

# Les catalyseurs de réduction du CO<sub>2</sub>

Avec des émissions croissantes, qui dépassent désormais les 30 Gt/an, le CO<sub>2</sub> d'origine anthropogénique contribue au réchauffement climatique. Dans ce contexte, plusieurs stratégies de réduction de ces émissions doivent être développées avec, par exemple, le recyclage du CO<sub>2</sub> en carburants ou composés chimiques, de manière à fermer le cycle du carbone [1-2]. Historiquement, ces deux segments industriels sont dominés par l'utilisation de ressources carbonées fossiles, telles que les hydrocarbures, le gaz naturel et le charbon, qui couvrent 80 % des besoins énergétiques mondiaux et fournissent 95 % des produits de la chimie organique industrielle. L'utilisation du CO<sub>2</sub> comme source de carbone pour la production de carburants ou de composés chimiques nécessite la mise au point de nouvelles transformations au cours desquelles la molécule de CO<sub>2</sub> serait réduite, c'est-à-dire convertie en composés possédant un taux d'oxygène inférieur (degré d'oxydation du carbone  $\leq +III$ ). À titre d'exemple, la réduction du CO<sub>2</sub> en présence de protons conduit successivement à la formation de l'acide formique (HC<sup>+I</sup>O<sub>2</sub>H), du formaldéhyde (H<sub>2</sub>C<sup>0</sup>O), du méthanol (C<sup>-II</sup>H<sub>3</sub>OH) et du méthane (C<sup>-IV</sup>H<sub>4</sub>). Cette stratégie appelle ainsi des catalyseurs performants, pouvant synchroniser la rupture de liaisons C=O et C-O avec la formation de liaisons C-H et O-H, dans le but d'accélérer les réactions de transformation du CO<sub>2</sub> tout en abaissant les températures et pressions de travail et en assurant la sélectivité des produits formés.

L'objectif de cette fiche est d'esquisser un portrait des propriétés requises pour un catalyseur de réduction du CO<sub>2</sub>. Les composés des métaux de transition, sous la forme de complexes moléculaires ou de matériaux inorganiques, sont des candidats de choix pour promouvoir la réduction catalytique du CO<sub>2</sub>, du fait de leur capacité à coordonner et activer plusieurs substrats dans la même sphère de coordination et de la stabilité des ions métalliques dans des degrés d'oxydation variés. Les catalyseurs métalliques dominent ainsi largement la recherche de nouveaux catalyseurs de réduction du CO<sub>2</sub>.

## Hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub>

La réduction du CO<sub>2</sub> peut prendre plusieurs formes, selon qu'elle est envisagée par un processus électrochimique ou promue par un réducteur chimique tel que le dihydrogène (figure 1). Ce dernier est un réducteur de choix pour la conversion du CO<sub>2</sub> car il présente des bilans thermodynamiques équilibrés pour la formation d'acide formique et de méthanol (figure 2) [3]. S'il est actuellement produit industriellement par réformage du méthane, H<sub>2</sub> pourrait être obtenu dans un futur proche à un coût compétitif par électrolyse de l'eau, et ainsi fournir une source d'énergie chimique décarbonée pour la conversion du CO<sub>2</sub>. Le rôle du catalyseur de réduction est d'assurer que les conditions réactionnelles permettent de rester au plus proche du bilan enthalpique de la réaction globale, afin d'éviter le passage par des états intermédiaires ou des états de transition de haute énergie. Un mécanisme très simplifié pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> repose sur la rupture successive des liaisons C-O du CO<sub>2</sub> par des hydrures métalliques (possédant une liaison métal-H), de manière à produire des composés réduits du CO<sub>2</sub> possédant des liaisons C-H (figure 2) [3]. Le catalyseur peut être alors régénéré sous la forme d'hydrures métalliques (métal-H) par réduction de l'oxyde (métal-O) avec le dihydrogène. Ainsi, le choix du catalyseur est fortement guidé par des ions métalliques permettant de promouvoir les deux étapes d'échanges C-H/C-O et H-H/H-O avec des bilans enthalpiques proches de zéro. Les réactions d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> sont équilibrées et le remplacement d'une liaison C-O dans le CO<sub>2</sub> par une liaison C-H permet de dégager une enthalpie moyenne de - 65 kJ/mol. Il est donc nécessaire que le métal choisi présente une différence entre les énergies de dissociation des liaisons métal-H et métal-O du même ordre de grandeur (< 80 kJ/mol). Par exemple, le zinc ( $\Delta H(Zn-O/Zn-H) = 198$  kJ/mol) et l'ytterbium ( $\Delta H(Yb-O/Yb-H) = 240$  kJ/mol) sont des métaux trop durs pour promouvoir l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> du fait de la trop grande stabilité des liaisons Zn-O et Yb-O. En revanche, le cuivre ( $\Delta H(Cu-O/Cu-H) = 63$  kJ/mol) et le platine ( $\Delta H(Pt-O/Pt-H) = -5$  kJ/mol) sont d'excellents candidats pour l'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> et de façon plus générale, les métaux riches des groupes VII à XI ont des énergies de liaisons bien adaptées à l'hydrogé-

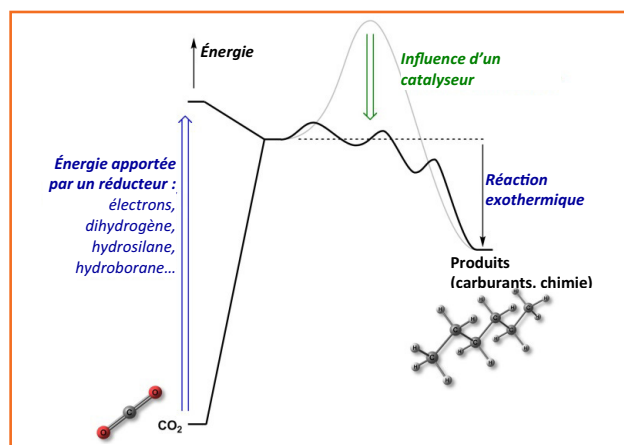


Figure 1 - Rôles d'un réducteur et d'un catalyseur dans la réduction du CO<sub>2</sub>.

nation du CO<sub>2</sub>. Ces tendances se retrouvent en pratique dans les catalyseurs de l'état de l'art pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. Ainsi, le cuivre et le platine, utilisés sous la forme de solides en présence d'oxydes de métaux alcalino-terreux, de terres rares, de zinc, titane ou zirconium, sont des catalyseurs hétérogènes efficaces pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol. L'utilisation de CuO (supporté sur un mélange d'oxydes ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) fait d'ailleurs l'objet d'un développement de pilote industriel par Mitsui Chemicals (Japon) [4]. Des catalyseurs moléculaires, sous la forme de composés de coordination, se sont également révélés être efficaces pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en acide formique et en méthanol. En particulier, des complexes de fer, ruthénium (groupe VIII), cobalt, rhodium, iridium (groupe IX), nickel, palladium et platine (groupe X) présentent une activité catalytique notable dans l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. Quelques exemples de catalyseurs moléculaires sont représentés dans la figure 2. Il apparaît que si des catalyseurs de la première période des métaux de transition (Fe, Co, Ni) sont capables de promouvoir l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en acide formique, la réduction du CO<sub>2</sub> en méthanol, formellement hexa-électronique, présente un défi bien plus grand du fait du grand nombre d'intermédiaires organiques et métalliques impliqués dans la rupture de trois liaisons C-O et la formation de trois liaisons C-H. À ce jour, un seul catalyseur moléculaire est capable de catalyser cette transformation, qui repose sur un complexe de ruthénium(II) stabilisé par un ligand triphosphine (figure 2) [5]. Cet aperçu permet de montrer qu'au-delà des tendances fournies par les données thermodynamiques, la nature précise du catalyseur, déterminée par son champ de ligands, modifie en profondeur les propriétés électroniques et géométriques du centre métallique et ainsi sa stabilité et la vitesse avec laquelle il peut échanger les liaisons C-O, H-H, C-H et O-H.

## Électroréduction catalytique du CO<sub>2</sub>

La réduction du CO<sub>2</sub> par voie électrochimique est une alternative intéressante à l'hydrogénation car elle permet, en principe, d'utiliser directement une source d'électrons à faible empreinte carbone pour réaliser un stockage d'énergie (figure 1) [6-8]. Dans ce cas, le défi est de travailler avec la plus faible surtension possible, c'est-à-dire au plus près des potentiels standard de réduction du CO<sub>2</sub> (figure 3). La réduction mono-électronique du CO<sub>2</sub> en son radical anion requiert un potentiel bien plus négatif que celui nécessaire pour réduire le CO<sub>2</sub> en méthanol, par exemple. L'emploi d'un électro-catalyseur est donc incontournable pour éviter le passage par l'anion CO<sub>2</sub><sup>-•</sup> libre. Ici encore, le catalyseur doit posséder des propriétés thermodynamiques proches de celles des catalyseurs d'hydrogénation, mais aussi mettre en œuvre des couples redox voisins des couples du CO<sub>2</sub>, afin de synchroniser les transferts électroniques avec la rupture de liaisons C-O et la formation de liaisons C-H et O-H. Les électrodes solides

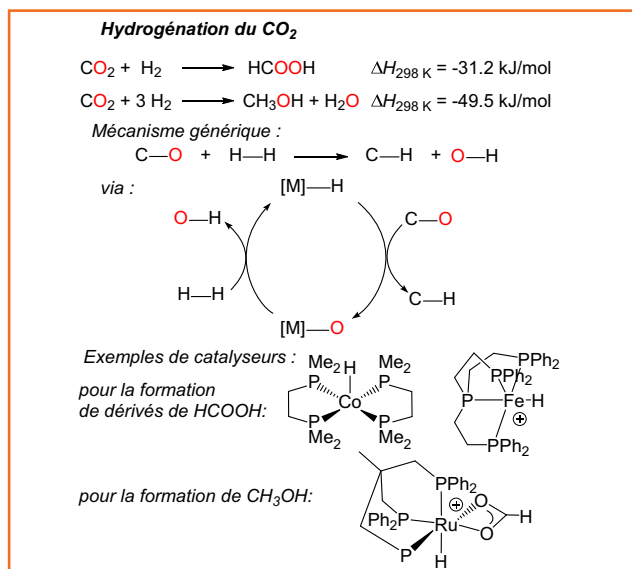


Figure 2 - Données thermodynamiques et exemples de catalyseurs pour l'hydrogénation et l'électroréduction du CO<sub>2</sub>.

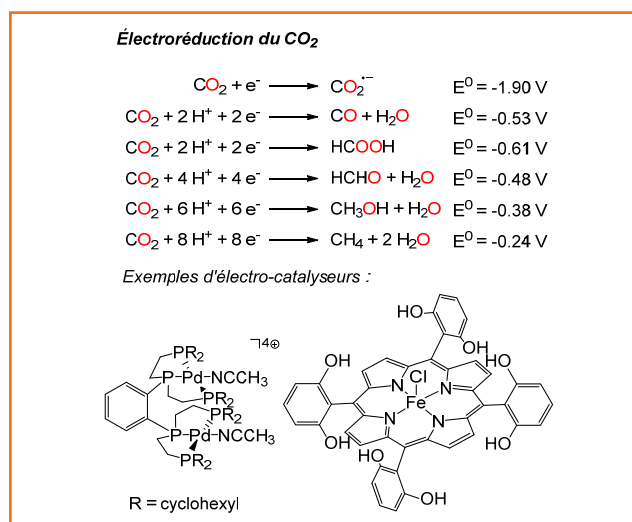


Figure 3 - Données thermodynamiques et exemples de catalyseurs pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub>.

à base de cuivre permettent aujourd'hui de produire de l'acide formique par réduction bi-électronique du CO<sub>2</sub>, en présence de protons [9]. Des catalyseurs moléculaires d'électroréduction du CO<sub>2</sub>, notamment sur la base de complexes de palladium, de ruthénium, de fer et de manganèse, permettent de transformer le CO<sub>2</sub> en acide formique ou en monoxyde de carbone [8]. La nature du ligand organique utilisé pour stabiliser l'ion métallique permet de moduler les propriétés du centre métallique, par exemple en accroissant la concentration en protons à proximité du métal pour faciliter la formation de liaisons O-H servant à désoxygéner le CO<sub>2</sub> (figure 1) [10]. Cette conception fine du catalyseur est notamment nécessaire pour améliorer la sélectivité du processus d'électroréduction et favoriser la réduction du CO<sub>2</sub> au détriment de la formation de H<sub>2</sub>.

## Hydrosilylation et hydroboration catalytiques du CO<sub>2</sub>

Thermodynamiquement, le réducteur apporte l'énergie nécessaire pour que la conversion d'une liaison C-O en liaison C-H ait un bilan enthalpique favorable. Il faut ainsi que le potentiel standard du couple impliquant le réducteur soit aligné avec les couples redox du CO<sub>2</sub> (figure 3). Si le

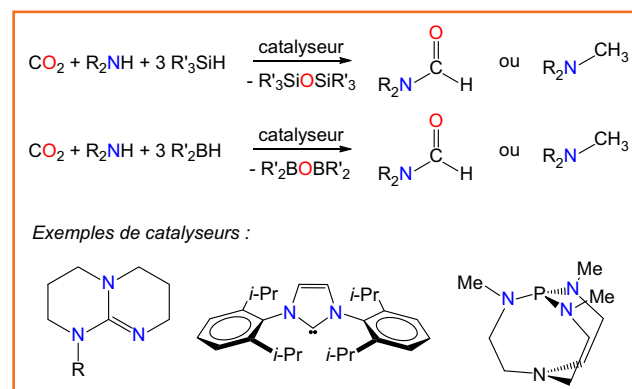


Figure 4 - Catalyseurs sans métaux pour la réduction du CO<sub>2</sub> en dérivés formamides et méthylamines.

dihydrogène ( $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,41 \text{ V}$  à pH = 7) est bien adapté à la réduction du CO<sub>2</sub>, les hydrosilanes ( $\text{R}'_3\text{SiH}$  ;  $E^0(\text{SiO}_2/\text{SiH}_4) = -0,38 \text{ V}$ ) et les hydroboranes ( $\text{R}'_2\text{BH}$  ;  $E^0(\text{B}(\text{OH})_3/\text{BH}_3) = -0,48 \text{ V}$ ) sont également bien positionnés, tandis que les hydrides d'aluminium, tels que  $\text{LiAlH}_4$ , sont trop réducteurs et présentent formellement un surpotentiel trop important. L'avantage des hydrosilanes et hydroboranes est la polarité des liaisons Si-H et B-H, qui possèdent une énergie de dissociation inférieure à celle du dihydrogène [11]. En outre, la force des liaisons Si-O et B-O permet d'utiliser une plus grande gamme de catalyseurs. Par exemple, des complexes de zinc sont actifs en hydrosilylation du CO<sub>2</sub>, tandis que ces derniers sont toujours inactifs dans des conditions d'hydrogénation. Ces avantages cinétiques se traduisent en pratique par la possibilité d'utiliser des catalyseurs sans métaux, purement organiques pour la réduction du CO<sub>2</sub>, à une température faible (< 100 °C). Le succès de cette approche s'est illustré par la possibilité de coupler la réduction du CO<sub>2</sub> avec la formation de liaisons C-N pour synthétiser des dérivés formamides ( $\text{R}_2\text{NCHO}$ ) et méthylamines ( $\text{R}_2\text{NCH}_3$ ), à partir du CO<sub>2</sub> et d'amines, en présence de quantités catalytiques de bases azotées (guanidines), carbonées (carbones N-hétérocycliques) ou phosphorées (phosphines) (figure 4) [12-13]. Le rôle du catalyseur organique consiste alors à activer la liaison Si-H (ou B-H) pour transférer sélectivement l'hydride généré à la molécule de CO<sub>2</sub>.

## Références

- Aresta M., *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH, 2010.
- Toulhoat H., Forti L., La valorisation chimique du CO<sub>2</sub>, *L'Act. Chim.*, 2013, 371-372, p. 35.
- Wang W., Wang S.P., Ma X.B., Gong J.L., Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, p. 3703.
- Quadrelli E.A., Centi G., Duplan J.L., Perathoner S., Carbon dioxide recycling: emerging large-scale technologies with industrial potential, *ChemSusChem*, 2011, 4, p. 1194.
- Wesselbaum S. *et al.*, Hydrogenation of carbon dioxide to methanol using a homogeneous ruthenium-triphos catalyst: from mechanistic investigations to multiphase catalysis, *Chem. Sci.*, 2015, 6, p. 693.
- Benson E.E., Kubiak C.P., Sathrum A.J., Smieja J.M., Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO<sub>2</sub> to liquid fuels, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, p. 89.
- Oloman C., Li H., Electrochemical processing of carbon dioxide, *ChemSusChem*, 2008, 1, p. 385.
- Deronzier A., Chardon-Noblat S., La réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone, *L'Act. Chim.*, 2013, 371-372, p. 84.
- Pasquier D., La conversion électrochimique du CO<sub>2</sub> en acide formique, *L'Act. Chim.*, 2013, 371-372, p. 89.
- Costentin C., Drouot S., Robert M., Saveant J.M., A local proton source enhances CO<sub>2</sub> electroreduction to CO by a molecular Fe catalyst, *Science*, 2012, 338, p. 90.
- Gomes C.D., Jacquet O., Villiers C., Thuery P., Ephritikhine M., Cantat T., A diagonal approach to chemical recycling of carbon dioxide: organocatalytic transformation for the reductive functionalization of CO<sub>2</sub>, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, p. 187.
- Tlili A., Blondiaux E., Frogneux X., Cantat T., Reductive functionalization of CO<sub>2</sub> with amines: an entry to formamide, formamidine and methylamine derivatives, *Green Chem.*, 2015, 17, p. 157.
- Blondiaux E., Pouessel J., Cantat T., Carbon dioxide reduction to methylamines under metal-free conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, p. 12186.

Cette fiche a été préparée par **Thibault Cantat**, ingénieur chercheur à la Direction des Sciences de la matière du CEA-Saclay, IRAMIS Institute, NIMBE/LCMCE, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex (thibault.cantat@cea.fr).  
Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bléneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11).