

# La conversion électrochimique du CO<sub>2</sub> en acide formique

David Pasquier

**Résumé** Cet article décrit la réduction électrochimique du dioxyde de carbone sur électrodes métalliques et les différents paramètres affectant la sélectivité envers les principales substances chimiques produites, tels que le milieu réactionnel et les métaux utilisés comme électrodes. Sont particulièrement mis en exergue les métaux et conditions favorisant la production sélective d'acide formique, composé d'intérêt pour le stockage d'énergie électrique sous forme liquide. Les perspectives de développement à une échelle plus grande que celle du laboratoire sont indiquées. Plusieurs conditions doivent être remplies pour assurer la viabilité énergétique et économique à l'échelle d'un procédé. Les voies de recherche pour améliorer l'efficacité de la transformation électrochimique du CO<sub>2</sub> sont évoquées.

**Mots-clés** Acide formique, utilisation du CO<sub>2</sub>, dioxyde de carbone, électro-réduction, procédé électrochimique.

**Abstract** **Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> in formic acid**  
This article introduces the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic electrodes and the different parameters affecting the selectivity towards the main chemicals produced, such as the reaction medium, the metals used as electrodes, with a particular emphasis on metals and conditions favourable to a selective production of formic acid. This compound could be advantageously used as a liquid energy storage. Several conditions must be satisfied to ensure an energetically and economically viable process. The trends in research needs for an improved efficiency for the electrochemical conversion of carbon dioxide are pointed out.

**Keywords** Formic acid, CO<sub>2</sub> utilisation, carbon dioxide, electro-reduction, electrochemical process.

La réduction des émissions de gaz à effet de serre et notamment de CO<sub>2</sub>, en particulier grâce à la réduction de la consommation énergétique, constitue un défi de société majeur. Le développement des technologies de captage et de séquestration du CO<sub>2</sub> (CSC), qui sont des solutions à fort potentiel, bénéficie d'une attention considérable et fait l'objet de nombreux travaux de recherche et projets de démonstration. Cependant et en complément de cette filière CSC, il devient également intéressant de considérer le CO<sub>2</sub> comme une ressource abondante, le potentiel de CO<sub>2</sub> capté étant de l'ordre de 4 milliards de tonnes par an.

Dans ce contexte, la conversion électrochimique du CO<sub>2</sub>, au même titre que d'autres voies de valorisation (hydrogénation catalytique, photochimie, thermochimie) peut être une piste à développer pour créer une valeur ajoutée en convertissant le CO<sub>2</sub> en d'autres produits chimiques comme le méthane, l'éthylène, l'acide formique, le méthanol et plusieurs autres composés. De même, le stockage de l'énergie à partir de CO<sub>2</sub> est un sujet en plein essor.

Cependant, tout procédé d'électrolyse nécessite de mettre en jeu des quantités relativement importantes d'énergie électrique. Cette dernière, dans le cas précis de la conversion électrochimique du CO<sub>2</sub>, se doit d'être décarbonée afin de ne pas grever le bilan carbone du procédé. L'idée consiste donc à utiliser l'électricité produite en excès lors des pics de production (par exemple par les centrales nucléaires) ou bien des énergies renouvelables (éolienne, photovoltaïque, hydraulique, etc.) pour s'en servir comme source d'énergie électrique pour la conversion du CO<sub>2</sub>.

## Convertir le CO<sub>2</sub> en acide formique, pour quoi faire ?

L'acide formique est intéressant à plusieurs titres. Parmi les produits de réduction électrochimique du CO<sub>2</sub>, c'est l'un de ceux qui nécessitent le moins d'apport d'énergie électrique pour leur production.

Outre le marché et l'utilisation connus de l'acide formique, certains auteurs ont également mentionné l'acide formique comme étant un candidat potentiellement intéressant pour le stockage d'énergie ou d'hydrogène sous une forme liquide. De nombreux articles font ainsi état d'idées ou de travaux concernant le recyclage du dioxyde de carbone comme vecteur énergétique, soit sous forme de combustible [1-2], soit comme un vecteur de stockage d'hydrogène sous forme liquide [3-4].

## Principe de l'électro-réduction du CO<sub>2</sub>

L'électro-réduction du dioxyde de carbone est étudiée principalement depuis les années 1970. Son principe repose sur l'utilisation d'énergie sous forme électrique pour activer chimiquement la molécule de dioxyde de carbone.

La *figure 1* illustre les phénomènes intervenant lors de l'électro-réduction du CO<sub>2</sub>. Sous l'effet d'un potentiel électrique (correspondant à une énergie au moins égale à l'enthalpie libre de la réaction), le CO<sub>2</sub>, présent dans un électrolyte (par exemple dissous dans l'eau) va migrer jusqu'à la couche de Nernst au voisinage de la cathode, puis est

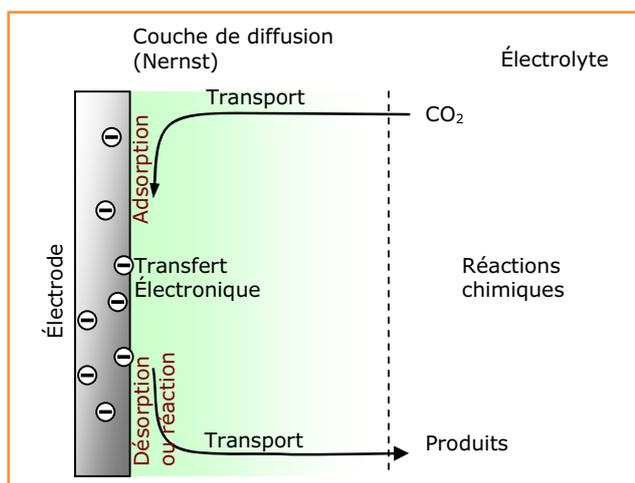
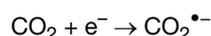


Figure 1 - Représentation de l'activation du dioxyde de carbone à la surface d'une électrode métallique sous l'effet d'un potentiel électrique.

adsorbé à la surface de cette électrode avant d'être chimiquement activé *via* un transfert d'électron en un ion radical  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ . Ce transfert électronique constitue l'étape clé de la réaction :



Interviennent ensuite des mécanismes successifs ou simultanés de désorption et de réaction avec les espèces présentes à la surface ou au voisinage de l'électrode. Les produits de la réaction migrent alors vers l'électrolyte.

La littérature décrit assez bien les mécanismes et les principaux paramètres influant sur la réduction du  $\text{CO}_2$ . De très bonnes revues traitant de la réduction électrochimique du dioxyde de carbone, des mécanismes et des aspects electrocatalytiques ont été publiées [5-7].

Les principaux produits de la réduction électrochimique du  $\text{CO}_2$  sont listés dans le *tableau 1*. Pour chaque réaction envisagée, l'énergie minimum nécessaire à la réaction correspond à l'enthalpie libre de la réaction  $\Delta G = nFE^0$ , avec  $n$  le nombre de moles d'électron mis en jeu dans la réaction,  $F$  le nombre de Faraday et  $E^0$  le potentiel standard de la réaction. Dans la pratique, le potentiel cathodique appliqué est

souvent plus élevé, en raison de surtensions et de la nécessaire activation du dioxyde de carbone en ion radicalaire  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ .

### Facteurs influençant la sélectivité

Dans ce processus électrochimique, sur des électrodes métalliques, sièges de la réaction, les produits de la réduction électrochimique du  $\text{CO}_2$  dépendent fortement de la nature de l'électrolyte et du matériau d'électrode utilisé, comme du potentiel cathodique appliqué. L'absence de proton dans le milieu (cas des solvants aprotiques) conduit majoritairement à la formation d'ions oxalate ou de carbonate et CO selon la nature des électrodes [8-10].

En milieu aqueux, les auteurs ont d'abord souvent privilégié les matériaux à forte surtension d'hydrogène, comme le mercure ou le plomb, pour minimiser la formation d'hydrogène au profit de la réduction du dioxyde de carbone. L'acide formique, ou plutôt sa forme basique formiate, est souvent généré à pH neutre, jusqu'à l'obtention de rendements faradiques<sup>(a)</sup> quantitatifs en ions formiate ; tandis que dans un électrolyte plus acide, on va favoriser la réduction directe des protons en hydrogène [11-12].

Les recherches de Chaplin et Wragg ont indiqué que les propriétés d'adsorption/désorption de la cathode peuvent être prévues à partir de sa configuration électronique. Les métaux les plus efficaces pour catalyser la réduction du  $\text{CO}_2$  vers l'acide formique sont ceux ayant un nombre restreint d'électrons dans les orbitales *sp* et/ou avec des orbitales *d* remplies [13].

De manière générale, on peut regrouper les métaux en quatre catégories : a) ceux qui présentent une faible activité catalytique et une faible énergie d'adsorption, qui conduisent principalement à l'ion formiate en milieu aqueux (Pb, Hg, Tl, In, Sn, Cd, Bi) ; b) ceux à plus forte énergie d'adsorption, qui vont conduire au clivage de la liaison C-O et former le monoxyde de carbone ; c) le cuivre, qui possède un comportement unique et permet la formation d'hydrocarbures comme le méthane ou même l'éthylène avec des rendements faradiques non négligeables ; et enfin d) les métaux dont la surtension d'hydrogène est très faible et qui conduisent à réduire les protons en hydrogène plutôt que réduire le  $\text{CO}_2$  (Ni, Fe, Pt, Ti) [7].

La *figure 2* illustre schématiquement les différentes voies de réduction du  $\text{CO}_2$  en milieu aqueux. La réaction notée

Tableau 1 - Principales réactions en jeu lors de l'électro-réduction du  $\text{CO}_2$ .

\* Les potentiels standard sont ici exprimés à 25 °C, pH 7.

\*\* Réaction secondaire de réduction des protons. Son potentiel est différent de celui de l'électrode standard à hydrogène, ESH ( $E^0 = 0$  V), défini pour une concentration normale en  $\text{H}^+$ , i.e. pH = 0.

Produit	Réactions en jeu	$E^0$ (V)*
Ion radicalaire	$\text{CO}_2 + e^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$	- 1,9
Oxalate	$2 \text{CO}_2 + 2 e^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	- 2,04
Monoxyde de carbone	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,52
Acide formique	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{HCOOH}$	- 0,61
Éthylène	$2 \text{CO}_2 + 12 \text{H}^+ + 12 e^- \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	- 0,34
Méthanol	$\text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,38
Méthane	$\text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 e^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 0,25
Hydrogène**	$2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$	- 0,42**

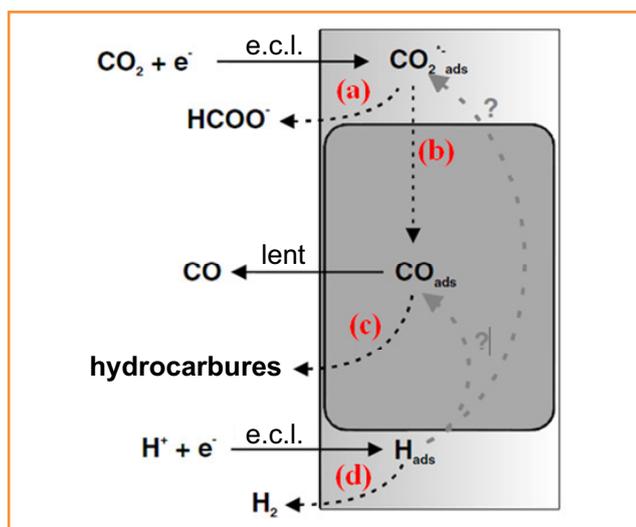


Figure 2 - Différentes voies de réduction du CO<sub>2</sub> (selon [6]).  
e.c.l. : étape cinétiquement limitante.

« e.c.l. » désigne l'étape cinétiquement limitante de la réaction, quel que soit le produit final. Une fois l'ion radicalaire CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> formé, chaque groupe de métaux suit une voie réactionnelle qui dépend des interactions entre le métal et cet ion radicalaire. Les flèches pointillées en gris présentent des réactions possibles, comme par exemple l'association d'un H<sub>ads</sub> et d'un CO adsorbé, voire un CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>.

Outre la nature du métal qui influence grandement la nature des produits formés, les autres paramètres tels que le pH, le potentiel appliqué, la concentration en CO<sub>2</sub>, et dans une moindre mesure la température, ont aussi leur importance sur la sélectivité de réaction. Prenons comme exemple le cas précis du cuivre dans un électrolyte aqueux (KHCO<sub>3</sub>, 0,1 M, saturé en CO<sub>2</sub>). La figure 3 illustre l'influence du potentiel appliqué, mais aussi la difficulté d'obtenir une réaction sélective. On constate notamment que l'on ne peut s'affranchir, dans ces conditions, de la réaction parasite de réduction des protons en hydrogène.

### Électrolyses prolongées du CO<sub>2</sub>

De façon à produire des composés chimiques à partir de CO<sub>2</sub>, il est nécessaire de conduire des électrolyses prolongées.

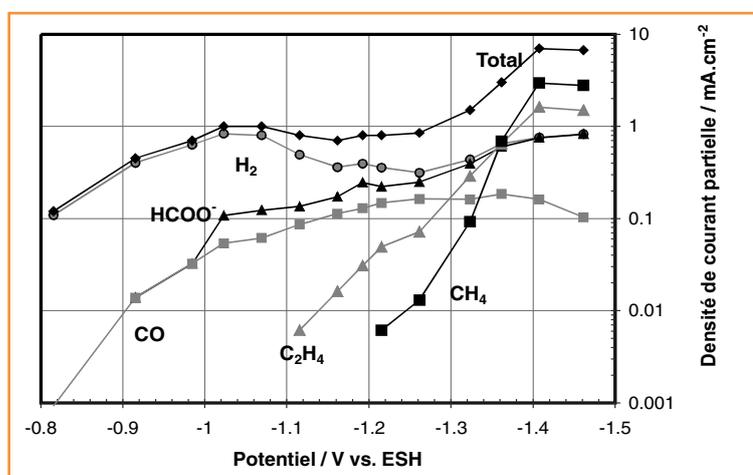


Figure 3 - Distribution des produits formés, exprimée en densité de courant partielle, en fonction du potentiel cathodique appliqué, électrolyte aqueux (KHCO<sub>3</sub>, 0,1 M, saturé en CO<sub>2</sub>) à 19 °C (d'après [6]).

Celles-ci nécessitent l'emploi de réacteurs compartimentés qui se caractérisent par une division de leur volume au moyen de séparateurs physiques tels que des membranes sélectives ou des parois perméables. Les produits de réduction sont isolés dans le compartiment cathodique, ce qui limite leur possible oxydation à l'anode. Par conséquent, la nature du solvant peut être différente dans les deux compartiments. De même, pour qu'un courant s'établisse, il est nécessaire de contrôler une réaction d'oxydation. La réaction généralement utilisée est l'oxydation de l'eau en oxygène.

Des travaux ont été menés à IFP Énergies nouvelles en milieu aqueux, comme en milieu aprotique ou en milieu liquide ionique, sur le plomb, matériau à faible absorption et à forte surtension d'hydrogène, ainsi que sur le graphite.

### En milieu aqueux

Comme d'autres auteurs, nous avons montré que le caractère acide du CO<sub>2</sub> conduit à diminuer le rendement faradique en ions formiate au cours du temps en raison de la réaction parasite de réduction des protons de l'eau, et qu'il est nécessaire de contrôler le pH au-dessus de 6 ou 7 pour parvenir à des rendements faradiques élevés. Dans ces conditions, nous avons démontré par spectroscopie infrarouge (au voisinage de la cathode) couplée à des mesures électrochimiques (voltammétrie ou électrolyse) que l'apparition des ions formiate est consécutive à la disparition des ions hydrogénocarbonate [14]. Certains auteurs ont démontré cependant, appuyés par des mesures cinétiques, que l'espèce réactive est le CO<sub>2</sub> et non l'ion hydrogénocarbonate. Le CO<sub>2</sub>, très peu présent à pH neutre, proviendrait de la dissociation, dans la couche limite, de l'ion hydrogénocarbonate en CO<sub>2</sub> et OH<sup>-</sup> [7, 15]. C'est cette dissociation qui constituerait l'étape cinétiquement limitante en milieu aqueux neutre.

Par ailleurs, si l'on réfléchit à un procédé de conversion du CO<sub>2</sub>, il se doit de respecter un certain nombre de critères de la chimie verte, et notamment l'économie d'atomes. Or le bilan matière de telles réactions en milieu aqueux est peu favorable car l'acide formique (pK<sub>A</sub> = 3,75), produit sélectivement à pH > 6-7 est sous la forme de sa base conjuguée, nécessitant la consommation stœchiométrique d'une base, telle que la soude par exemple.

Peu de travaux ont concerné l'électro-réduction du CO<sub>2</sub> sur des périodes prolongées. Les plus significatifs sont les travaux récents de Oloman en milieu aqueux s'orientant vers un procédé à échelle industrielle [16-19]. Ils soulignent également le nécessaire contrôle du pH autour de 7 en milieu aqueux, ce qui conduit à un bilan matière défavorable. De plus, les densités de courant atteintes (133 mA/cm<sup>2</sup>) semblent encore trop faibles et les conditions de séparation trop contraignantes pour constituer un procédé économiquement rentable comparé au procédé actuel de production d'acide formique par carbonylation du méthanol.

### En milieu aprotique

Nous avons montré l'influence de l'apport de protons depuis l'anolyte sur la sélectivité de réaction [20]. Il est possible de favoriser soit le couplage CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>-CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> via l'utilisation d'un anolyte aprotique, et donc la formation d'oxalates, soit la formation d'acide formique via un anolyte aqueux (et donc protique) [21]. Nous sommes parvenus par ce biais à produire l'acide formique en milieu

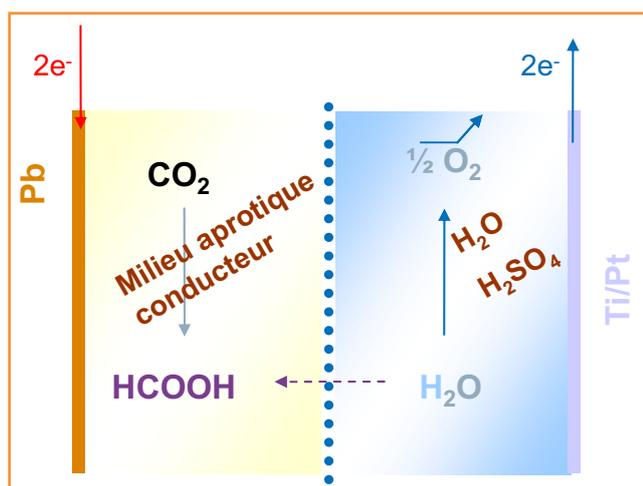
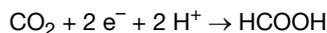


Figure 4 - Formation d'acide formique en milieu aprotique.

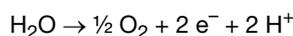
Catholyte : carbonate de propylène 0,2 M TEAP saturé en CO<sub>2</sub>, cathode de plomb ; anolyte : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, anode de Ti/Pt ; membrane Nafion® 423, électrolyse à 20 °C, - 12,5 mA/cm<sup>2</sup> pendant 2 h.

aprotique avec un rendement faradique de 73 % dans le carbonate de propylène, tout en évitant l'utilisation d'une base pour contrôler la sélectivité de réaction (figure 4). Ce sont le courant et la migration des protons induite par ce courant, à travers d'une membrane échangeuse d'ions, qui régulent alors le flux de protons et permettent donc une meilleure sélectivité.

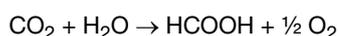
À la cathode, nous avons la réaction :



dans laquelle les protons proviennent de la réaction anodique et migrent à travers la membrane :



Au bilan :



L'expérience a été renouvelée en utilisant des liquides ioniques comme catholyte, notamment le [BmIm][TFSI]<sup>(b)</sup> : pour une densité de courant de - 7 mA/cm<sup>2</sup>, le rendement faradique atteint 50 % en acide formique au bout de 90 minutes d'électrolyse, puis diminue jusqu'à 30 % au bout de dix heures. Une possible dégradation des cations des liquides ioniques pourrait conduire à la formation d'une couche passivante à la cathode.

Cependant, quels que soient les solvants d'électro-réduction sélectionnés, certaines limitations demeurent :

- **Faibles densités de courant** : les densités de courant atteignables sur électrodes métalliques planes sont faibles (de l'ordre de 15-20 mA.cm<sup>-2</sup>). Or la viabilité à une échelle industrielle d'un tel procédé nécessite que le coût de production de l'acide formique soit inférieur ou égal à son coût de production actuel. Pour les procédés électrochimiques, le coût du procédé est en grande majorité gouverné par la surface des électrodes et des membranes ; si bien qu'il est nécessaire de favoriser une grande densité de courant pour qu'un schéma de procédé industriel puisse fonctionner.

- **Faible efficacité en potentiel** : de nombreuses surtensions, liées aux limitations diffusionnelles, interviennent et contribuent à une faible efficacité en potentiel. Mais surtout, comme indiqué dans le *tableau 1*, la nécessaire étape d'activation du dioxyde de carbone intervient à des potentiels

cathodiques bien plus élevés que le potentiel standard de formation d'acide formique. En plus de cette déperdition énergétique, on active potentiellement plusieurs réactions parasites, notamment avec le solvant (expliquant en partie les pertes faradiques).

- **Séparation du produit formé** : quel que soit le solvant utilisé, il est nécessaire de séparer l'acide formique produit. La solubilité limitée du CO<sub>2</sub> dans les solvants, outre l'impact sur la cinétique de réaction, implique nécessairement de faibles concentrations d'acide formique produit. Les conditions thermodynamiques pour la séparation de l'acide formique (équilibres liquide-vapeur) sont alors peu favorables.

En conclusion, il est dès lors nécessaire d'améliorer grandement les densités de courant obtenues en électrolyse, de se prémunir des réactions parasites avec l'électrolyte, et de diminuer drastiquement les limitations cinétiques liées au transfert de matière au voisinage des électrodes.

Cela aurait également pour conséquence d'améliorer le rendement énergétique et diminuer le coût de production d'acide formique par cette voie.

Plusieurs pistes sont envisageables pour améliorer ce type de procédé. Une meilleure sélectivité de réaction, à un moindre coût énergétique (c'est-à-dire à un potentiel cathodique moins élevé) peut être obtenue par l'utilisation de catalyseurs efficaces, comme certains catalyseurs moléculaires tels que mentionnés dans l'article d'Alain Deronzier et Sylvie Chardon-Noblat (voir p. 84).

Par ailleurs, l'utilisation d'électrodes poreuses, dites « à diffusion de gaz », tend à se développer et permet d'atteindre des densités de courant plus élevées, condition *sine qua non* pour un éventuel développement industriel.

## Développements actuels et perspectives

### Électrodes à diffusion de gaz pour une meilleure densité de courant

De nombreuses équipes ont également été confrontées aux limites de l'électrolyse sur électrodes métalliques planes et s'orientent vers l'utilisation d'électrodes à diffusion de gaz (EDG). En effet, de telles électrodes permettent d'améliorer de manière conséquente les transferts de matières du CO<sub>2</sub> puisque l'activité du CO<sub>2</sub> n'est plus limitée par la solubilité dans un solvant [22-24]. Le dioxyde de carbone peut alors réagir à l'électrode directement, sans solubilisation préalable dans l'électrolyte.

Les EDG, initialement développées pour les applications de piles à combustible, sont constituées d'un matériau poreux conducteur, généralement un feutre de carbone, et revêtues d'une couche active qui contient un matériau catalytique (carbone poreux, métal, oxyde métallique, catalyseur moléculaire), avec éventuellement un électrolyte polymère solide (qui assure le transport protonique) et généralement une couche poreuse de PTFE qui confère un caractère imperméable. La grande porosité des carbones employés pour la réalisation des couches actives offre la possibilité de générer de grandes surfaces et d'augmenter les contacts entre les réactifs (CO<sub>2</sub>, électrons, protons) et les catalyseurs (particules métalliques). Cela permet de développer des surfaces réelles élevées pour une surface géométrique donnée. On augmente ainsi la densité de courant.

Concernant l'utilisation de ce type d'électrodes poreuses pour la réduction du CO<sub>2</sub>, on peut mentionner les récents

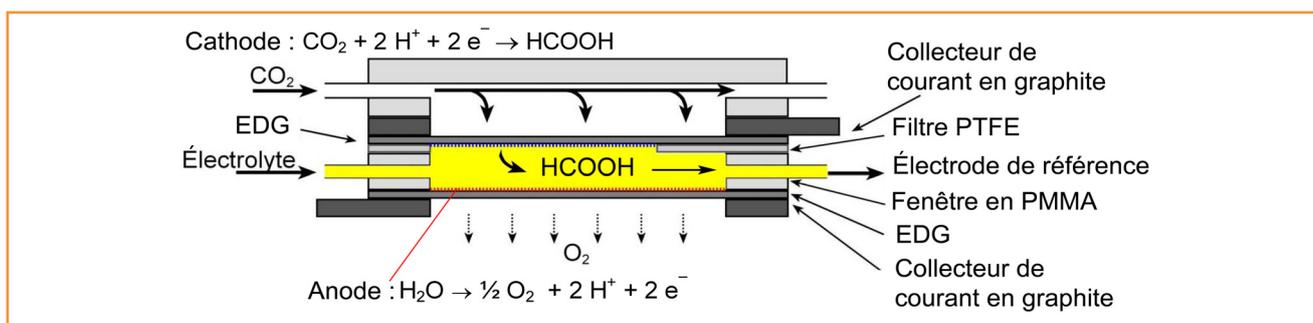


Figure 5 - Réacteur microfluidique utilisant une électrode à diffusion de gaz (EDG) (d'après [26]).

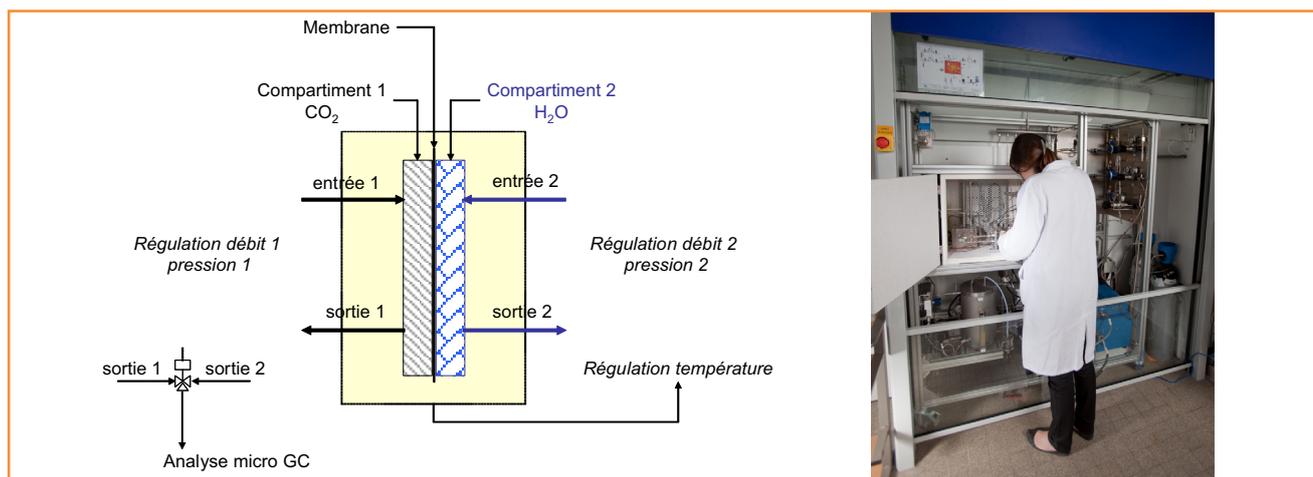


Figure 6 - Représentation schématisée et photo du panneau développé à IFPEN pour la régulation d'une cellule à électrode à diffusion de gaz pour la conversion électrochimique du CO<sub>2</sub>.

travaux de Machunda *et coll.* qui ont déposé du plomb sur des couches de diffusion en carbone [25] et ont obtenu un rendement faradique de 65 % en acide formique (la réaction anodique est ici la dissociation de H<sub>2</sub> en deux protons). D'autres travaux tentent d'améliorer les dispositifs, notamment en utilisant les techniques de microfluidique telles que proposées par Kenis *et coll.* [26] (figure 5).

### Un pilote de laboratoire pour tester les électrodes à diffusion de gaz

IFP Énergies nouvelles s'est équipé depuis 2010 d'un dispositif permettant de contrôler précisément les conditions environnant une cellule électrochimique utilisant des électrodes à diffusion de gaz (figure 6). Nous sommes ainsi désormais capables de contrôler les débits, la pression et la température de fluides (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O éventuellement entraînée par de l'azote) dans chaque compartiment d'une cellule électrochimique. L'objectif de nos travaux est à présent d'identifier des conditions et des matériaux adéquats pour augmenter la densité de courant, tout en diminuant les surtensions aux électrodes.

### Conclusion

En conclusion, de nombreuses voies de valorisation du dioxyde de carbone sont envisageables. L'électrolyse en voie gazeuse paraît une voie prometteuse à la condition de se limiter à des réactions impliquant un minimum d'électrons

par molécule de CO<sub>2</sub> (impliquant la formation de CO ou d'acide formique). Il reste cependant de nombreux défis scientifiques et technologiques à relever pour pouvoir convertir le CO<sub>2</sub> de manière sélective, en quantités significatives et à moindre coût énergétique.

### Notes et références

- (a) Les rendements en électrolyse sont exprimés par rapport aux quantités d'électricité mises en jeu lors de l'électrolyse :

$$R_F = \frac{\sum n_i \cdot FVC_i}{\int |i(t)| \cdot dt}$$

avec F le nombre de Faraday et pour chaque espèce formée *i* dans un volume *V*, *C<sub>i</sub>* la concentration en l'espèce *i* et *n<sub>i</sub>* le nombre d'électrons mis en jeu pour former cette espèce. L'intégrale représente la charge électrique totale mise en jeu pendant l'électrolyse.

- (b) [BMIm][TFSI] : butylméthyl imidazolium bis-trifluorométhylsulfonilimide.
- [1] Olah G.A., Goepper A., Prakash G.K.S., Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, p. 487.
  - [2] Zhan Z., Kobsiriphat W., Wilson J.R., Pillai M., Kim I., Barnett S.A., Syngas production by coelectrolysis of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O: The basis for a renewable energy cycle, *Energy Fuels*, **2009**, *23*, p. 3089.
  - [3] Fellay C., Dyson P.J., Laurency G., A viable hydrogen-storage system based on selective formic acid decomposition with a ruthenium catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 3966.
  - [4] Joo F., Breakthroughs in hydrogen storage - Formic acid as a sustainable storage material for hydrogen, *ChemSusChem*, **2008**, *1*, p. 805.
  - [5] Frese K.W. Jr., *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*, Elsevier, **1993**, p. 145-216.
  - [6] Gattrell M., Gupta N., Co A., A review of the aqueous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons at copper, *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, *594*, p. 1.

- [7] Hori Y., *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer, **2008**, p. 89-189.
- [8] Amatore C., Savéant J.-M., Mechanism and kinetic characteristics of the electrochemical reduction of carbon dioxide in media of low proton availability, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 5021.
- [9] Hori Y., Wakebe H., Tsukamoto T., Koga O., Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media, *Electrochim. Acta*, **1994**, *39*, p. 1833.
- [10] Eneau-Innocent B., Pasquier D., Ropital F., Léger J.M., Kokoh K.B., Electroreduction of carbon dioxide at a lead electrode in propylene carbonate: A spectroscopic study, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2010**, *98*, p. 65.
- [11] Hori Y., Suzuki S., Electrolytic reduction of carbon dioxide at mercury electrode in aqueous solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1982**, *55*, p. 660.
- [12] Paik W., Andersen T.N., Eyring H., Kinetic studies of the electrolytic reduction of carbon dioxide on the mercury electrode, *Electrochim. Acta*, **1969**, *14*, p. 1217.
- [13] Chaplin R.P.S., Wragg A.A., Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation, *J. Appl. Electrochem.*, **2003**, *33*, p. 1107.
- [14] Innocent B., Pasquier D., Ropital F., Hahn F., Léger J.M., Kokoh K.B., FTIR spectroscopy study of the reduction of carbon dioxide on lead electrode in aqueous medium, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2010**, *94*, p. 219.
- [15] Eggins B.R., Bennett E.M., McMullan E.A., Voltammetry of carbon dioxide. 2. Voltammetry in aqueous solutions on glassy carbon, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *408*, p. 165.
- [16] Li H., Oloman C., The electro-reduction of carbon dioxide in a continuous reactor, *J. Appl. Electrochem.*, **2005**, *35*, p. 955.
- [17] Li H., Oloman C., Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate - Part 2: Scale-up, *J. Appl. Electrochem.*, **2007**, *37*, p. 1107.
- [18] Oloman C., Li H., Electrochemical processing of carbon dioxide, *ChemSusChem*, **2008**, *1*, p. 385.
- [19] Oloman C., Li H., Brevet WO07041872A, **2007**.
- [20] Innocent B., Étude des mécanismes réactionnels de l'électro-réduction du dioxyde de carbone sur le plomb en vue de sa transformation en des composés organiques. Thèse Université de Poitiers, **2008**.
- [21] Pasquier D., Innocent B., Ropital F., Brevet WO2010010252, IFP, **2010**.
- [22] Mahmood M.N., Masheder D., Harty C.J., Use of gas-diffusion electrodes for high-rate electrochemical reduction of carbon dioxide. I. Reduction at lead, indium- and tin-impregnated electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, **1987**, *17*, p. 1159.
- [23] Hara K., Kudo A., Sakata T., Electrochemical reduction of carbon-dioxide under high-pressure on various electrodes in an aqueous-electrolyte, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *391*, p. 141.
- [24] Yamamoto T., Tryk D.A., Fujishima A., Ohata H., Production of syngas plus oxygen from CO<sub>2</sub> in a gas-diffusion electrode-based electrolytic cell, *Electrochim. Acta*, **2002**, *47*, p. 3327.
- [25] Machunda R.L., Lee J., Lee J., Microstructural surface changes of electrodeposited Pb on gas diffusion electrode during electroreduction of gas-phase CO<sub>2</sub>, *Surf. Interface Anal.*, **2010**, *42*, p. 564.
- [26] Whipple D.T., Finke E.C., Kenis P.J.A., Microfluidic reactor for the electrochemical reduction of carbon dioxide: The effect of pH, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2010**, *13*, p. B109.



**David Pasquier**

est ingénieur de recherches à IFPEN\*.

\* IFP Énergies nouvelles, Rond-point de l'Échangeur de Solaize, BP 3, F-69360 Solaize.

Courriel : david.pasquier@ifpen.fr



Faculté des Sciences et Technologies  
Dpt Chimie - Biochimie

### La Chimie-Biochimie de Lyon 1 c'est environ :

1300 étudiants de Bac à Bac+5  
121 Enseignants-Chercheurs  
90 Personnels Techniques, Administratifs, Ouvriers de service  
250 personnels CNRS  
8 UMR-CNRS, 1 équipe d'accueil  
1 fédération de recherche : Institut de Chimie de Lyon  
3 écoles doctorales (Chimie, Matériaux et Sciences-Santé)



### Les formations proposées par le Département

#### Licences Sciences, Technologies, Santé

- Mention Biochimie
- Mention Chimie

#### Licences Professionnelles

- Transformation des métaux
- Plasturgie et matériaux composites
- Énergie et génie climatique (en partenariat avec le département de physique)
- Eco-Conception et Matières plastiques (ouverture 2013)

#### Masters Sciences, Technologies, Santé

- Analyse et contrôle physico-chimiques
- Biochimie (co-habilitation INSA)
- Chimie (partenariat CPE, INSA, ENS Lyon)
- Matériaux (co-habilitation INSA, ECL)
- Sciences de la matière (co-habilitation ENS)

#### Chimie pour la santé

- Biochimie • Biologie et chimie des protéines • Reconnaissance et transduction moléculaire • Infectiologie • Molécules Bioactives • Chimie bio et supramoléculaire • Hydrazine •

#### Chimie environnement et catalyse

- Catalyse • Environnement • Chimiométrie • Formulation • Sciences analytiques

#### Chimie des matériaux

- Multimatériaux • Matériaux polymères • Biomatériaux •

Directrice : Professeur Hélène Parrot - Bâtiment E. CHEVREUL - 6 Rue Victor Grignard,  
Université Claude Bernard Lyon 1  
43, boulevard du 11 Novembre 1918 - 69622 VILLEURBANNE CEDEX  
<http://fst-chimie.univ-lyon1.fr>