 模型中邻近Cu原子的形式Bader电荷明显发生变化。与未

修饰CuO相比, Yb_2/CuO_x 中部分Cu位点的电荷值升高,说明Yb的引入诱导了局域电子结构重构,改变了Cu-O周围的电荷分布,调控相邻Cu活性位点的电子状态。如图 7(b)和图 7(e)所示,Yb掺杂引起的局域电子重构,Yb的引入诱导了强烈的局域电子再分布,并使部分Cu活性位点呈现电子富集特征。CO吸附后的电荷转移分析表明[图 7(c)、(f)],Yb修饰显著增强了基底对CO的电子供给能力。在CuO表面,CO与基底之间的电荷转移量仅为0.04 e^- ;而在 Yb_2/CuO_x 表面,基底向CO的电荷转移量增加至0.12 e^- 。这说明Yb的引入增强了基底对吸附CO的电子回馈作用,使*CO中间体得到更有效的电子活化,有利于促进C-C偶联,从而推动 C_2 产物形成。

当电位由-0.2 V逐渐负移至-1.3 V (vs. RHE)

图6 (a)~(d) Yb_1/CuO_x 、 Yb_2/CuO_x 、 Yb_3/CuO_x 与CuO的CV曲线Figure.6 (a)~(d) CV curves of Yb_1/CuO_x , Yb_2/CuO_x , Yb_3/CuO_x , and CuO

时, Yb_2/CuO_x 电极表面出现多个与 CO_2RR 相关的特征吸收峰[图 8(e)]。其中, 3250 cm^{-1} 处归属于界面吸附水 (H_2O), 2050 cm^{-1} 处对应吸附态 CO, 1650 cm^{-1} 处归属于 COOH 中间体, 1525 cm^{-1} 处对应 C - C 偶联中间体 OCCHO, 1050 cm^{-1} 处归属于 *CHO 中间体, 这些峰位归属与前人关于 Cu 基催化剂 CO_2RR 原位 ATR-SEIRAS 研究结果一致^[36-37]。随着电位负移, 2050 cm^{-1} 处 CO 峰持续增强, 说明催化剂表面 CO 覆盖度不断提高; 与此同时, 1525 cm^{-1} 处 C - C 偶联中间体 OCCHO 峰同步增强, 表明富集的 *CO 及其加氢衍生中间体进一步发生 C-C 偶联生成 OCCHO。这说明在较负电位下, Yb 掺杂诱导的氧空位能够稳定 CO 并促进其向 C - C 偶联中间体转化, 从而增强 C - C 偶联能力并提高 C_2 产物选择性。

如图 8(a) 所示, 在 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ 路径中, Yb_2/CuO_x 表面 $^*\text{CO}_2 \rightarrow ^*\text{COOH}$ 的吉布斯自由能变化为 0.360 eV ,

显著低于 CuO (0.840 eV), 表明 Yb 掺杂有效促进 CO_2 初步活化与 COOH 中间体生成。然而, CO 脱附过程中, Yb_2/CuO_x 的能垒 (0.844 eV) 高于 CuO (0.641 eV), 说明 Yb_2/CuO_x 虽利于 CO_2 活化, 但更倾向于将 CO 保留在催化剂表面, 为后续 C-C 偶联提供充足前体。如图 8(b) 所示, 在 CO_2 进一步加氢生成 $^*\text{CH}_2\text{O}$ 的路径中, Yb_2/CuO_x 上 $^*\text{CO}$ 加氢生成 $^*\text{CHO}$ 的自由能变化为 1.112 eV , 略高于 CuO 上的 1.055 eV , 说明 Yb_2/CuO_x 并未显著促进 $^*\text{CO}$ 向 CHO 的加氢转化。进一步地, $^*\text{CHO}$ 到 $^*\text{CH}_2\text{O}$ 转化过程中, Yb_2/CuO_x 上的吉布斯自由能为 -0.237 eV , 高于 CuO 上的 -0.916 eV , 可见 $^*\text{CHO}$ 在 CuO 更容易加氢形成 C_1 产物。虽然 Yb_2/CuO_x 并未显著促进 $^*\text{CO}$ 向 CHO 的加氢, 在图 8(c) 所示的 C_2 路径中, $^*\text{CHO}$ 与 $^*\text{CO}$ 偶联生成 $^*\text{OCCHO}$ 是 $^*\text{CHO}$ 分叉路径中的关键步骤。对于 $^*\text{CHO} + ^*\text{CO} \rightarrow ^*\text{OCCHO}$ 过程, Yb_2/CuO_x 上的

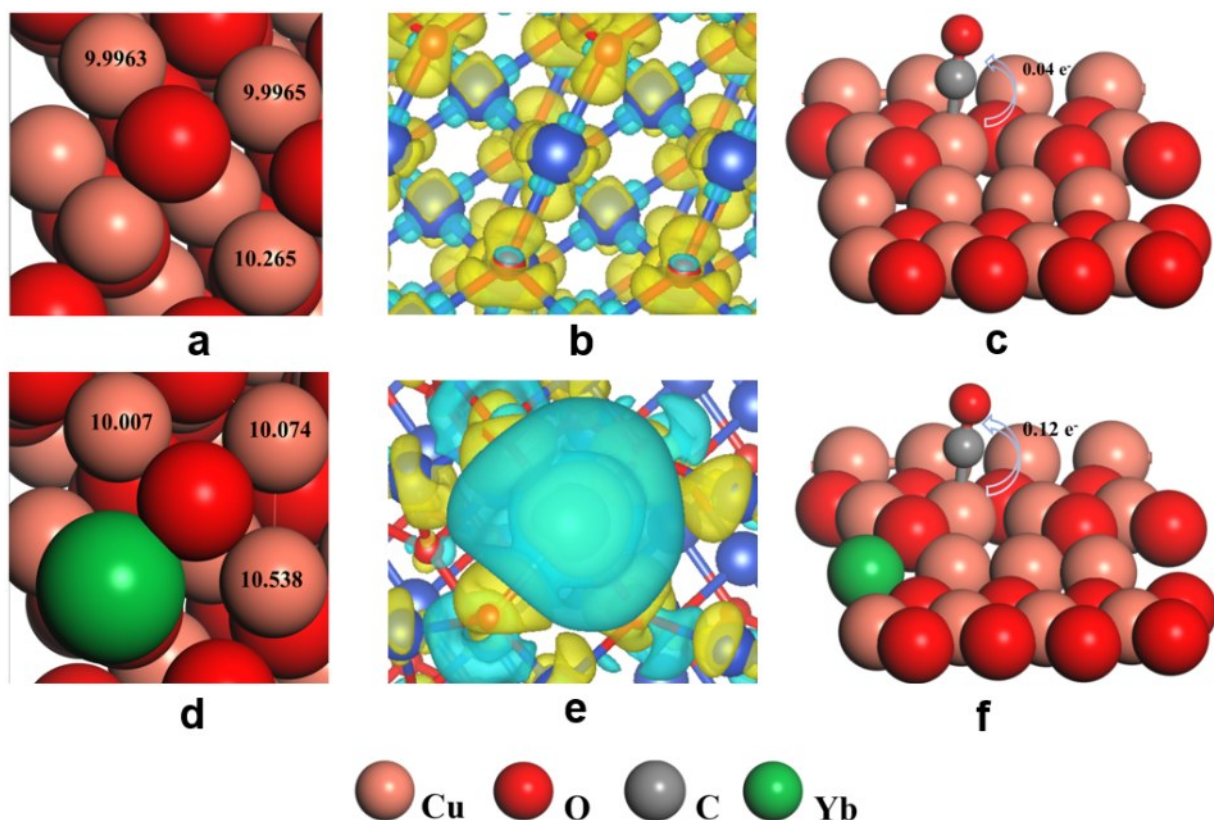


图7 (a)、(d)CuO模型和Yb₂/CuO_x模型中Cu原子的形式Bader电荷值,颜色标识:Cu为橙色,Yb为绿色,O为红色,C为灰色;(b)、(e)CuO模型和Yb₂/CuO_x模型电子密度差俯视图。黄色和绿色等值面分别表示电子密度积累和电子密度耗尽,等值面数值为0.002 e Bohr⁻³;(c)、(f)CuO模型和Yb₂/CuO_x模型基底吸附CO转移电荷图

Figure.7 (a), (d) Bader charge analysis of Cu atoms in the CuO and Yb₂/CuO_x models. The color scheme is as follows: Cu, orange; Yb, green; O, red; and C, gray. (b), (e) Top views of the charge density difference for the CuO and Yb₂/CuO_x models. The yellow and green isosurfaces represent electron accumulation and electron depletion, respectively. The isosurface value is 0.002 e Bohr⁻³. (c), (f) Charge transfer upon CO adsorption on the CuO and Yb₂/CuO_x substrates.

反应自由能为 -0.0692 eV,明显低于CuO上的 0.436 eV,说明该偶联过程在Yb₂/CuO_x上更具热力学优势。因此,在*CHO分叉路径中,Yb₂/CuO_x相较于CuO更倾向于促进*CHO与*CO偶联形成OCCHO,而非继续加氢生成CH₂O,从而抑制深度加氢生成CH₄的竞争路径。对于析氢副反应,如图8(d)所示,Yb₂/CuO_x上H*吸附能为 -0.782 eV,其绝对值小于CuO上的 -0.930 eV。这表明Yb修饰后表面对H*的吸附强度有所减弱,不利于H*的过度积累,从而在一定程度上抑制HER竞争反应。综合来看,Yb的引入一方面促进CO₂活化,另一方面降低*OCCHO形成能垒,同时削弱CO脱附、深度加氢和HER等竞争路径,因此更有利于生成C₂产物。

3 结论

综上,本文通过水热法制备不同Yb掺杂量的

CuO_x催化剂,实现了对CuO_x表面氧空位和低价Cu位点的调控。在流动池CO₂电还原性能测试中, 0.5 mmol Yb掺杂的Yb₂/CuO_x催化剂表现出优异的多碳产物选择性。在 1.0 M KOH电解液中,当电流密度为 200 mA/cm²时,其多碳产物法拉第效率可达 73.8% ,显著高于未掺杂CuO的 55.8% 。原位ATR-SEIRAS与DFT研究证实Yb³⁺带来局部电荷再分布,提升了Cu位点的电子密度和低价态特征,也促使氧空位旁生成不饱和Cu位点。这些富电子Cu位点显著增强CO吸附与活化,提高含碳中间体覆盖度,有效抑制CO和H₂的生成;同时,Yb³⁺的亲氧性与氧空位的电子调控协同稳定OCCHO中间体,降低C-C偶联自由能,抑制CH₄竞争反应,从而促进多碳产物的高效生成。本研究深化了对Yb改性CuO催化剂促进CO₂RR生产多碳产物的机理认识,为稀土元素改性Cu基催化剂的设计和制备提供了重要理论

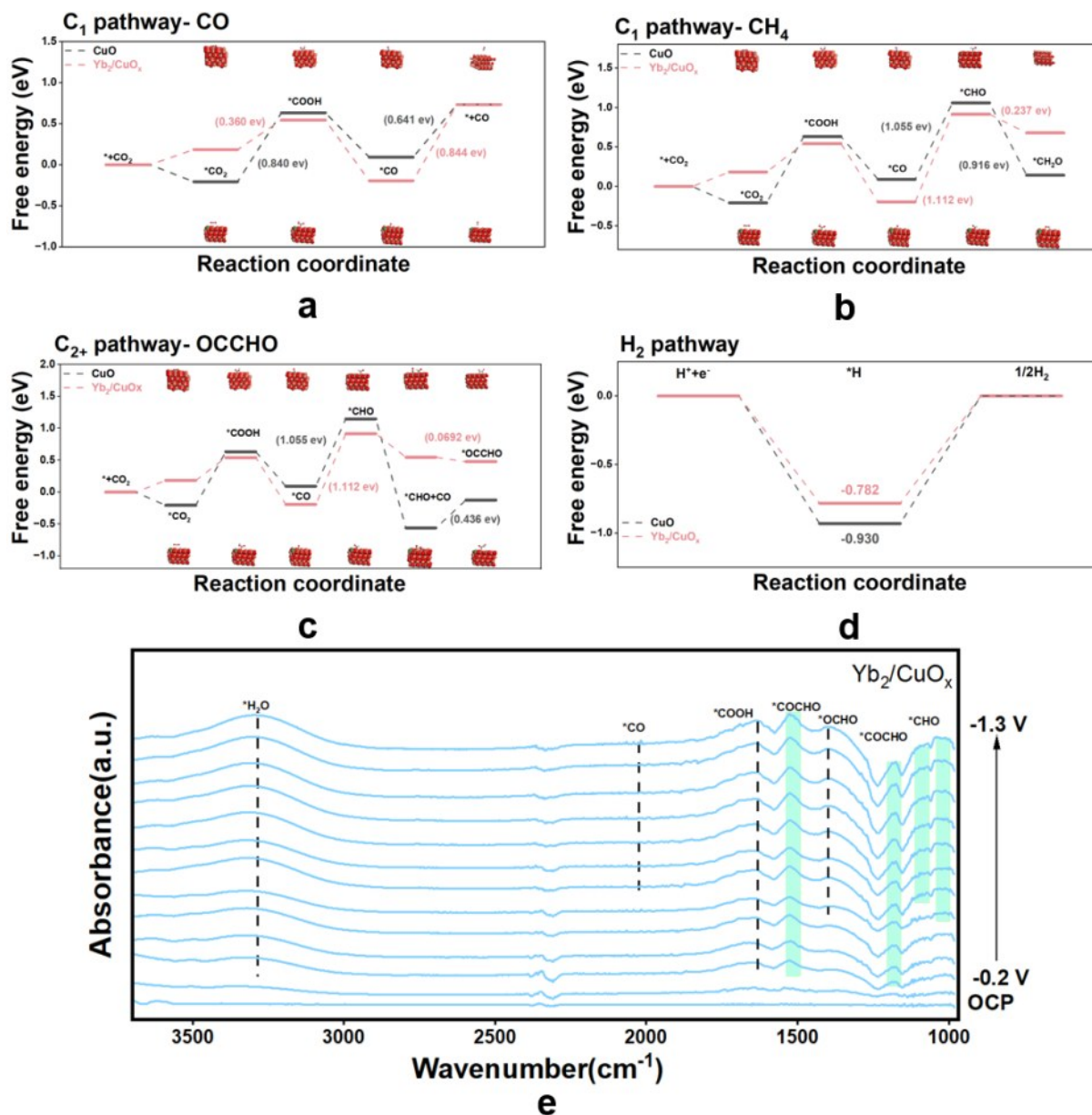


图8 (a) Yb₂/CuO_x和CuO模型上CO₂还原生成CO的吉布斯自由能图;(b) Yb₂/CuO_x和CuO模型上CO₂还原生成*CH₂O的吉布斯自由能图;(c) Yb₂/CuO_x和CuO模型上CO₂还原生成*OCCHO的吉布斯自由能图;(d) Yb₂/CuO_x模型和CuO模型上氢吸附/脱附的吸附能图;(e) Yb₂/CuO_x模型上的原位ATR-SEIRAS光谱

Figure.8 Gibbs free-energy diagrams for the reduction of CO₂ to (a) CO, (b) *CH₂O, and (c) *OCCHO on the Yb₂/CuO_x and CuO models. (d) Hydrogen adsorption/desorption energy diagrams on the Yb₂/CuO_x and CuO models. (e) In situ ATR-SEIRAS spectra collected on Yb₂/CuO_x.

参考。

参考文献

- [1] Wakerley D, Lamaison S, Wicks J, et al. Gas diffusion electrodes, reactor designs and key metrics of low-temperature CO₂ electrolyzers[J]. Nature Energy, 2022, 7(2): 130-143.
- [2] Ahmad T, Liu S, Sajid M, et al. Electrochemical CO₂ reduction to C₂ products using Cu-based electrocatalysts: a review[J]. Nano Research Energy, 2022, 1: e9120021.
- [3] Qu J P, Cao X J, Gao L, et al. Electrochemical carbon dioxide

reduction to ethylene: from mechanistic understanding to catalyst surface engineering[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1): 178.

- [4] Qi Z, Biener M M, Kashi A R, et al. Electrochemical CO₂ to CO reduction at high current densities using a nanoporous gold catalyst[J]. Materials Research Letters, 2021, 9(2): 99-104.
- [5] Liu W, Zhai P B, Li A W, et al. Electrochemical CO₂ reduction to ethylene by ultrathin CuO nanoplate arrays[J]. Nature Communications, 2022, 13: 1877.
- [6] Zhang H, Gao J X, Raciti D, et al. Promoting Cu-catalysed CO₂ electroreduction to multicarbon products by tuning the activity of

- H₂O[J]. *Nature Catalysis*, 2023, **6**(9): 807–817.
- [7] Ji D G, Yang Z, Yao Y X, et al. Rare-earth Y - O skeleton-mediated stabilization of Cu²⁺ for efficient CO₂ electroreduction to CH₄[J]. *Small*, 2025, **21**(27): 2503169.
- [8] 张琦钰, 高利军, 苏宇航, 等. 碳基催化材料在电化学还原二氧化碳中的研究进展[J]. *化工学报*, 2023, **47**(7): 2753–2772.
- [9] 刘旭升, 李泽洋, 杨宇森, 等. 电催化二氧化碳还原制备气态产物的研究进展[J]. *化工学报*, 2024, **75**(7): 2385–2408.
- [10] Yan X, Wang S, Chen Z L, et al. Construction of coherent interface between Cu₂O and CeO₂ *via* electrochemical reconstruction for efficient carbon dioxide reduction to methane[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, **673**: 60–69.
- [11] Casebolt DiDomenico R, Levine K, Reimanis L, et al. Mechanistic insights into the formation of CO and C₂ products in electrochemical CO₂ Reduction—The role of sequential charge transfer and chemical reactions[J]. *ACS Catalysis*, 2023, **13**(7): 4938–4948.
- [12] He X Y, Lin L, Li X Y, et al. Roles of copper(I) in water-promoted CO₂ electrolysis to multi-carbon compounds[J]. *Nature Communications*, 2024, **15**: 9923.
- [13] Lei Q, Huang L, Yin J, et al. Structural evolution and strain generation of derived-Cu catalysts during CO₂ electroreduction[J]. *Nature Communications*, 2022, **13**: 4857.
- [14] Amirbeigiarab R, Tian J, Herzog A, et al. Atomic-scale surface restructuring of copper electrodes under CO₂ electroreduction conditions[J]. *Nature Catalysis*, 2023, **6**(9): 837–846.
- [15] Yang Y, Louisia S, Yu S, et al. Operando studies reveal active Cu nanograins for CO₂ electroreduction[J]. *Nature*, 2023, **614**(7947): 262–269.
- [16] Lian Z, Dattila F, López N. Stability and lifetime of diffusion-trapped oxygen in oxide-derived copper CO₂ reduction electrocatalysts[J]. *Nature Catalysis*, 2024, **7**(4): 401–411.
- [17] Yao K L, Li J, Ozden A, et al. *In situ* copper faceting enables efficient CO₂/CO electrolysis[J]. *Nature Communications*, 2024, **15**: 1749.
- [18] Li H B, Jiang Y L, Li X Y, et al. C₂₊ selectivity for CO₂ electroreduction on oxidized Cu-based catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145**(26): 14335–14344.
- [19] Jiang Y Q, Choi C, Hong S, et al. Enhanced electrochemical CO₂ reduction to ethylene over CuO by synergistically tuning oxygen vacancies and metal doping[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, **2**(3): 100356.
- [20] Li P S, Bi J H, Liu J Y, et al. P - d Orbital Hybridization Induced by p-Block Metal-Doped Cu Promotes the Formation of C₂₊ Products in Ampere-Level CO₂ Electroreduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145**(8): 4675–4682.
- [21] Cheng L, Wang R, Si W Z, et al. Enhancing CO₂ electroreduction performance through Si-doped CuO: stabilization of Cu⁺/Cu⁰ sites and improved C₂ product selectivity[J]. *ACS Catalysis*, 2024, **14**(13): 10324–10333.
- [22] Wu X, Tong Z, Liu Y L, et al. Modification of the CuO electronic structure for enhanced selective electrochemical CO₂ reduction to ethylene[J]. *Nano Research*, 2024, **17**(8): 7194–7202.
- [23] Yan X P, Chen C J, Wu Y H, et al. Efficient electroreduction of CO₂ to C₂₊ products on CeO₂ modified CuO[J]. *Chemical Science*, 2021, **12**(19): 6638–6645.
- [24] Feng J Q, Wu L M, Song X N, et al. CO₂ electrolysis to multi-carbon products in strong acid at ampere-current levels on La-Cu spheres with channels[J]. *Nature Communications*, 2024, **15**: 4821.
- [25] Feng J Q, Wu L M, Liu S J, et al. Improving CO₂-to-C₂₊ product electroreduction efficiency *via* atomic lanthanide dopant-induced tensile-strained CuO_x catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145**(17): 9857–9866.
- [26] Liu X, Liu T, Ouyang T, et al. Ce³⁺/Ce⁴⁺ ion redox shuttle stabilized Cu^{δ+} for efficient CO₂ electroreduction to C₂H₄[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(7): e202419796.
- [27] Chu S L, Kang C, Park W, et al. Single atom and defect engineering of CuO for efficient electrochemical reduction of CO₂ to C₂H₄[J]. *SmartMat*, 2022, **3**(1): 194–205.
- [28] Yang X F, Lai C, Li L, et al. Oxygen vacancy assisted Mn-CuO Fenton-like oxidation of ciprofloxacin: Performance, effects of pH and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, **287**: 120517.
- [29] Zhong X H, Liang S J, Yang T T, et al. Sn dopants with synergistic oxygen vacancies boost CO₂ electroreduction on CuO nanosheets to CO at low overpotential[J]. *ACS Nano*, 2022, **16**(11): 19210–19219.
- [30] Ferdous Anik M J, Mim S R, Swapno S S, et al. Vacancy induced enhanced photocatalytic activity of nitrogen doped CuO NPs synthesized by co-precipitation method[J]. *Heliyon*, 2024, **10**(6): e27613.
- [31] Cheng B, Shu M X, Chi B Z, et al. Enhancing electroreduction CO₂ to multi-carbon products by the synergistical effect of controllable pore size and local microenvironment on Y@CuO_x catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **515**: 163571.
- [32] Li R, Yin H, Jing W K, et al. Cu₂O/lanthanide hydroxide boosting electrocatalytic CO₂ reduction *via* stabilizing Cu(I) [J]. *Science China Chemistry*, 2025, **68**(12): 6533–6540.
- [33] Tian Y M, Fei X, Ning H, et al. Membrane-free electrocatalysis of CO₂ to C₂ on CuO/CeO₂ nanocomposites[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, **10**: 915759.
- [34] Zhao Z Y, Li X T, Wang J H, et al. CeO₂-modified Cu electrode for efficient CO₂ electroreduction to multi-carbon products[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, **54**: 101741.
- [35] Feng A, Fang N, Yuan X T, et al. Yb-doped Cu-based catalyst boosting electrochemical CO₂-to-C₂₊ reduction across pH range at ampere-level current density[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, **65**(8): e10755.
- [36] Zhang X Y, Lou Z X, Chen J C, et al. Direct OC-CHO coupling towards highly C²⁺ products selective electroreduction over stable CuO/Cu²⁺ interface[J]. *Nature Communications*, 2023, **14**: 7681.
- [37] Yan J, Ni J Q, Sun H L, et al. Progress in tracking electrochemical CO₂ reduction intermediates over single-atom catalysts using operando ATR-SEIRAS[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2024, **62**: 32–52.