

# La réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone

## Une solution d'avenir pour la chimie durable ?

Alain Deronzier et Sylvie Chardon-Noblat

**Résumé** Cet article présente un aperçu des possibilités qu'offre la réduction électrocatalytique pour convertir le dioxyde de carbone en matière première carbonée. En premier lieu sont brièvement rappelés les principes fondamentaux de l'électrocatalyse moléculaire appliquée à cette réaction, ainsi que l'intérêt industriel que présentent les principaux produits issus de la réduction du CO<sub>2</sub>. Sont ensuite présentés les exemples les plus significatifs des systèmes moléculaires fonctionnant soit en phases homogènes, soit immobilisés sur la surface de cathodes (phase hétérogène). Quelques indications concernant les perspectives de ces procédés catalytiques sont exposées, en particulier leurs applications à la mise en œuvre de dispositifs.

**Mots-clés** **Électrocatalyse, dioxyde de carbone, CO<sub>2</sub>, recyclage, catalyseurs moléculaires, catalyse homogène, catalyse hétérogène, matériaux d'électrodes.**

**Abstract** **Electrocatalytic reduction of carbon dioxide: a future solution for sustainable chemistry?**

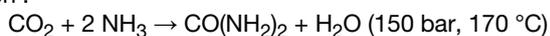
This article provides an overview of possibilities to convert electrocatalytically carbon dioxide into valuable organic compounds. In a first part, the fundamentals of molecular electrocatalysis followed by the industrial interest of compounds issued from the CO<sub>2</sub> reduction are recalled. In a second part, the most significant examples of molecular systems operating either in homogeneous phases or immobilized on cathode surfaces are presented. Some indications on the outlook of these catalytic processes are presented, in particular their applications to the development of devices.

**Keywords** **Electrocatalysis, carbon dioxide, CO<sub>2</sub>, recycling, molecular catalysts, homogenous catalysis, heterogenous catalysis, electrode materials.**

La conversion chimique du dioxyde de carbone en matières premières carbonées et/ou en combustibles constitue un enjeu très important pour notre société. En effet, un tel procédé permettrait de recycler le CO<sub>2</sub> en en faisant une source abondante et peu coûteuse de carbone. Ceci contribuerait à apporter des solutions au problème du changement climatique dû aux gaz à effet de serre, dont le principal est le CO<sub>2</sub> anthropique issu des rejets de l'activité humaine dans l'atmosphère, et réduirait aussi notre dépendance aux ressources fossiles dont l'épuisement est inéluctable.

La principale difficulté de cette approche, une fois résolu le problème initial du captage et du stockage du CO<sub>2</sub>, réside dans la très grande inertie chimique de cette molécule. Le CO<sub>2</sub> constitue la forme la plus oxydée du carbone et la rupture de ses liaisons demande un apport d'énergie très important (724 kJ/mole). L'utilisation du CO<sub>2</sub> comme réactif chimique nécessite donc l'action de catalyseurs très efficaces, en particulier pour sa réduction, et/ou des agents nucléophiles forts. Actuellement, la production industrielle de composés organiques à partir du CO<sub>2</sub> est très modeste ; elle représente moins de 0,5 % de son émission atmosphérique [1]. Les deux procédés industriels les plus largement utilisés sont :

- la production d'urée (157 millions de tonnes (Mt) en 2010),



- et la production de polycarbonates (0,605 Mt en 2010), selon le procédé Asahi Kasei.

En ce qui concerne les procédés impliquant la réduction de la molécule de CO<sub>2</sub> ou son hydrogénation, ils restent à l'heure actuelle des procédés industriels mineurs (par exemple la production de méthanol par cette voie est de l'ordre de 4 000 de tonnes par an), en raison du prix élevé du dihydrogène et de la nécessité d'utiliser des catalyseurs métalliques souvent à base de métaux nobles ou rares. Cependant, cette situation pourrait fondamentalement changer à plus ou moins long terme si les deux conditions suivantes étaient remplies :

- une production mondiale d'électricité issue d'une manière prépondérante d'énergies renouvelables ou non carbonées, et plus particulièrement d'énergie solaire ;
- un développement de procédés électrocatalytiques utilisant des catalyseurs moléculaires, plus spécialement de type complexes de métaux de transition abondants pour la réduction des protons en gaz hydrogène et pour la réduction du CO<sub>2</sub> en composés organiques. Ce dernier point fait l'objet de cette brève revue sur la situation actuelle de cette thématique.

### Principes fondamentaux de la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>

La réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> peut conduire à un grand nombre de réactions dont les principales sont rassemblées dans le *tableau*.

Tableau - Les principales réactions qui font suite à la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> avec leurs potentiels standards de réaction E<sup>0</sup>/V vs ENH en solution aqueuse (pH 7).

\*en milieu strictement aprotique.

|   | E <sup>0</sup> /V |
|---|-------------------|
| $\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$                      | - 1,90 V*         |
| $\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$            | - 0,53 V          |
| $\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$                              | - 0,61 V          |
| $\text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$          | - 0,48 V          |
| $\text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ | - 0,38 V          |
| $\text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$        | - 0,24 V          |
| $2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$   | - 0,65 V          |

En solution aqueuse, les transferts d'électrons sont couplés à des transferts de protons qui abaissent considérablement l'énergie nécessaire (plus de 1,10 V) par rapport à la réduction monoélectronique du CO<sub>2</sub> en milieu strictement aprotique conduisant à l'ion oxalate par couplage radicalaire (cf. *tableau*). Par ailleurs, en milieu protique, la réduction du CO<sub>2</sub> est concurrencée par celle des protons.

La réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> sur électrode métallique massive a suscité l'intérêt des électrochimistes dès le XIX<sup>e</sup> siècle, et depuis, un grand nombre de métaux ont été testés. Il ressort de ces études qu'il est effectivement possible de réduire électrochimiquement le CO<sub>2</sub> sur ces matériaux d'électrodes et que la sélectivité des réactions impliquées dépend largement de la nature de ceux-ci, mais l'intérêt de cette technique est essentiellement limité par deux inconvénients majeurs. D'une part, pour des raisons cinétiques, les réactions nécessitent une surtension (différence de potentiel entre le potentiel thermodynamique de la réaction et le potentiel réel de celle-ci) supérieure à 1 V entraînant une forte consommation énergétique. D'autre part, l'électrode métallique est plus ou moins rapidement désactivée par des phénomènes d'« empoisonnement » nécessitant de fréquentes régénérations de la surface [2]. Afin de contourner ces inconvénients, il a été proposé à partir

du début des années 1980 d'utiliser des catalyseurs moléculaires opérant en phase homogène ou immobilisés sur la surface de la cathode. Les avantages de cet arrangement en surface sont multiples : une concentration locale élevée en catalyseur près de la zone électrochimiquement active, l'utilisation d'une quantité minimale de catalyseur, et surtout, une mise en forme en films minces des catalyseurs adaptée à la réalisation de dispositifs facile à mettre en œuvre (voir le chapitre sur les dispositifs). La plupart des catalyseurs moléculaires proposés sont des complexes de métaux de transition [3]. En effet, lorsqu'ils sont réduits, ils peuvent posséder un site de coordination du métal vacant, capable d'interagir avec la molécule de CO<sub>2</sub> et, suivant un mécanisme de transfert d'électrons dit de sphère interne, activer et faciliter la réduction du CO<sub>2</sub> suivant les réactions multiélectroniques complexes décrites dans le *tableau*.

## Les principaux produits de réduction du CO<sub>2</sub> et leurs applications

Avant de présenter quelques exemples de systèmes électrocatalytiques, rappelons comment sont fabriqués actuellement les principaux produits de réduction du CO<sub>2</sub> et leur intérêt industriel.

Si le monoxyde de carbone (CO) n'est pas très intéressant en tant que tel, c'est un réactif de base de grande importance, utilisé en grande quantité pour la fabrication de composés chimiques essentiels tels que le méthanol (hydrogénation de CO), l'acide acétique (carbonylation de CO), les aldéhydes (hydroformylation d'alcènes comme le propylène par exemple), les polycarbonates, etc. Actuellement, CO est coproduit industriellement avec H<sub>2</sub> par oxydation catalytique à haute température du gaz naturel (vaporéformage), de coupes pétrolières, voire de charbon, la vapeur d'eau (ou l'oxygène) agissant comme agent oxydant. Le mélange de gaz ainsi obtenu contenant également du CO<sub>2</sub> est appelé gaz de synthèse. Le monoxyde de carbone peut être ensuite utilisé pour produire à nouveau H<sub>2</sub> via son oxydation par de la vapeur d'eau par le procédé de déplacement du gaz à l'eau. Il faut souligner que le gaz de synthèse peut également être une source intéressante d'hydrocarbures (procédé Fischer-Tropsch).

L'acide formique (HCOOH) est obtenu industriellement par des procédés de carbonylation du méthanol. Bien qu'il soit largement utilisé dans l'industrie (textiles, produits ménagers, agents de conservation et de désinfection, etc.), HCOOH est considéré industriellement comme d'intérêt mineur. Nonobstant, l'acide formique pourrait dans l'avenir voir son intérêt augmenter d'une façon considérable, grâce par exemple à son utilisation dans la technologie des piles à combustible. En effet, il pourrait servir non seulement de combustible anodique dans ces piles, mais surtout comme vecteur d'hydrogène, car il permettrait son stockage efficace et sécurisé (53 g/L de H<sub>2</sub> à température et pression ordinaire, soit environ deux fois la capacité du dihydrogène à 350 bar).

Le formaldéhyde quant à lui est produit industriellement par l'oxydation catalytique du méthanol en présence d'oxygène. En dehors de son utilisation bien connue comme agent désinfectant et conservateur, il est très utilisé dans l'industrie chimique, en particulier comme matière première pour produire différents polymères.

Enfin, outre leur intérêt comme réactifs de base de l'industrie chimique, le méthanol et le méthane constituent d'excellents carburants utilisables dans différentes technologies de production d'énergie.

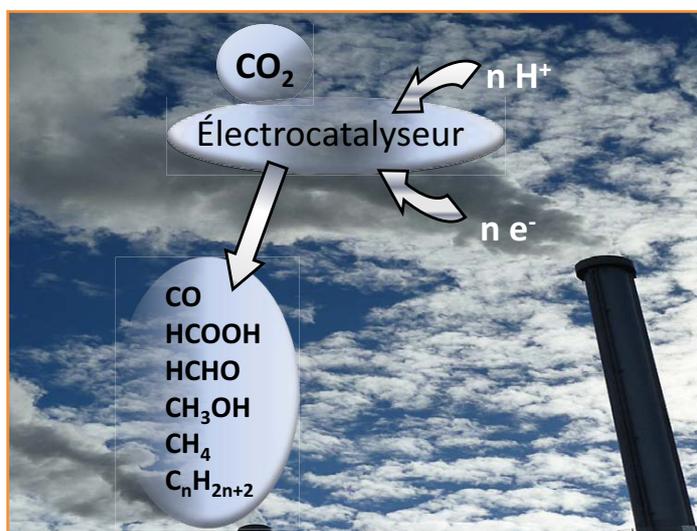


Figure 1 - La réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>.

## Exemples de systèmes électrocatalytiques en phase homogène

### Catalyse par des complexes de métaux de transition

De nombreux complexes de différents métaux ont été testés pour cette réduction électrocatalytique. On peut les regrouper essentiellement en trois groupes suivant trois types de ligands : les macrocycles azotés (porphyrines, cyclams...), les polypyridines (figure 2), et les phosphines.

La quasi-totalité de ces catalyseurs permet de réduire sélectivement le CO<sub>2</sub> suivant un processus biélectronique qui, pour la plupart d'entre eux, conduit au monoxyde de carbone. L'acide formique ou l'ion formiate sont plus rarement obtenus. La réduction du CO<sub>2</sub> en CO est très souvent accompagnée de la formation de H<sub>2</sub>. Si le rapport CO/H<sub>2</sub> pouvait être soigneusement contrôlé et ajusté, cela pourrait être alors un moyen intéressant de produire électrochimiquement du gaz de synthèse [4]. Enfin, peu de ces catalyseurs fonctionnent correctement en solvant purement aqueux, condition souhaitable à leur application à des développements industriels.

### Électroréduction en CO

L'un des tous premiers exemples significatifs impliquait comme catalyseurs des macrocycles tétraazotés de nickel et cobalt [5]. Dans un électrolyte hydro-organique (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN : 2/1), si la catalyse est efficace d'un point de vue électrochimique – rendement faradique supérieur à 90 % (rendement faradique  $r_f = \text{nombre d'électrons} \times \text{nombre de moles de produit formé} / \text{nombre de moles d'électron consommé}$ ) –, la sélectivité est modeste, avec un rapport CO/H<sub>2</sub> inférieur à 2 dans la plupart des cas.

Parmi les nombreux complexes métalliques polypyridiniques proposés, ceux qui comportent également des ligands carbonyle sont des catalyseurs très performants. L'exemple emblématique de ce type de complexes est celui des complexes de rhénium. Ces catalyseurs initialement proposés par Jean-Marie Lehn, Raymond Ziessel *et coll.* [6] ont connu un grand succès, aussi en raison de leur très bon fonctionnement comme photocatalyseur de la réduction du CO<sub>2</sub>. En tant qu'électrocatalyseurs, ils produisent généralement sélectivement du CO. Par exemple, avec le complexe [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br] dans un électrolyte H<sub>2</sub>O/DMF : 1/9, CO est obtenu avec un rendement faradique de 98 %, mais la sélectivité diminue lorsque le pourcentage en H<sub>2</sub>O dans l'électrolyte utilisé augmente. Ce système a été repris et étudié en

détail à de très nombreuses reprises, avec l'objectif de déterminer le mécanisme de la catalyse, d'identifier les différents intermédiaires mis en jeu, ainsi que d'améliorer la cinétique et l'efficacité du processus [7].

Un autre exemple particulièrement intéressant concerne un complexe nickel cyclam. Ce système proposé par le groupe de Jean-Pierre Sauvage [8] présente une excellente efficacité et stabilité pour la réduction sélective du CO<sub>2</sub> en CO avec des rendements faradiques atteignant 96 %. En outre, l'avantage de ce système est d'opérer à faible surtension (~ 0,1 V) et de fonctionner parfaitement en solution aqueuse. Malheureusement, ce catalyseur présente l'inconvénient de n'être réellement efficace que lorsqu'il est adsorbé sur une cathode de mercure. Avec ce catalyseur, les autres matériaux d'électrode tels que le carbone ne permettent pas des catalyses très efficaces [9], ce qui rend ce système inadapté à des applications en raison de la mise en œuvre et de la grande toxicité du mercure.

Enfin, il faut signaler que seul un nombre très restreint de catalyseurs décrits repose sur des complexes des métaux de transition les plus abondants dans la croûte terrestre que sont le fer [10] et le manganèse [11] (abondance respective : 5,6 et 0,1 % en poids [12]).

### Électroréduction en HCOOH (ou HCOO<sup>-</sup>)

Peu de systèmes électrocatalytiques permettent la réduction sélective du CO<sub>2</sub> en acide formique (l'obtention de ce dernier étant souvent accompagnée de celle de CO et/ou de H<sub>2</sub>), alors que dans les systèmes photosynthétiques naturels, l'enzyme formiate déshydrogénase réalise sélectivement cette transformation à un potentiel proche de celui de la thermodynamique avec une cinétique élevée (voir l'article de Marc Fontecave *et coll.* p. 95). Il faut noter que les catalyseurs décrits sont essentiellement à base de métaux nobles et ne fonctionnent qu'en milieu hydro-organique. Il ressort de ces études qu'il est nécessaire de former lors d'une première étape le complexe hydrure correspondant par un mécanisme de réduction biélectronique associé à la capture d'un proton (H<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup> → H<sup>-</sup>). Cette étape est suivie de l'insertion du CO<sub>2</sub> dans la liaison métal-hydrure pour former un complexe formato qui conduit à la libération de l'acide formique. Pour ces systèmes, une source de protons est indispensable, ce qui explique qu'ils fonctionnent essentiellement en solvants hydro-organiques. Dans ces conditions, l'eau agit comme un acide faible et évite la réactivité concurrente de l'hydrure vis-à-vis des protons pour libérer du dihydrogène. Ainsi l'acide formique a pu être obtenu avec un rendement faradique supérieur à 80 % en utilisant comme catalyseurs des complexes polypyridiniques de rhodium ou d'iridium en milieu CH<sub>3</sub>CN aqueux à des surtensions de l'ordre de 0,6 V [13].

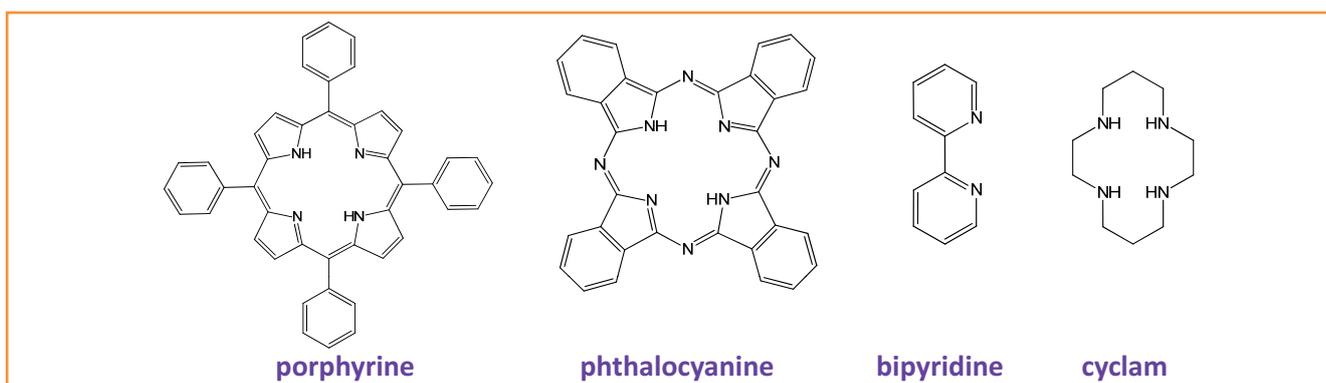


Figure 2 - Exemples de ligands utilisés par la réduction électrocatalytique en phase homogène.

## Catalyse par des composés organiques

Le seul véritable exemple de ce type de catalyseurs rapporté dans la littérature est relatif au cation pyridinium [14]. Ce cation organique a l'avantage de catalyser l'électroréduction du CO<sub>2</sub> dans un électrolyte purement aqueux (pH 5) en méthanol. Le rendement faradique de la réaction n'est pas quantitatif (30 % maximum), ce qui est néanmoins remarquable, et de plus, la surtension nécessaire est faible (~ 0,2 V). Cependant, cette catalyse nécessite l'utilisation de matériaux d'électrodes particuliers tels que du platine ou du palladium hydrogéné. Bien que le mécanisme suggéré comportant six étapes monoélectroniques soit par nature radicalaire et opère en solution, l'interaction des radicaux avec ces surfaces d'électrodes spécifiques doit jouer un rôle important.

## Exemples de systèmes électro-catalytiques en phase hétérogène

La plupart des catalyseurs proposés en phases homogènes ont aussi été testés après immobilisation sous forme de films recouvrant la cathode. Différentes techniques ont été utilisées pour réaliser ces matériaux moléculaires d'électrodes : simple dépôt, électrodépôt, incorporation dans des matrices polymères, etc. [15]. Cependant, si un certain nombre d'entre eux fonctionnent en milieux aqueux, peu présentent une stabilité et une sélectivité satisfaisantes en dehors de quelques porphyrines et phtalocyanines de cobalt [16]. Deux autres types de matériaux sont particulièrement intéressants : les polymères à liaisons métal-métal (ruthénium ou osmium) et les polyvinyles terpyridine métalliques. Le premier type de matériaux moléculaires électrocatalyse sélectivement la réduction du CO<sub>2</sub> soit en CO, soit en HCOOH en électrolytes entièrement aqueux. Cette sélectivité peut être ajustée *via* la substitution des ligands bipyridyle du polymère (figure 3).

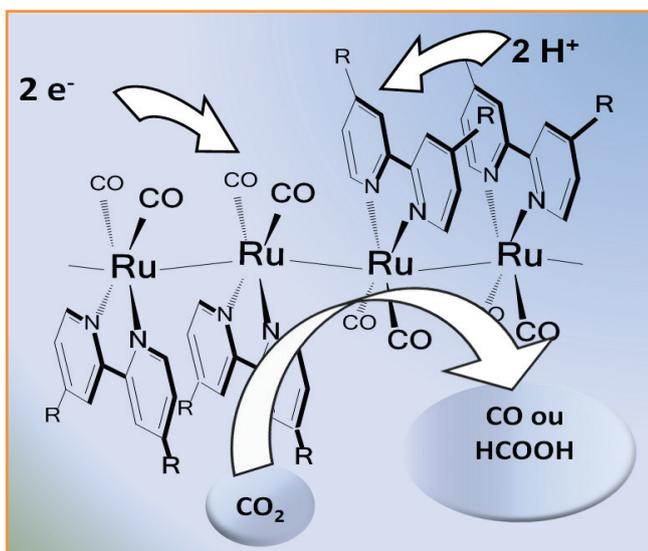


Figure 3 - Polymère à liaisons métal-métal pour l'électrocatalyse de la réduction sélective du CO<sub>2</sub>.

Ainsi, lorsque par exemple les groupes substituants R sont des groupes accepteurs d'électrons (ex. ester), HCOOH est obtenu avec un rendement faradique supérieur à 90 % en milieu basique. Ce groupe attracteur d'électrons appauvrit la densité électronique sur le métal, modifiant ainsi le

mode de coordination du CO<sub>2</sub> sur celui-ci. Des catalyseurs similaires, mais moins sensibles à l'oxygène de l'air, ont été élaborés en immobilisant préalablement les complexes pré-catalyseurs des systèmes polymétalliques dans des films de polypyrrole. Pour ces derniers, HCOOH est produit avec des rendements faradiques d'environ 99 % à pH 5 avec une surtension de 0,10 V [17]. En ce qui concerne le deuxième type de matériaux polyvinyle terpyridine, et plus spécifiquement ceux de chrome, ils présentent des performances remarquables puisqu'ils permettent en milieu aqueux la réduction du CO<sub>2</sub> en HCHO suivant une réaction à quatre électrons et quatre protons (voir *tableau p. 85*), avec un rendement faradique de 87 % et une surtension de 0,40 V [18]. Cependant, cette réactivité équivalente à celle de la photosynthèse naturelle n'a jamais été confirmée.

## Vers des dispositifs

L'une des principales difficultés de mise en œuvre de dispositifs efficaces pour ce type d'électrocatalyse provient de la faible solubilité du CO<sub>2</sub> en milieu aqueux (0,033 M). Cette difficulté peut être contournée en opérant à basse température, mais surtout en utilisant des électrodes volumiques poreuses dans lesquelles le CO<sub>2</sub> est introduit sous forme gazeuse directement dans la couche électrocatalytique (voir l'article de David Pasquier p. 89). Ces électrodes sont ensuite intégrées dans des cellules électrochimiques ou photoélectrochimiques ayant une configuration proche de celle des piles à combustible [19]. Pour des cellules photoélectrochimiques, la cathode est une photocathode. Dans ce cas, la couche électrocatalytiquement active est déposée sur un semi-conducteur de type p photosensibilisé par un colorant fonctionnant à la lumière visible, ou mieux, par un semi-conducteur lui-même photosensible à ces longueurs d'ondes. Cette approche vient d'être validée par des chercheurs de Toyota Central Research and Development Laboratories Inc. [20]. Shunsuke Sato *et coll.* ont décrit pour la première fois une cellule photoélectrochimique tandem complète dans laquelle une photocathode réduisant le CO<sub>2</sub> en HCOOH est couplée à une photoanode oxydant l'eau en O<sub>2</sub>. L'ensemble du dispositif fonctionne sans apport d'énergie électrique extérieure, avec toutefois une conversion de l'énergie solaire modeste (0,04 %), mimant ainsi le fonctionnement de l'appareil photosynthétique naturel (schéma dit en Z). La photocathode est constituée d'un semi-conducteur à base de p-InP recouvert par un film de polymère de ruthénium à liaisons métal-métal décrit dans le chapitre précédent.

## Conclusion et perspectives

Si un certain nombre de systèmes moléculaires capables d'électrocatalyser efficacement et sélectivement la réduction du CO<sub>2</sub> en CO ou HCOOH, voire en HCHO, sont maintenant bien identifiés, il n'en est pas de même pour des systèmes permettant sa réduction au-delà de quatre électrons. C'est certainement le défi le plus important à relever pour l'avenir. Il est peu probable qu'un seul catalyseur moléculaire soit capable d'effectuer cette transformation complexe ; il sera certainement nécessaire d'envisager la combinaison de plusieurs catalyseurs, en particulier en milieu hétérogène, pour atteindre cet objectif. Enfin, il serait intéressant d'explorer la possibilité de coupler la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> en CO avec des réactifs chimiques, afin de réaliser *in situ* des réactions telles que l'hydroformylation d'oléfines par exemple.

## Références

- [1] Omae I., Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, p. 1384.
- [2] Hori Y., *Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Metal Electrodes Modern Aspects of Electrochemistry*, C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco (eds), Springer, **2008**, p. 89-189.
- [3] Pour les revues les plus récentes, voir : a) Benson E.E., Kubiak C.P., Sathrum A.J., Smieja J.M., Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO<sub>2</sub>, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, p. 89 ; b) Finn C., Schnittger S., Yellowlees L.J., Love J.B., Molecular approach to the electrochemical reduction of carbon dioxide, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, p. 1392 ; c) Windle C.D., Perutz R.N., Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, p. 2562.
- [4] Delacourt C., Ridway P.L., Kerr J.B., Newman J., Design of an electrochemical cell making syngas (CO + H<sub>2</sub>) from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O reduction at room temperature, *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, *155*, p. B42.
- [5] Fisher B., Eisenberg R., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, p. 7361.
- [6] Hawecker J., Lehn J.-M., Zissel R., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by Re(bipy)(CO)<sub>3</sub>Cl (bipy=2,2'-bipyridine), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, *6*, p. 328.
- [7] Simieja J.M., Kubiak C.P., Re(bipy-tBu)(CO)<sub>3</sub>Cl-improved catalytic activity for reduction of carbon dioxide: IR-spectroelectrochemical and mechanistic studies, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, p. 9283 et réf. citées.
- [8] Beley M., Collin J.-P., Ruppert R., Sauvage J.-P., Nickel(II) cyclam - an extremely selective electrocatalyst for reduction of CO<sub>2</sub> in water, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, p. 1315.
- [9] Froehlich J.D., Kubiak C.P., Homogeneous CO<sub>2</sub> reduction by Ni(cyclam) at a glassy carbon electrode, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, p. 3932.
- [10] Costentin C., Drouot S., Robert M., Savéant J.-M., A local proton source enhances CO<sub>2</sub> electroreduction to CO by a molecular Fe catalyst, *Science*, **2012**, *338*, p. 90 et réf. citées.
- [11] Bourrez M., Molton F., Chardon-Noblat S., Deronzier A., [Mn(bipyridyl)(CO)<sub>3</sub>Br]: an abundant metal carbonyl complex as efficient electrocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 9903.
- [12] www.chemicool.com
- [13] a) Bolinger C.M., Story N., Sullivan B.P., Meyer T.J., Electrocatalytic reduction of carbone dioxide by 2,2'-bipyridine complexes of rhodium and iridium, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, p. 4582 ; b) Kang P., Cheng C., Chen Z., Schauer C.K., Meyer T.J., Brookhart M., Selective electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formate by water-stable iridium dihydride pincer complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 5500.
- [14] a) Seshadri G., Lin C., Bocarsly A.B., A new homogeneous electrocatalyst for the reduction of carbon dioxide to methanol at low overpotential, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *372*, p. 145 ; b) Cole E.B., Lakkaraju P.S., Rampulla D.M., Morris A.J., Abelev E., Bocarsly A.B., Using a one-electron shuttle for the multielectron reduction of CO<sub>2</sub> to methanol: kinetic, mechanism, and structural insights, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 11539.
- [15] Pour une revue récente, voir Inglis J., MacLean B.J., Pryce M.T., Vos J.G., Electrocatalytic pathways towards sustainable fuel production from water and CO<sub>2</sub>, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, p. 2571.
- [16] Isaacs M., Armijo F., Ramirez G., Trollund E., Biaggio S.R., Costamagna J., Aguirre M.J., Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> mediated by poly-M-aminophthalocyanine (M=Co, Ni, Fe): poly-Co-tetraaminophthalocyanine, a selective catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *229*, p. 249.
- [17] Chardon-Noblat S., Deronzier A., Zissel R., Zsoldos D., Electroreduction of CO<sub>2</sub> catalyzed by polymeric [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> films in aqueous media: parameters influencing the reaction selectivity, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, *444*, p. 253 ; Chardon-Noblat S., Collomb-Dunand-Sauthier M.-N., Deronzier A., Orillon M., Zissel R., Zsoldos D., Cathode for reduction of carbon dioxide and method for manufacturing such a cathode, Brevet FR2747694B1, UK 1996, US **1997**.
- [18] Ramos Sende J.A., Arana C.R., Hernández L., Potts K.T., Keshevarz-K M., Abruña H.D., Electrocatalysis of CO<sub>2</sub> reduction in aqueous media at electrodes modified with electropolymerized films of vinylterpyridine complexes of transition metals, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, p. 3339.
- [19] Bensaid S., Centi G., Garrone E., Perathoner S., Saracco, G., Towards artificial leaves for solar hydrogen and fuels from carbon dioxide, *ChemSusChem*, **2012**, *5*, p. 500.
- [20] Sato S., Arai T., Morikawa T., Uemera K., Suzuki T.M., Tanaka H., Kajino T., Selective CO<sub>2</sub> conversion to formate conjugated with H<sub>2</sub>O oxidation utilizing semiconductor/complex hybrid photocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 15240.



A. Deronzier

Alain Deronzier (auteur correspondant) est directeur de recherche émérite CNRS et Sylvie Chardon-Noblat est directrice de recherche CNRS au Département de Chimie, Grenoble\*.



S. Chardon-Noblat

\* Université Joseph Fourier-Grenoble 1/CNRS, Département de Chimie moléculaire (DMC) UMR 5250, Équipe de Chimie Inorganique Redox (CIRe), Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble (ICMG) FR-CNRS-2607, 301 rue de la Chimie, BP 53, F-38041 Grenoble Cedex 09.  
Courriels : alain.deronzier@ujf-grenoble.fr, sylvie.chardon@ujf-grenoble.fr

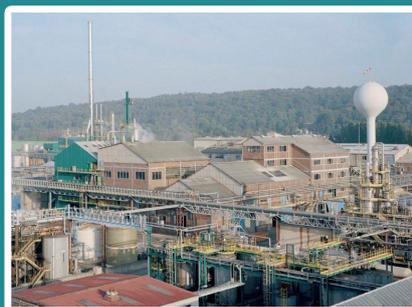
CLARIANT

What is precious to you?

### Clariant Des Spécialités chimiques en Picardie

Des activités orientées vers l'élaboration et la fabrication de spécialités chimiques à forte valeur ajoutée, dont 60% sont exportés : chimie organique et minérale, résines synthétiques et spécialités de chimie fine.

Des domaines d'application les plus variés : agriculture, produits alimentaires, pharmacie, détergence, pétrole, cosmétiques, textile et papier, traitement des eaux.



Usine de Lamotte - 60350 Trosly Breuil  
Tél. : 03 44 85 40 00 - www.clariant.fr