



# 离子液体强化电催化还原CO<sub>2</sub>研究进展及发展趋势

冯佳奇<sup>1</sup>, 王艳霖<sup>1</sup>, 薛其州<sup>1</sup>, 张香平<sup>1,2\*</sup>

1. 中国石油大学(北京), 重质油全国重点实验室, 北京 102249;

2. 中国科学院过程工程研究所, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190

\* 联系人, E-mail: xpzhang@ipe.ac.cn

2024-06-06 收稿, 2024-08-12 修回, 2024-08-19 接受, 2024-08-20 网络版发表

国家自然科学基金(U22A20416, 22203099)、中央高校基本科研业务费专项资金(2462023YJRC007, 2462023BJRC034)和惠州市绿色能源与新材料研究院开放课题(JSKF-2023003)资助

**摘要** 随着全球气候变化和能源危机的加剧, 将二氧化碳(CO<sub>2</sub>)转化为高附加值化学品成为国际研究热点. 在众多转化方式中, 电催化还原二氧化碳(CO<sub>2</sub>RR)具有反应条件温和、可利用可再生能源产生的电能、易于规模化应用等优势, 受到了广泛关注. 离子液体因其独特的物理化学性质, 如高CO<sub>2</sub>溶解度、良好电导性以及宽电化学窗口, 在CO<sub>2</sub>RR领域展现出巨大潜力. 离子液体作为电解质和催化剂活性组分, 不仅能够有效活化CO<sub>2</sub>降低反应过电位, 还可以调控反应路径, 抑制析氢反应, 提高目标产物生成活性. 本文对该领域的国内外最新研究进展进行了论述, 重点总结了离子液体对CO<sub>2</sub>RR过程中反应中间体生成、转化路径以及产物选择性等方面的影响, 初步提出了离子液体在CO<sub>2</sub>RR领域的发展趋势.

**关键词** 离子液体, 电催化, 二氧化碳, 反应机理

温室效应和气候变化在全球范围内已成为亟待解决的重大挑战. 其中, 由化石燃料燃烧产生的大量二氧化碳(CO<sub>2</sub>)排放是导致全球温室效应的主要原因之一. 根据国际能源署(IEA)报告, CO<sub>2</sub>排放量在过去十年中持续上升, 这对全球气候系统造成了深远的影响. 因此, 寻找有效的CO<sub>2</sub>减排技术是实现可持续发展的必然要求. 为了减少温室气体排放, 推动绿色低碳发展. 在众多碳减排措施中, 将CO<sub>2</sub>转化为有价值的化学品和燃料的策略受到了特别的关注. 这种方法不仅可以减少大气中的CO<sub>2</sub>浓度, 还能够将CO<sub>2</sub>作为一种资源进行利用, 从而实现碳的循环经济.

电催化还原CO<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>RR)是一种将CO<sub>2</sub>直接转化为化学品和燃料的有效手段. 通过在电极表面施加电流, CO<sub>2</sub>分子可以接受电子并被还原成一系列有用的化合物, 如一氧化碳(CO)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、甲

酸(HCOOH)等C<sub>1</sub>产物<sup>[1~3]</sup>, 以及乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、乙醇(CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH)、正丙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)等C<sub>2+</sub>产物<sup>[4~6]</sup>. 这些产物不仅可以作为能源载体, 还可以作为化工原料, 用于生产各种化学品和材料. 此外, 电催化CO<sub>2</sub>还原过程可以在温和条件下进行, 并且能够与可再生能源(如太阳能和风能)产生的电能结合, 实现能源的存储和转换<sup>[7]</sup>.

在电催化CO<sub>2</sub>还原过程中, 电解质和催化剂的选择对反应的效率和产物的选择性起着至关重要的作用<sup>[8,9]</sup>. 离子液体(ILs)是一类具有独特物理化学性质的绿色溶剂, 它们由阳离子和阴离子组成, 具有热稳定性好、电化学窗口宽、电导率高、CO<sub>2</sub>溶解度大、抑制析氢反应(HER)、结构可设计等特点, 这些性质使得离子液体在CO<sub>2</sub>RR中具有极大的应用潜力<sup>[10~12]</sup>. 研究表明, 离子液体不仅能够通过与电极表面的相互作用, 调

引用格式: 冯佳奇, 王艳霖, 薛其州, 等. 离子液体强化电催化还原CO<sub>2</sub>研究进展及发展趋势. 科学通报, 2025, 70: 4451-4461

Feng J Q, Wang Y L, Xue Q Z, et al. Research progress and development trends in ionic liquid-enhanced electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 4451-4461, doi: 10.1360/TB-2024-0606

节催化剂的活性和选择性，还可以作为催化剂的活性组分，直接参与CO<sub>2</sub>的还原反应。这些研究不仅有助于提高CO<sub>2</sub>转化的效率和选择性，还能够为电催化还原CO<sub>2</sub>的工业应用提供科学依据。

鉴于该领域的快速发展，本综述旨在总结离子液体在电催化还原CO<sub>2</sub>领域应用的最新研究进展，深入探讨离子液体作为电解质以及催化剂活性组分方面的独特优势。最后初步提出了离子液体在CO<sub>2</sub>RR领域应用面临的挑战及趋势。

## 1 离子液体作为电解质在CO<sub>2</sub>RR研究现状

CO<sub>2</sub>RR反应常常采用碱金属盐的水溶液作为电解质<sup>[13~15]</sup>，但CO<sub>2</sub>在水中的溶解度只有0.033 mol L<sup>-1</sup>，极大地限制了CO<sub>2</sub>RR的反应速率，同时水溶液中易于发生析氢反应，使产物的选择性降低<sup>[16,17]</sup>。作为一种结构可设计的绿色溶剂，离子液体具有较大的CO<sub>2</sub>溶解能力，可以促进反应过程中的CO<sub>2</sub>传质，且其在抑制HER方面也具有独特优势。自从Rosen等人<sup>[18]</sup>首次发现离子液体1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Emim][BF<sub>4</sub>])的阳离子能够与CO<sub>2</sub>形成复合物[Emim]-CO<sub>2</sub>，从而降低CO<sub>2</sub>活化能，抑制析氢反应后，大量常规及功能化离子液体被用于CO<sub>2</sub>RR制备化学品，并取得了优异的效果。表S1总结了离子液体作为电解质在CO<sub>2</sub>RR中的代表性研究。

### 1.1 离子液体电解质用于CO<sub>2</sub>RR制备C<sub>1</sub>产物

在不同的C<sub>1</sub>产物中，CO生成路径简单，只需2个电子，并且为气态产物，易于分离。同时CO是合成气的重

要组成部分，通过费托反应可进一步生成高附加值的碳氢化合物和醇类化合物<sup>[19,20]</sup>。在众多的离子液体中，含有咪唑基阳离子的离子液体常用于CO<sub>2</sub>RR制备CO，相关研究也最为深入。Fortunati等人<sup>[21]</sup>研究了7种含有不同阴离子和阳离子的咪唑基离子液体对Ag电极上CO<sub>2</sub>RR制备CO的影响(图1(a))，结果表明阴离子的作用是调节电解质中阳离子([Bmim]<sup>+</sup>)与相应卡宾物种(Bmim:)的比例。当采用醋酸盐(强Lewis碱)作为阴离子时，卡宾物种易于生成，溶解的CO<sub>2</sub>不可逆的被卡宾物种吸附，无法参与CO<sub>2</sub>还原，从而对H<sub>2</sub>的选择性更强，而当采用含氟阴离子(弱Lewis碱)时，电解质中阳离子浓度更高，形成复合物[Bmim]-CO<sub>2</sub>，降低还原过电位，促进CO的生成。其中1-丁基-3-甲基咪唑三氟磺酸盐([Bmim][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>])对CO具有最高的法拉第效率(> 95%)，并且可以在大电流密度下稳定运行8 h。通过上述研究可以看出，咪唑阳离子-CO<sub>2</sub>复合物的形成对于促进CO<sub>2</sub>RR至关重要，但该复合物是如何形成的，以及咪唑环上的什么位点与CO<sub>2</sub>相互作用仍需深入研究。Ratschmeier等人<sup>[22]</sup>以双三氟甲烷磺酰亚胺([NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>)为阴离子，研究了[Bmim]<sup>+</sup>，1-丁基-2,3-二甲基咪唑([BMmim]<sup>+</sup>)以及1-丁基-1-甲基吡咯烷([BMPyrr]<sup>+</sup>)三种阳离子对Pt电极CO<sub>2</sub>RR制备CO活性的影响(图1(b))。实验结果表明，[Bmim][NTf<sub>2</sub>]的CO生成电位和起始还原电位比[BMmim][NTf<sub>2</sub>]和[BMPyrr][NTf<sub>2</sub>]的更正，通过原位傅里叶变换红外光谱(FT-IRAS)观察到在[Bmim][NTf<sub>2</sub>]电解质中形成了咪唑-2-羧物种，且该物种的生成电位与CO的起始生成电位相对应。而[BMmim]

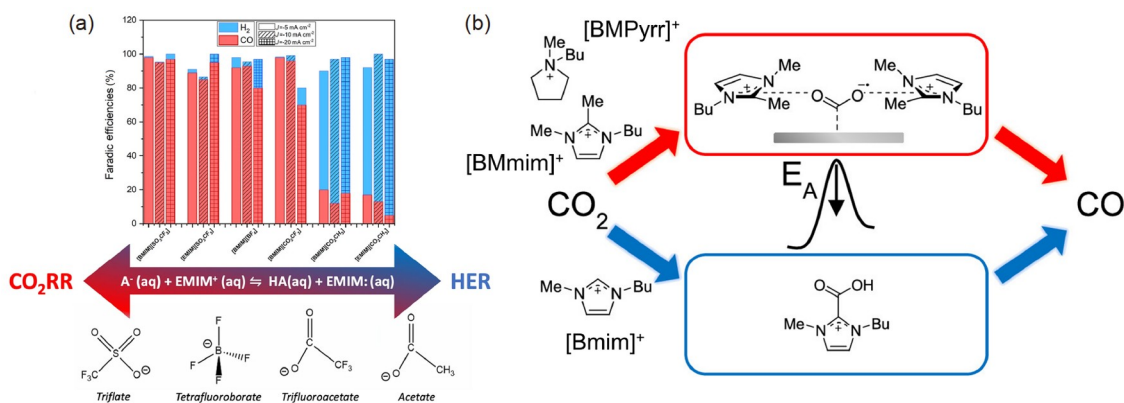


图1 (网络版彩色)离子液体种类对产物选择性及CO<sub>2</sub>活化途径的影响。(a) 不同种类离子液体在不同电流密度下CO<sub>2</sub>RR的气体产物法拉第效率<sup>[21]</sup>；(b) 离子液体通过静电作用或咪唑环C2活性位活化CO<sub>2</sub>途径示意图<sup>[22]</sup>

Figure 1 (Color online) The effect of different types of ionic liquids on product selectivity and CO<sub>2</sub> activation pathways. (a) The Faradaic efficiency of gas products in CO<sub>2</sub>RR with different types of ionic liquids at various current densities<sup>[21]</sup>; (b) schematic of CO<sub>2</sub> activation pathway in ionic liquids via electrostatic interaction or imidazole ring C2 active site<sup>[22]</sup>

[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>的C2位置被甲基占据, [BMPyrr][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>无活性C2位置, 只能通过静电作用与CO<sub>2</sub>相互作用, CO<sub>2</sub>活化能力明显下降, 因此咪唑环上的C2位置对于形成咪唑阳离子-CO<sub>2</sub>复合物至关重要. Ratschmeier等人<sup>[23]</sup>在[BMIM][NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>电解质中研究Cu/Au(111)的CO<sub>2</sub>RR活性时, 通过原位IRAS也观察到了咪唑-2-羧酸中间体, 有效降低了CO<sub>2</sub>还原过电位, 进一步验证了咪唑环C2位置的重要性. Noh等人<sup>[24]</sup>从动力学角度研究了咪唑基离子液体的作用机制, 发现在[Bmim]<sup>+</sup>存在的条件下CO<sub>2</sub>在银电极上的电化学还原反应具有接近零的表观活化能, 说明该反应的速率不受温度的影响, 这可以归因于咪唑阳离子在电极表面形成了有序结构, 从而降低了形成电子转移过渡态所需的激活熵.

使用纯离子液体作为电解质时, 通常由于黏度过高, 会降低传质速率和电导率, 向离子液体中加入水或者有机溶剂形成混合电解质, 可以很好的克服上述问题, 但加入的量以及有机溶剂种类会对CO<sub>2</sub>RR活性产生显著影响. Wang等人<sup>[25]</sup>在1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF<sub>6</sub>])/H<sub>2</sub>O/乙腈(MeCN)混合电解质中测试多孔氧化锌纳米片的CO<sub>2</sub>RR活性, 并研究了[Bmim][PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>和H<sub>2</sub>O对反应性能的影响. 结果表明随着水含量的增加, 电流密度先上升后下降, 水的加入可能是通过改变电解质的微观结构来提高其导电性和CO<sub>2</sub>的溶解度, 当水含量为5 wt%, [Bmim][PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>含量为30 wt%时, 表现出最高的催化活性, CO<sub>2</sub>还原过电位仅为340 mV. 在Hu等<sup>[26]</sup>人研究的研究中液得出了类似的结论, 随着水含量从0 wt%增加至7.5 wt%, CO<sub>2</sub>RR的起始还原电位从-1.93 V降低至-1.75 V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>), 证明了水的加入可以有效降低初始还原能垒. Sun及合作者<sup>[27]</sup>将所制备的含有丰富氧空位的氧化镁纳米片在[Bmim][PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>/MeCN电解质中进行活性测试, 获得了高达99.6%的CO选择性并且CO分电流密度可达40.8 mA cm<sup>-2</sup>, 证实了IIA族金属催化剂与离子液体电解质耦合的应用潜力. 本课题组<sup>[28]</sup>将所制备的三配位的锰单原子催化剂分别在KHCO<sub>3</sub>水溶液电解质和[Bmim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O/MeCN电解质中进行了CO<sub>2</sub>RR活性测试, 发现与水溶液电解质相比, 锰单原子催化剂在离子液体电解质中不仅CO分电流密度从14.0 mA cm<sup>-2</sup>提升至29.7 mA cm<sup>-2</sup>, 而且CO法拉第效率>90%的电位窗口显著拓宽, 由此可看出离子液体对CO<sub>2</sub>RR性能提升起到了关键作用. 此外, 本课题组<sup>[29]</sup>将[Bmim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O/MeCN电解质在银板电极面积为495 cm<sup>2</sup>的大装置中进行了放大应用

(图2), 获得了83.9%的CO选择性, 电流可达6.32 A, 并实现了10 h的连续稳定运行, 同时电解前后的离子液体核磁共振图谱无明显变化证明了离子液体电解质的稳定性, 该工作验证了离子液体电解质在大规模应用方面的潜力. 除了上述的单一离子液体与水或有机溶剂复配形成混合电解质外, Yang等人<sup>[30]</sup>设计了一种三元离子液体基电解质, 由[Bmim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>和1-十二烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C12mim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>)与MeCN混合而成. 这种三元电解质在多种金属电极上不仅增加了电流密度, 而且抑制了HER, 从而在宽电位范围内(-2.2~-2.5 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>), FE<sub>CO</sub>接近100%, 同时金属电极在三元电解质中表现出非常高的稳定性. 通过接触角测试、小角X射线散射(SAXS)、分子动力学(MD)模拟、表面增强拉曼散射(SERS)等手段, 研究了三元电解质的内部结构以及电极与电解质界面之间的相互作用对催化性能的影响. 结果表明, 三元电解质的聚集行为和两种不同链长的离子液体阳离子在电化学双层中的排列, 不仅增加了电极的润湿性和CO<sub>2</sub>吸附, 还扩展了H<sup>+</sup>的扩散通道, 从而实现了高电流密度和CO选择性.

除了CO外, HCOOH、CH<sub>3</sub>OH也是常见的C<sub>1</sub>产物, 本课题组<sup>[31]</sup>设计合成了功能化强碱性离子液体1-丁基-3-甲基咪唑124三氮唑([Bmim][124-Triz])作为电解质, 以铅片作为催化剂, 实现甲酸选择性95.2%, 电流密度24.5 mA cm<sup>-2</sup>, 机理研究表明离子液体阴阳离子构成的离子微环境促进了CO<sub>2</sub>溶解, 有效活化CO<sub>2</sub>, 稳定CO<sub>2</sub><sup>-</sup>中间体, 促进CO<sub>2</sub>向电极表面传递, 实现高效率电催化还原CO<sub>2</sub>. 进一步结合分子动力学模拟和密度泛函理论揭示离子微环境的作用机制, 结果表明[124Triz]<sup>-</sup>与CO<sub>2</sub>之间的偶极相互作用, 以及[124Triz]<sup>-</sup>与H<sub>2</sub>O之间的氢键, 有助于在CO<sub>2</sub>的碳原子周围积累氢原子<sup>[32]</sup>. 此外, 强极性的[124Triz]<sup>-</sup>诱导质子攻击CO<sub>2</sub>的碳原子, 导致形成\*HCOO中间体的自由能降低, 从而促进HCOOH的形成. Vichou等人<sup>[33]</sup>将分子催化剂[Rh(bpy)(Cp\*)Cl]Cl与咪唑基离子液体相结合用于酸性条件下CO<sub>2</sub>RR制备HCOOH(图3), 实验与计算表明咪唑基离子液体的阳离子与催化剂的还原双吡啶配体之间的π<sup>+</sup>-π相互作用能够降低过电位, 提高CO<sub>2</sub>RR的效率, 并抑制HER, 获得了约90%的HCOOH法拉第效率和66%的能量效率. 此外, 将离子液体电解质与新型催化剂相结合, 也是一种提高CO<sub>2</sub>RR产物选择性的有效手段. Guo等人<sup>[34]</sup>设计了掺杂了Sn的CuO催化剂(Sn<sub>1</sub>/V<sub>0</sub>-CuO), 并将其与[Bmim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O电解质相结合用于CO<sub>2</sub>RR制备CH<sub>3</sub>



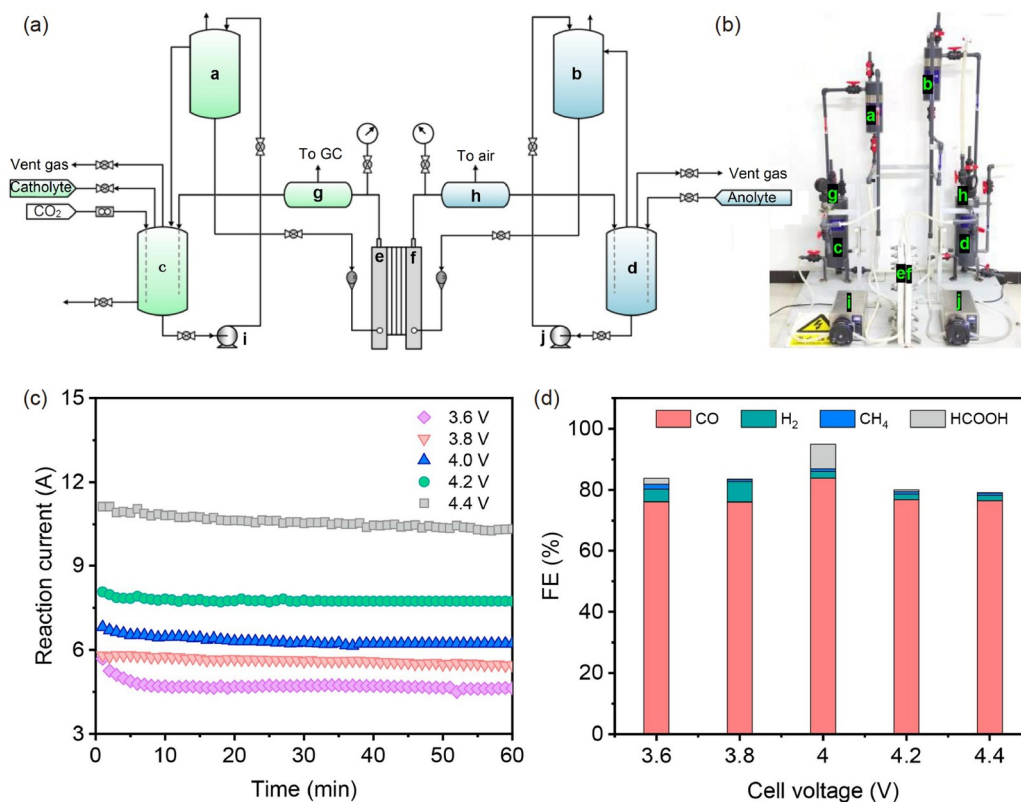


图2 (网络版彩色)CO<sub>2</sub>RR放大装置<sup>[29]</sup>. (a) 流程示意图; (b) 装置实物图; (c) 同槽电压下的电流密度; (d) 产物分布图  
 Figure 2 (Color online) CO<sub>2</sub>RR amplification device<sup>[29]</sup>. (a) Process flow diagram of CO<sub>2</sub>RR system; (b) photograph of CO<sub>2</sub>RR system; (c) current densities at different cell voltages; (d) product distribution diagram

OH, 该体系展示出了88.6%的CH<sub>3</sub>OH法拉第效率以及67.0 mA cm<sup>-2</sup>的电流密度. 通过原位实验和密度泛函理论DFT计算发现Sn单原子与CuO的氧空位之间形成Lewis酸碱相互作用, 降低了\*COOH解离转化为\*CO的能垒, 生成的\*CO与Cu物种结合, 进一步还原生成甲醇. Li等人<sup>[35]</sup>报道了一种原位双掺杂策略构建的Ag<sub>2</sub>S-Cu<sub>2</sub>O/Cu催化剂实现高效CO<sub>2</sub>RR制CH<sub>3</sub>OH, 在[Bmim][BF<sub>4</sub>]/H<sub>2</sub>O电解质中, CH<sub>3</sub>OH的法拉第效率可以达到67.4%, 且电流密度达到122.7 mA cm<sup>-2</sup>, 在最优条件下CH<sub>3</sub>OH产率可达0.52 mmol h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>. 机理研究发现, 掺杂的阴离子可调节相邻Cu原子的电子结构, 促进\*CO形成\*CHO, 而阳离子主要抑制析氢反应, 从而增强CO<sub>2</sub>转化为CH<sub>3</sub>OH的动力学过程, 阴阳离子的协同作用下显著提升了CH<sub>3</sub>OH生成活性.

## 1.2 离子液体电解质用于CO<sub>2</sub>RR制备C<sub>2</sub>产物

与C<sub>1</sub>产物相比, C<sub>2</sub>产物往往具有更高的能量密度和经济价值, 但由于生成C<sub>2+</sub>产物的过程涉及碳碳偶联

反应, 反应路径复杂, 因此高效CO<sub>2</sub>RR制备C<sub>2+</sub>产物极具挑战<sup>[36,37]</sup>. Zarandi等人<sup>[38]</sup>将泡沫铜在-1.6 V vs. Ag/AgCl电压下沉积45 s, 并在含有40 mmol/L [Bmim][Br]的电解质中进行测试, 实现了49%的CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH法拉第效率. 通过对比实验证明, 泡沫铜的高比表面积与离子液体稳定CO<sub>2</sub><sup>-</sup>中间体的共同作用有效地强化了CO<sub>2</sub>RR制备CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH活性. Ummireddi等人<sup>[39]</sup>系统性地研究了离子液体阳离子对铜电极上CO<sub>2</sub>RR到C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 以及析氢反应(HER)的影响. 实验中选择了具有不同Bader电荷和pK<sub>a</sub>值的离子液体阳离子, 包括烷基化咪唑、吡唑、吡咯烷和四氟硼酸四乙铵盐. 结果表明四乙基铵阳离子因其适度的Bader电荷和较高的pK<sub>a</sub>值, 表现出最高的C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>产率和最低的HER活性. 密度泛函理论计算证明适度稳定的中间体COO<sup>-</sup>和降低的氢结合能是提高乙烯产率和抑制HER活性的原因.

草酸是一种独特的C<sub>2</sub>产物, 广泛用于制药、皮革和纺织等领域, 还可用来提取稀土元素, 其生成路径与C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH相比更为简单, 一般包括CO<sub>2</sub>还原成

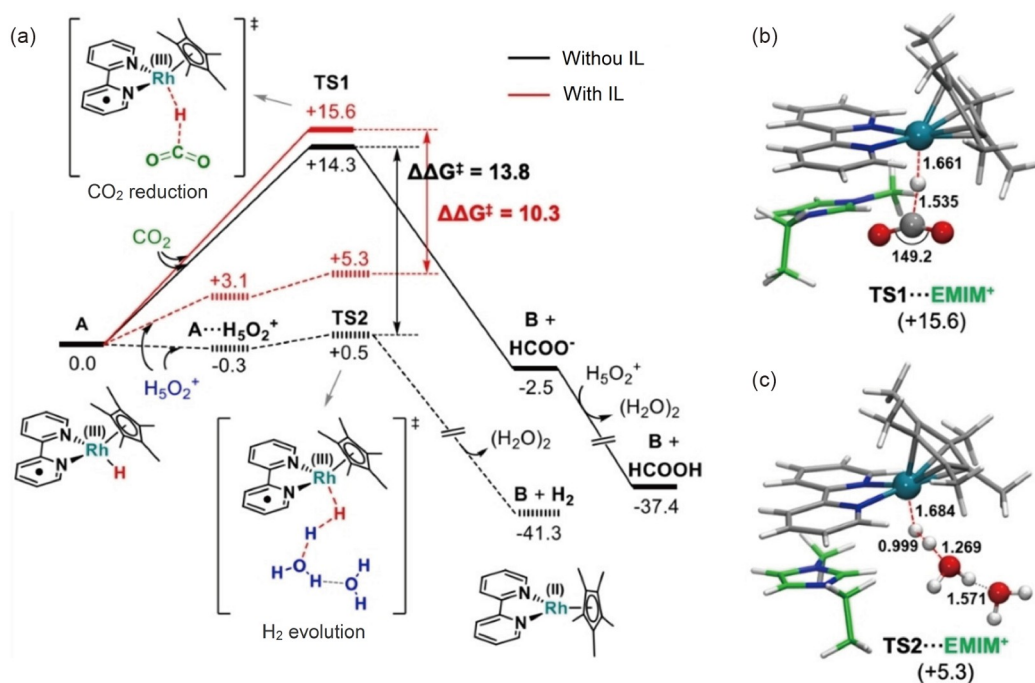


图3 (网络版彩色)[EMIM]<sup>+</sup>对CO<sub>2</sub>RR和HER吉布斯自由能的影响<sup>[33]</sup>. (a) 存在(红线)和不存在[EMIM]<sup>+</sup>阳离子时, [Rh(bpy)(Cp\*)(Cl)]Cl在乙腈中催化CO<sub>2</sub>RR(实线)和HER(虚线)的吉布斯自由能变化; [Emim]<sup>+</sup>存在条件下(b)TS1和(c)TS2过渡态的DFT优化几何构型

Figure 3 (Color online) The impact of [EMIM]<sup>+</sup> on the Gibbs Free Energy of CO<sub>2</sub>RR and HER<sup>[33]</sup>. (a) The Gibbs free energy changes for the catalysis of CO<sub>2</sub>RR (solid line) and HER (dashed line) by [Rh(bpy)(Cp\*)(Cl)]Cl in acetonitrile in the presence (red line) and absence (dotted line) of [Emim]<sup>+</sup> cation; the DFT-optimized geometries of transition states (b) TS1 and (c) TS2 in the presence of [Emim]<sup>+</sup>

CO<sub>2</sub><sup>-</sup>自由基阴离子中间体、两个CO<sub>2</sub><sup>-</sup>二聚生成C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>两步<sup>[40,41]</sup>. 当电解质环境中出现活性质子H<sup>+</sup>时, CO<sub>2</sub><sup>-</sup>阴离子中间体会优先和H<sup>+</sup>结合生成甲酸, 因此CO<sub>2</sub>RR制草酸需在非质子电解质环境中进行. 如前所述, 离子液体具有稳定CO<sub>2</sub><sup>-</sup>的独特作用, 同时与有机溶剂复配能够提供非质子环境, 因此离子液体在CO<sub>2</sub>RR制备草酸中表现出显著优势. 本课题组<sup>[42]</sup>合成了芳香酯功能化离子液体[N<sub>2222</sub>][4-MF-PhO]用于CO<sub>2</sub>RR制备草酸, 实现了9.03 mA cm<sup>-2</sup>的草酸电流密度, 同时法拉第效率可达86%, 生成速率为234.4 μmol cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. 机理研究表明芳香酯离子液体能够通过形成[4-MF-PhO-COO]<sup>-</sup>稳定反应中间体, 从而促进二聚生成草酸. 进一步将阳离子从季胺([N<sub>2222</sub>]<sup>+</sup>)换为季磷([P<sub>4444</sub>]<sup>+</sup>)时(图4), 草酸法拉第效率和电流密度分别提升至93.8%和12.6 mA cm<sup>-2</sup>, 量化计算结果表明, [P<sub>4444</sub>][4-MF-PhO]离子液体上的酚羟基和酯基可高效活化弯曲CO<sub>2</sub>分子, 且季磷盐离子液体与电极之间存在诱导电场, 可稳定反应CO<sub>2</sub><sup>-</sup>中间体以及降低反应的吉布斯自由能, 从而提高CO<sub>2</sub>RR制草酸的活性<sup>[43]</sup>. 基于前期研究基础, 本课题组<sup>[44]</sup>系统性

地研究了芳香酯功能化离子液体强化草酸生成的机理, 并提出了一种新的反应途径—体相反应路径, 即CO<sub>2</sub>并不直接从电极获得电子, 而是芳香酯阴离子[4-MF-PhO]<sup>-</sup>在新的体相反应路径中起到催化剂和电子传输的作用. 与表面反应路径相比, 体相路径具有更低的自由能垒和更高的草酸选择性. 这一新途径的提出为CO<sub>2</sub>RR中离子液体电解质的设计提供了理论依据.

## 2 离子液体作为催化剂活性组分在CO<sub>2</sub>RR研究现状

与直接将离子液体作为电解质相比, 将离子液体作为活性组分与催化剂结合不仅能够克服离子液体黏度过大影响传质速率的问题, 还可以减少离子液体用量, 避免因离子液体价格昂贵导致成本上升的弊端.

### 2.1 离子液体表面修饰催化剂用于CO<sub>2</sub>RR

利用不同的方式将离子液体以单层的形式修饰到催化剂表面, 是一种利用离子液体特性强化CO<sub>2</sub>RR的有效策略. Sun等人<sup>[45]</sup>通过浸渍法在氮掺杂碳负载Ni和

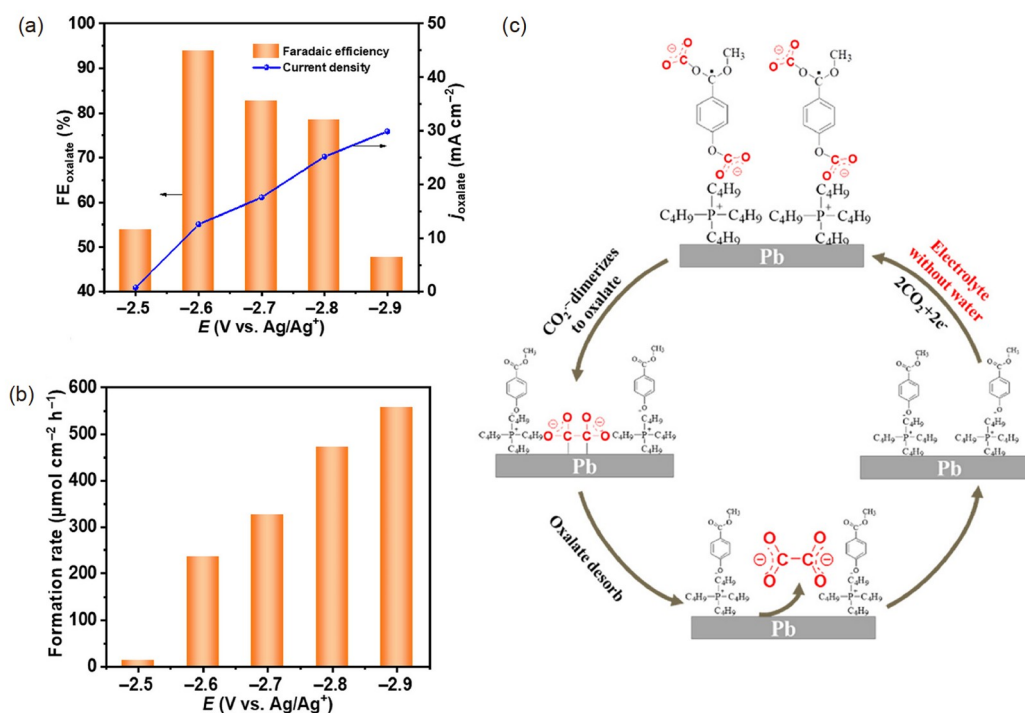


图4 (网络版彩色)[P<sub>4444</sub>][4-MF-PhO]对草酸生成活性的影响及机理分析<sup>[43]</sup>. (a) 法拉第效率, 分电流密度以及(b) 生成速率; (c) [P<sub>4444</sub>][4-MF-PhO]电解质中Pb电极上CO<sub>2</sub>RR制备草酸的机理示意图

Figure 4 (Color online) The influence of [P<sub>4444</sub>][4-MF-PhO] on oxalic acid formation activity and mechanism analysis<sup>[43]</sup>. (a) Faradaic efficiency, partial current density, and (b) production rate; (c) the reaction mechanism of CO<sub>2</sub>RR to oxalate on Pb electrode in the [P<sub>4444</sub>][4-MF-PhO] electrolyte

Fe双原子催化剂(NiFe-N-C)上引入不同的离子液体, 以改变其表面结构. 实验结果表明, 离子液体具有双重功能, 既增强了CO<sub>2</sub>的吸附能力, 又调节了催化剂电子结构, 有助于稳定CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 并降低了起始电位. 基于这些优势, 经过[Bmim][PF<sub>6</sub>]改性的NiFe-N-C实现了91.9%的高CO法拉第效率和120 mA cm<sup>-2</sup>的CO部分电流密度. 此外, 在强化Cu基催化剂CO<sub>2</sub>RR制备C<sub>2+</sub>产物方面, Sha等人<sup>[46]</sup>通过浸渍-电解的方法将[Bmim][NO<sub>3</sub>]修饰在铜催化剂上, 研究了离子液体修饰对CO<sub>2</sub>RR的影响. 在KHCO<sub>3</sub>水溶液电解质中该催化剂表现出77.3%的C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>法拉第效率, 而没有离子液体修饰的纯铜催化剂在相同条件下的C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>法拉第效率仅为31.2%. 采用理论计算研究了产生这一明显提升的机理, 发现[Bmim][NO<sub>3</sub>]的存在可以降低\*CO二聚化形成O\*CCO的吉布斯自由能, 从而提高催化剂的CO<sub>2</sub>RR性能. 然而该体系的电流密度仅为34.2 mA cm<sup>-2</sup>, 有待进一步提升. Tan等人<sup>[47]</sup>将碱性离子液体1-氨基-3-咪唑溴盐([C<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>MIm][Br])修饰到铜催化剂上(Cu@AIL), 实现了CO<sub>2</sub>的深度还原(图5). 研究表明, 修饰的离子液体不仅能通过自身的

氨基与CO<sub>2</sub>形成路易斯酸碱相互作用, 在铜表面富集CO<sub>2</sub>分子, 还可以与CO<sub>2</sub><sup>-</sup>及CO<sub>2</sub>RR过程中生成的其他关键中间体形成氢键, 从而降低还原过电位, 促进碳碳偶联反应. 因此在1 mol L<sup>-1</sup> KOH电解质中该催化剂在电流密度为0.9 A cm<sup>-2</sup>时, 实现了81.4%的C<sub>2+</sub>产物法拉第效率. 离子液体表面修饰策略除了能够在中性及碱性电解质体系中强化CO<sub>2</sub>RR制备C<sub>2+</sub>产物, 在易于发生HER的酸性电解质体系中也展现了独特优势. Vichou等人<sup>[48]</sup>通过在铜纳米颗粒上电沉积一层咪唑基离子液体([Emim][BF<sub>4</sub>])来调节酸性条件(0.1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)下CO<sub>2</sub>RR产物的选择性. 咪唑基离子液体修饰后有效抑制了酸性电解质体系中易于发生的HER, 并且在一定程度上促进了C-C耦合, 从而提高了C<sub>2</sub>产物的选择性. 实验结果表明, 修饰后的铜纳米颗粒(Cu<sub>NP</sub>-Emim)在-200 mA cm<sup>-2</sup>的电流密度下, C<sub>2+</sub>产品的法拉第效率可达47%, 而未修饰的铜纳米颗粒仅为27%. 该研究展示了离子液体表面修饰策略在酸性体系中CO<sub>2</sub>RR的应用潜力. 此外, 在提升单一多碳产物法拉第效率方面, 离子液体表面修饰策略也起到独特的作用. Zhang等人<sup>[49]</sup>



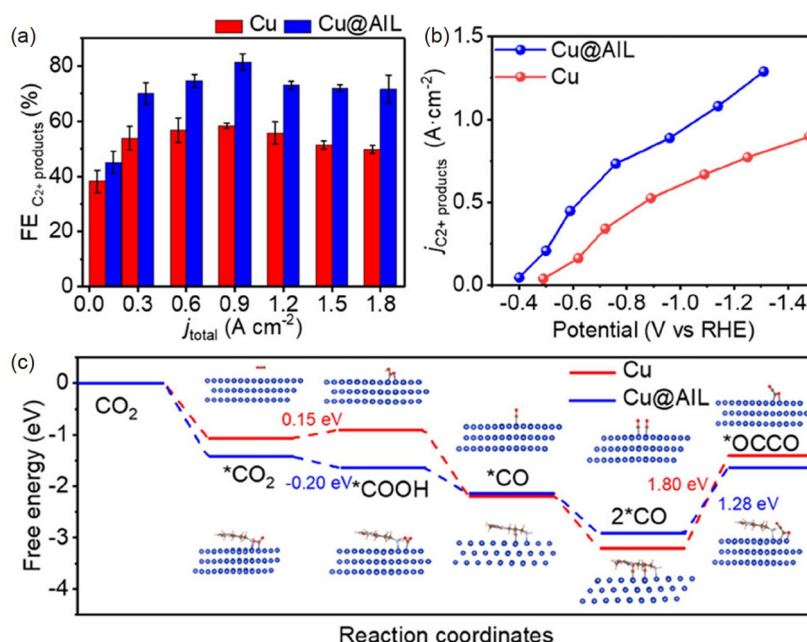


图5 (网络版彩色)Cu@AIL和Cu的C<sub>2+</sub>产物生成活性及机理研究<sup>[47]</sup>。(a)在不同电流密度下的C<sub>2+</sub>产物法拉第效率及(b)不同电位下的C<sub>2+</sub>产物分电流密度;(c) Cu@AIL和Cu上CO<sub>2</sub>到\*OCCO路径的吉布斯自由能图

Figure 5 (Color online) Study on the activity and mechanism of C<sub>2+</sub> product formation by Cu@AIL and Cu<sup>[47]</sup>. (a) Faradaic efficiency of C<sub>2+</sub> products at different current densities and (b) partial current density of C<sub>2+</sub> products at different potentials over Cu@AIL and Cu; (c) Gibbs free energy diagrams for the CO<sub>2</sub> to \*OCCO pathway on Cu@AIL and Cu

通过在铜泡沫催化剂上引入少量的离子液体[Bmim][NTf<sub>2</sub>],发现该离子液体能够选择性地抑制乙烯、乙醇和正丙醇的形成,而使得催化剂表现出约20%的乙二醇(EG)法拉第效率。研究结果表明离子液体可能通过与铜表面上的关键中间体(如\*CH<sub>2</sub>)相互作用来捕获这些中间体,从而抑制了特定产物的形成。Esmailirad等人<sup>[50]</sup>报道了一种由[Emim]<sup>+</sup>修饰的Mo<sub>3</sub>P颗粒和阴离子交换聚合物组成的催化系统,该系统能够将CO<sub>2</sub>高效电催化转化为丙烷(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>),实现了91%的C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>法拉第效率和395 mA cm<sup>-2</sup>的电流密度,并且在100 h内保持稳定。理论计算和实验表征表明,咪唑功能化提高了表面Mo原子的电催化性能,并通过增加碳基中间体在Mo位点上的吸附能,促进了反应向生成C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>的方向进行。该工作有力地验证了离子液体表面修饰策略在强化CO<sub>2</sub>RR制备单一多碳产物方面的应用潜力。

## 2.2 聚离子液体复合催化剂用于CO<sub>2</sub>RR

与体相离子液体相比,聚离子液体(PIL)具有丰富的碱性基团(如胺、亚胺、三嗪、咪唑等)、大比表面积、丰富的孔隙度以及刚性骨架等优势<sup>[51]</sup>。将金属催化剂与聚离子液体结合形成M@PIL复合催化剂日益成

为研究热点, M@PIL中外层的PIL能够基于IL与CO<sub>2</sub>的强相互作用而成为CO<sub>2</sub>的输送通道。而内层的PIL诱导产生界面电场成为催化活性位点。Li等人<sup>[52]</sup>通过将铜纳米颗粒与含有特定官能团的离子液体单体进行原位聚合,制备出了具有核壳结构的Cu@PIL复合催化剂,系统地研究了不同阴离子(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)对CO<sub>2</sub>RR活性的影响,发现含F<sup>-</sup>的Cu@PIL具有最优的制备C<sub>2+</sub>产物的活性,表现出58%的C<sub>2+</sub>产物法拉第效率以及233 mA cm<sup>-2</sup>的电流密度。Duan等人<sup>[53]</sup>将带有咪唑-吡啶-咪唑结构阳离子和氯阴离子的离子液体单体与铜纳米颗粒进行原位聚合,并浸渍CuCl,制备出基于PIL的Cu<sup>0</sup>-Cu<sup>I</sup>串联催化剂(Cu<sup>0</sup>@PIL@Cu<sup>I</sup>-5),该催化剂具有分层结构,其中Cu纳米颗粒被PIL层包裹,PIL层中分散着Cu和Cu<sup>I</sup>物种,这种结构提供了大量的Cu<sup>0</sup>-PIL-Cu<sup>I</sup>界面,表现出76.1%的C<sub>2+</sub>产物法拉第效率和304.2 mA cm<sup>-2</sup>的电流密度。研究表明,Cu<sup>0</sup>-PIL界面消耗大部分电子和CO<sub>2</sub>,产生了适量的C<sub>2+</sub>产物并释放大量的CO。这些CO在PIL层中扩散并积累,增加了局部\*CO浓度,从而在外层PIL-Cu<sup>I</sup>界面促进了C-C耦合,提高了C<sub>2+</sub>产物的总体选择性。除了与铜纳米颗粒结合,多孔PIL也可以通过浸渍法与Sn-Ag双金属合金复合,

并表现出95.5%的HCOOH法拉第效率和 $214.9 \text{ mA cm}^{-2}$ 的电流密度, 实验研究发现四价Sn(IV)物种是CO<sub>2</sub>转化为HCOOH的活性位点, 而Ag物种通过增加费米能级附近的电子密度显著提高了催化剂的活性, 通过调节Sn/Ag摩尔比和IL单体的结构, 可以优化催化剂的性能<sup>[54]</sup>.

### 3 总结与展望

本文综述了离子液体在电催化还原CO<sub>2</sub>领域的最新研究进展, 分别从离子液体作为电解质及催化剂活性组分两个方面对离子液体的影响规律和作用机制进行了系统性分析. 离子液体作为电解质能够与CO<sub>2</sub>分子形成复合物, 降低CO<sub>2</sub>的活化能垒, 从而降低反应过电位, 提高产物选择性. 通过设计和优化, 离子液体已经能够调控C<sub>2+</sub>产物的生成, 这对于制备更高附加值的化学品具有重要意义. 此外, 离子液体不仅作为电解质发挥作用, 还能够作为催化剂的活性组分. 通过离子液体的表面修饰, 有效地调控了催化剂的活性位点性质, 从而提高CO<sub>2</sub>RR的活性和选择性. 此外, 聚离子液体复合催化剂的开发为制备新型高效催化剂提供了新的途径, 这些催化剂在稳定性和催化性能上展现出优异的表现. 虽然离子液体在CO<sub>2</sub>RR中的应用已经展示出了巨大潜力, 但在进一步提高反应效率以及大规模工业化应用方面仍存在许多挑战, 未来应关注的研究内容如下:

(1) 开发更高灵敏度、快速采集、时间分辨的原位技术, 如原位红外光谱、原位XAS、原位质谱、原

位拉曼光谱等, 从而在原子水平上识别真正的活性位点并监测关键的中间体. 同时, 开发更先进的模拟计算方法, 模拟在实际反应环境中的CO<sub>2</sub>RR过程, 从而认识在真实反应条件下离子液体结构对CO<sub>2</sub>RR活性的影响规律. 将原位表征与模拟计算结合, 将更加准确地揭示离子液体对CO<sub>2</sub>RR反应过程中活性物种生成、转化途径以及产物选择性等方面的影响, 为进一步优化离子液体设计提供理论指导.

(2) 开展功能离子液体催化剂设计研究. 通过合理设计离子液体结构, 例如调节阴阳离子的种类、配比和空间排布, 可实现对CO<sub>2</sub>RR反应过程中的关键中间体生成和转化途径的精准调控. 通过功能化改性离子液体的方法, 如引入功能性基团或调控离子液体的极性、溶解度等性质, 可以增强离子液体与CO<sub>2</sub>RR反应物质的相互作用, 提高催化效率和产物选择性.

(3) 设计和构建规模化的离子液体CO<sub>2</sub>RR反应系统, 包括反应器结构、电极配置、离子液体循环和回收系统等, 充分考虑反应规模、能源效率、安全性和操作可行性等方面, 以实现大规模生产和应用.

(4) 电催化共还原CO<sub>2</sub>与气体小分子的反应体系已有很多报道, 如电催化共还原CO<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>还原制备尿素, 但相关研究皆采用水溶液体系电解质, 水溶液体系极低的CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>溶解度, 严重限制了反应速率和选择性. 未来可设计具有高CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>吸收容量的离子液体电解质, 提高电催化共还原CO<sub>2</sub>与气体小分子的反应活性.

### 参考文献

- 1 Zhang L, Feng J, Liu S, et al. Atomically dispersed Ni-Cu catalysts for pH-universal CO<sub>2</sub> electroreduction. *Adv Mater*, 2023, 35: e2209590
- 2 Zhou X, Shan J, Chen L, et al. Stabilizing Cu<sup>2+</sup> ions by solid solutions to promote CO<sub>2</sub> electroreduction to methane. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 2079-2084
- 3 Wang H, Wen N, Wang Y, et al. Boosting electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate over oxygen vacancy stabilized copper-tin dual single atoms catalysts. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2303473
- 4 Yang R, Duan J, Dong P, et al. *In situ* halogen-ion leaching regulates multiple sites on tandem catalysts for efficient CO<sub>2</sub> electroreduction to C<sub>2+</sub> products. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202116706
- 5 Xu L, Ma X, Wu L, et al. *In situ* periodic regeneration of catalyst during CO<sub>2</sub> electroreduction to C<sub>2+</sub> products. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202210375
- 6 Feng J, Wu L, Liu S, et al. Improving CO<sub>2</sub>-to-C<sub>2+</sub> product electroreduction efficiency via atomic lanthanide dopant-induced tensile-strained Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> catalysts. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 9857-9866
- 7 Yang Z, Chen J, Qiu L, et al. Molecular engineering of metal complexes for electrocatalytic carbon dioxide reduction: From adjustment of intrinsic activity to molecular immobilization. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202205301
- 8 Lee T, Lee Y, Eo J, et al. Acidic CO<sub>2</sub> electroreduction for high CO<sub>2</sub> utilization: Catalysts, electrodes, and electrolyzers. *Nanoscale*, 2024, 16: 2235-2249
- 9 Xiang K, Shen F, Fu Y, et al. Boosting CO<sub>2</sub> electroreduction towards C<sub>2+</sub> products via CO\* intermediate manipulation on copper-based catalysts. *Environ Sci-Nano*, 2022, 9: 911-953



- 10 Tan X, Sun X, Han B. Ionic liquid-based electrolytes for CO<sub>2</sub> electroreduction and CO<sub>2</sub> electroorganic transformation. *Natl Sci Rev*, 2022, 9: nwab022
- 11 Zeng S, Zhang X, Bai L, et al. Ionic-liquid-based CO<sub>2</sub> capture systems: Structure, interaction and process. *Chem Rev*, 2017, 117: 9625–9673
- 12 Jiang C, Feng J, Zeng S, et al. Research status and trend of electrolytes in the CO<sub>2</sub> electrochemical reduction. *Chin Sci Bull*, 2020, 66: 716–727
- 13 Yang B, Liu K, Li H J W, et al. Accelerating CO<sub>2</sub> electroreduction to multicarbon products via synergistic electric–thermal field on copper nanoneedles. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 3039–3049
- 14 Zi X, Zhou Y, Zhu L, et al. Breaking K<sup>+</sup> concentration limit on Cu nanoneedles for acidic electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to multi-carbon products. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202309351
- 15 Zhang L, Feng J, Wu L, et al. Oxophilicity-controlled CO<sub>2</sub> electroreduction to C<sub>2+</sub> alcohols over lewis acid metal-doped Cu<sup>δ+</sup> catalysts. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 21945–21954
- 16 Qin H G, Li F Z, Du Y F, et al. Quantitative understanding of cation effects on the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> and H<sup>+</sup> in acidic solution. *ACS Catal*, 2022, 13: 916–926
- 17 Feng J, Zeng S, Jiang C, et al. Boosting CO<sub>2</sub> electroreduction by iodine-treated porous nitrogen-doped carbon. *Chem Eng Sci-X*, 2020, 8: 100084
- 18 Rosen B A, Salehi-Khojin A, Thorson M R, et al. Ionic liquid–mediated selective conversion of CO<sub>2</sub> to CO at low overpotentials. *Science*, 2011, 334: 643–644
- 19 Kang J, He S, Zhou W, et al. Single-pass transformation of syngas into ethanol with high selectivity by triple tandem catalysis. *Nat Commun*, 2020, 11: 827
- 20 Zhai P, Li Y, Wang M, et al. Development of direct conversion of syngas to unsaturated hydrocarbons based on Fischer-Tropsch route. *Chem*, 2021, 7: 3027–3051
- 21 Fortunati A, Risplendi F, Re Fiorentin M, et al. Understanding the role of imidazolium-based ionic liquids in the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction reaction. *Commun Chem*, 2023, 6: 84
- 22 Ratschmeier B, Braunschweig B. Cations of ionic liquid electrolytes can act as a promoter for CO<sub>2</sub> electrocatalysis through reactive intermediates and electrostatic stabilization. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 16498–16507
- 23 Ratschmeier B, Paulsen C, Stallberg K, et al. Cu/Au(111) surfaces and AuCu intermetallics for electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> in ionic liquid electrolytes. *ACS Catal*, 2024, 14: 1773–1784
- 24 Noh S, Cho Y J, Zhang G, et al. Insight into the role of entropy in promoting electrochemical CO<sub>2</sub> reduction by imidazolium cations. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 27657–27663
- 25 Wang H, Yang D, Yang J, et al. Efficient electroreduction of CO<sub>2</sub> to CO on porous ZnO nanosheets with hydroxyl groups in ionic liquid-based electrolytes. *ChemCatChem*, 2021, 13: 2570–2576
- 26 Hu Y, Feng J, Zhang X, et al. Efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CO in ionic liquids. *ChemistrySelect*, 2021, 6: 9873–9879
- 27 Han Y, An S, Zhan X, et al. Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO with almost 100% Faradaic efficiency using oxygen-vacancy enriched two-dimensional MgO. *CCS Chem*, 2024, 6: 1477–1486
- 28 Feng J, Gao H, Zheng L, et al. A Mn-N<sub>3</sub> single-atom catalyst embedded in graphitic carbon nitride for efficient CO<sub>2</sub> electroreduction. *Nat Commun*, 2020, 11: 4341
- 29 Yuan L, Zhang L, Feng J, et al. Upscaling studies for efficiently electric-driven CO<sub>2</sub> reduction to CO in ionic liquid-based electrolytes. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138378
- 30 Yang J, Kang X, Jiao J, et al. Ternary ionic-liquid-based electrolyte enables efficient electro-reduction of CO<sub>2</sub> over bulk metal electrodes. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 11512–11517
- 31 Feng J, Zeng S, Liu H, et al. Insights into carbon dioxide electroreduction in ionic liquids: Carbon dioxide activation and selectivity tailored by ionic microhabitat. *ChemSusChem*, 2018, 11: 3191–3197
- 32 Peng K, Zeng S, Li G, et al. Molecular-level insight on CO<sub>2</sub> electroreduction to formate facilitated by triazole ionic liquid interfacial microhabitat. *AIChE J*, 2023, 70: e18293
- 33 Vichou E, Solé-Daura A, Mellot-Draznieks C, et al. Electrocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to formate at low overpotential by electrolyte engineering in model molecular catalysis. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202201566
- 34 Guo W, Liu S, Tan X, et al. Highly efficient CO<sub>2</sub> electroreduction to methanol through atomically dispersed Sn coupled with defective CuO catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 21979–21987
- 35 Li P, Bi J, Liu J, et al. *In situ* dual doping for constructing efficient CO<sub>2</sub>-to-methanol electrocatalysts. *Nat Commun*, 2022, 13: 1965
- 36 Yan T, Chen X, Kumari L, et al. Multiscale CO<sub>2</sub> electrocatalysis to C<sub>2+</sub> products: Reaction mechanisms, catalyst design, and device fabrication. *Chem Rev*, 2023, 123: 10530–10583
- 37 Sun B, Dai M, Cai S, et al. Challenges and strategies towards copper-based catalysts for enhanced electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to multi-carbon products. *Fuel*, 2023, 332: 126114

- 38 Zarandi R F, Rezaei B, Ghaziaskar H S, et al. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to ethanol using copper nanofoam electrode and 1-butyl-3-methylimidazolium bromide as the homogeneous co-catalyst. *J Environ Chem Eng*, 2019, 7: 103141
- 39 Ummireddi A K, Sharma S K, Pala R G S. Ammonium ionic liquid cation promotes electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to ethylene over formate while inhibiting the hydrogen evolution on a copper electrode. *Catal Sci Technol*, 2022, 12: 519–529
- 40 Angamuthu R, Byers P, Lutz M, et al. Electrocatalytic CO<sub>2</sub> conversion to oxalate by a copper complex. *Science*, 2010, 327: 313–315
- 41 Cheng Y, Hou P, Pan H, et al. Selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to oxalate by lead tin oxides with low overpotential. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 272: 118954
- 42 Yang Y, Gao H, Feng J, et al. Aromatic ester-functionalized ionic liquid for highly efficient CO<sub>2</sub> electrochemical reduction to oxalic acid. *ChemSusChem*, 2020, 13: 4900–4905
- 43 Jiang C, Zeng S, Ma X, et al. Aprotic phosphonium-based ionic liquid as electrolyte for high CO<sub>2</sub> electroreduction to oxalate. *AIChE J*, 2022, 69: e17859
- 44 Li G, Jiang C, Zeng S, et al. Novel theoretical insight on CO<sub>2</sub> electroreduction mechanism induced by aromatic ester-functionalized ionic liquids: A bulk-phase reaction pathway. *J Mol Liquids*, 2023, 375: 121392
- 45 Sun J, Liu Z, Zhou H, et al. Ionic liquids modulating local microenvironment of Ni–Fe binary single atom catalyst for efficient electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *Small*, 2024, 20: 2308522
- 46 Sha Y, Zhang J, Cheng X, et al. Anchoring ionic liquid in copper electrocatalyst for improving CO<sub>2</sub> conversion to ethylene. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202200039
- 47 Tan Z, Zhang J, Yang Y, et al. Alkaline ionic liquid microphase promotes deep reduction of CO<sub>2</sub> on copper. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 21983–21990
- 48 Vichou E, Perazio A, Adjez Y, et al. Tuning selectivity of acidic carbon dioxide electrolysis via surface modification. *Chem Mater*, 2023, 35: 7060–7068
- 49 Zhang G, Straub S, Shen L, et al. Probing CO<sub>2</sub> reduction pathways for copper catalysis using an ionic liquid as a chemical trapping agent. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 18095–18102
- 50 Esmaeilrad M, Jiang Z, Harzandi A M, et al. Imidazolium-functionalized Mo<sub>3</sub>P nanoparticles with an ionomer coating for electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to propane. *Nat Energy*, 2023, 8: 891–900
- 51 Zhang S Y, Zhuang Q, Zhang M, et al. Poly(ionic liquid) composites. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 1726–1755
- 52 Li X Q, Duan G Y, Chen J W, et al. Regulating electrochemical CO<sub>2</sub>RR selectivity at industrial current densities by structuring copper@poly(ionic liquid) interface. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 297: 120471
- 53 Duan G, Li X, Ding G, et al. Highly efficient electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to C<sub>2+</sub> products on a poly(ionic liquid)-based Cu<sup>0</sup>–Cu<sup>I</sup> tandem catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 134: e202110657
- 54 Duan X, Duan G, Wang Y, et al. Sn–Ag synergistic effect enhances high-rate electrocatalytic CO<sub>2</sub>-to-formate conversion on porous poly(ionic liquid) support. *Small*, 2023, 19: 2207219

## 补充材料

表S1 离子液体作为电解质及催化剂活性组分在CO<sub>2</sub>RR中的研究进展

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “离子液体强化电催化还原CO<sub>2</sub>研究进展及发展趋势”

## Research progress and development trends in ionic liquid-enhanced electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>

Jiaqi Feng<sup>1</sup>, Yanlin Wang<sup>1</sup>, Qizhou Xue<sup>1</sup> & Xiangping Zhang<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;

<sup>2</sup> Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

\* Corresponding author, E-mail: [xpzhang@ipe.ac.cn](mailto:xpzhang@ipe.ac.cn)

With the intensification of global climate change and energy crises, finding sustainable and efficient methods to reduce carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions has become a critical challenge. Among various strategies, the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>RR) has emerged as a promising approach due to its potential to convert CO<sub>2</sub> into valuable chemicals and fuels using renewable electricity. This process not only aids in mitigating CO<sub>2</sub> emissions but also contributes to closing the carbon cycle, thus supporting the transition to a low-carbon economy. One of the key challenges in CO<sub>2</sub>RR is the development of effective catalysts and electrolytes that can enhance the reaction efficiency and selectivity. Ionic liquids (ILs) have attracted considerable attention due to their advantageous characteristics, such as high CO<sub>2</sub> solubility, excellent ionic conductivity, wide electrochemical windows, and tunable chemical structures, making them highly suitable for CO<sub>2</sub>RR applications.

Recent research has demonstrated that ILs can serve both as electrolytes and components of the catalytic system. As electrolytes, ILs are capable of dissolving substantial amounts of CO<sub>2</sub>, which facilitates its availability at the catalytic sites, thereby enhancing the overall reaction rate. Furthermore, the high ionic conductivity of ILs ensures efficient charge transfer during the electrochemical process, while their wide electrochemical window allows for the application of higher potentials without decomposition, enabling the exploration of more efficient catalytic reactions. As components of the catalytic system, ILs interact with CO<sub>2</sub> and the catalyst surface, modifying the local environment and influencing the reaction pathways. For instance, ILs can stabilize intermediate species, reduce the activation energy for CO<sub>2</sub> reduction, and improve the selectivity towards desired products such as CO, CH<sub>4</sub>, and C<sub>2+</sub> compounds. This dual functionality of ILs has been a focus of intensive research, leading to significant advancements in understanding the underlying mechanisms and optimizing the reaction conditions.

This review summarizes the latest research progress on the application of ILs in the field of CO<sub>2</sub>RR, focusing on their dual roles as electrolytes and catalyst active components. First, when ILs are used as electrolytes, they can be employed alone or mixed with organic solvents or water to form mixed electrolytes. IL electrolytes are particularly effective in promoting the production of C<sub>1</sub> products, such as CO and HCOOH. They achieve this by not only activating CO<sub>2</sub> molecules to promote reduction reactions but also by altering the electrochemical double layer structure, increasing CO<sub>2</sub> adsorption, and improving electrode wettability, which in turn enhances product selectivity and current density. For improving the selectivity of C<sub>2</sub> products, such as C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, IL electrolytes also play a crucial role. By selecting the appropriate type of IL and its compounding ratio, it is possible to finely control the reaction path, thereby increasing the yield and selectivity of the target product. Second, ILs, as active components of catalysts, can be integrated with catalysts through surface modification or can form polymeric ILs that combine with catalysts to create composite structures. These structures provide adsorption active sites for intermediates generated during the catalytic process, enrich CO<sub>2</sub> molecules, lower the reduction overpotential, and promote carbon-carbon coupling. Key findings from recent studies are highlighted, including the effects of ILs on the generation and stabilization of reactive species, the modification of reaction pathways, and the enhancement of product selectivity. Despite significant progress, challenges remain in improving reaction efficiency and achieving large-scale industrial application. Based on the current state of research on ILs, several research trends for IL-enhanced CO<sub>2</sub>RR have been proposed, highlighting future directions for the field.

**ionic liquids, electrocatalysis, carbon dioxide, reaction mechanism**

doi: [10.1360/TB-2024-0606](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0606)