

# Réduction Electrochimique du Bioxyde de Carbone en Solution Aqueuse\*\*

Jan Augustynski\*

*The reduction of carbon dioxide requires a substantial input of energy or a high energy reductant. Among possible energy sources which may be used to drive this reaction are electricity and light. First approaches to the electrochemical reduction of carbon dioxide in aqueous solutions are as old as the very beginning of interest in electrochemical processes. During several years, the cathodic reduction of carbon dioxide appeared as a highly irreversible reaction, restricted to the formation of formic acid. As will be shown in the present article, these views are to be re-examined in the light of the results of recent studies, showing that several electrode materials enable the reduction of carbon dioxide to occur with small or moderate overvoltages and to yield a large variety of products.*

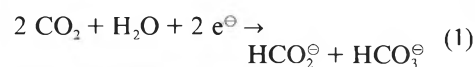
## 1. Introduction

La réduction du bioxyde de carbone à la cathode d'une cellule d'électrolyse inspire depuis longtemps et d'une façon cyclique des travaux de recherche. En considérant (à tort ou à raison) que l'humanité disposera toujours d'une source d'énergie électrique, la réduction électrochimique de CO<sub>2</sub> (disponible en permanence et en très grandes quantités) permettrait théoriquement l'approvisionnement de l'industrie chimique organique en produits de base après épuisement des matières premières (pétrole, gaz naturel, charbon). Cependant, pour que cette perspective devienne réaliste, les conditions opératoires et les rendements d'électrolyse d'une solution contenant CO<sub>2</sub> dissous doivent être considérablement améliorés. Ceci concerne en premier lieu les densités de courant, qui devraient atteindre au minimum 50 mA·cm<sup>-2</sup>, et la facilité de séparation des produits d'électrolyse en solution et en phase gazeuse.

Des travaux récents (publiés depuis 1985) marquent un net progrès dans ce domaine, ils seront commentés plus en détail dans la seconde partie de cet article.

## 2. Réduction de CO<sub>2</sub> en Milieu Aqueux sur des Cathodes Métalliques

L'acide formique (et le formiate) a été longtemps considéré comme étant le principal produit de la réduction cathodique de CO<sub>2</sub> à partir de solutions aqueuses

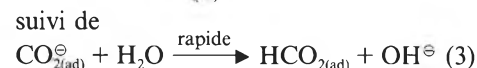


Les rendements en courant les plus élevés, dépassant 90%, pour la formation de l'acide formique selon la réaction (1), ont été obtenus en utilisant des cathodes en mercure ou en métaux (zinc, cuivre) amalgamés<sup>[1-5]</sup>.

Dans la plupart de ces travaux, l'hydrogène, provenant de la réduction cathodique de l'eau, est mentionné comme étant le seul co-produit de la réaction (1); cependant, il ne semble pas que les auteurs de ces travaux aient procédé systématiquement à l'analyse complète des produits (surtout des produits gazeux) de l'électrolyse.

Les premières indications détaillées sur le mécanisme et la cinétique de réduction de CO<sub>2</sub> en milieu aqueux ont été obtenues à partir des études effectuées avec une cathode de mercure. Ainsi Teeter et van Rysselberghe<sup>[6,7]</sup> ont démontré que c'était le bioxyde de carbone dissous (CO<sub>2</sub> hydraté) et non les ions bicarbonates ou carbonates qui constituait l'espèce électrochimiquement active. Par la suite (et souvent sans justification précise), ce résultat a été étendu à d'autres matériaux d'électrode.

Sur la base de mesures cinétiques, réalisées également avec des électrodes de mercure, Eyring et al.<sup>[8,9]</sup> ont suggéré que la réduction de CO<sub>2</sub> comporte deux étapes de transfert de charge



Les courbes tension d'électrode-courant, obtenues dans des solutions neutres, consistent en deux régions de Tafel (cf. Fig. 1) avec des pentes de 0.09 V/décade dans le domaine des très faibles densités de courant, et de 0.22 V/décade pour des densités de courant plus élevées<sup>[8]</sup>. La modification de la pente de Tafel, intervenant pour une densité de courant de l'ordre de 50 μA·cm<sup>-2</sup>; a été attribuée au

Jan Augustynski: né en 1941 à Lwow (Pologne). Diplôme d'ingénieur chimiste de l'Ecole Polytechnique de Varsovie en 1964. 1965-1966, boursier de CNR à l'Institut d'électrochimie et d'électrometallurgie de l'Università di Milano. 1967-1970, ingénieur de recherches à l'Institut Polytechnique de Grenoble; thèse de doctorat en 1970. Depuis 1970 à l'Université de Genève; privat-docent en 1973; en 1975 chargé de cours d'électrochimie. - Principaux domaines de recherches: électrocatalyse, générateurs électrochimiques, passivité de métaux, sels fondus, photo-électrochimie.

changement de l'étape cinétiquement déterminante. Ainsi, la réaction (4) a été proposée comme étape déterminante de vitesse dans la première région de Tafel (très faibles courants), la réaction (2) devenant à son tour cinétiquement déterminante dans la seconde région de Tafel. Ce second domaine est caractérisé par un ordre de réaction par rapport à CO<sub>2</sub> proche de l'unité. L'implication du radical anion CO<sub>2</sub><sup>⊖</sup> dans l'électro-réduction de CO<sub>2</sub> ainsi que le mécanisme réactionnel proposé par Eyring et al. ont été ensuite confirmés par des mesures de photo-émission d'une cathode de mercure<sup>[10]</sup>. La réduction de CO<sub>2</sub> sur l'électrode de mercure s'accompagne d'une très forte surtension; dans une solution neutre saturée avec CO<sub>2</sub> elle avoisine, par exemple, 1 V pour une densité de courant de 1 mA·cm<sup>-2</sup>[6]. C'est grâce à la valeur encore plus élevée de la surtension du dégagement d'hydrogène sur une cathode de mercure que les rendements en courant de réduction de CO<sub>2</sub> en ions formiates atteignent (dans des solutions neutres) 100%.

Cet exemple montre clairement que le mercure ne constitue en aucun cas un matériau d'électrode prometteur pour la réduction de CO<sub>2</sub> à une plus grande échelle. Comme l'ont révélé des études comparatives<sup>[11,12]</sup>, d'autres matériaux de cathode, notamment l'indium et l'étain, permettent l'obtention du formiate, toujours avec de bons rendements en courant et avec des surtensions jusqu'à 0.6 V plus faibles que sur une cathode de mercure. Les caractéristiques tension-courant pour la réduction de CO<sub>2</sub> sur un assez grand nombre de cathodes métalliques sont essentiellement du même type que sur l'électrode de mercure (cf. Fig. 2). Il faut préciser que les courants représentés sur la Fig. 2 sont des courants cathodiques partiels correspondant à la réduction de CO<sub>2</sub> - corrigés pour la réduction de l'eau intervenant à des degrés variables sur ces différents matériaux d'électrode. La pente de la première région de Tafel varie, en fonction de la nature de la cathode, entre ca. 0.08 et 0.12 V/décade pour augmenter nettement à de plus fortes densités de courant. Cependant, à la différence de l'électrode de mercure, la transition entre les deux régions de Tafel s'opère à des densités de courant de l'ordre de quelques mA·cm<sup>-2</sup>, atteignant même 10 mA·cm<sup>-2</sup> dans le cas d'une cathode en gallium<sup>[12]</sup>.

[\*] Cette valeur a été estimée à partir des résultats de Eyring et al.<sup>[8]</sup>, en prenant -0.196 V comme potentiel standard du couple CO<sub>2</sub>/HCO<sub>2</sub>H.

\* Correspondence: PD Dr. J. Augustynski  
Département de Chimie minérale,  
analytique et appliquée  
Université de Genève  
Quai Ernest Ansermet 30  
CH-1211 Genève 4

\*\* This article is based on a paper presented at the Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of CO<sub>2</sub> and Fuel Cells» in Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, November 9/10, 1987, organized by Prof. G. Calzaferri (Universität Bern), sponsored by the Bundesamt für Energiewirtschaft.

ont porté aussi bien sur des semi-conducteurs de type p (phosphure de gallium<sup>[28]</sup>, arsenure de gallium, phosphure d'indium<sup>[29]</sup>) que sur ceux de type n (arsenure de gallium<sup>[29]</sup>). Dans le premier cas il s'agissait d'employer la lumière comme source d'énergie complémentaire pour le processus de l'électrolyse. L'illumination d'une électrode semi-conductrice de type p permet, en principe, d'opérer une réduction cathodique à des potentiels plus positifs que le potentiel d'équilibre de la réaction. En pratique, les résultats obtenus n'ont pas été particulièrement encourageants, la diminution attendue de la tension d'électrolyse ayant été largement annulée par les surtensions élevées exigées par la réduction de CO<sub>2</sub> sur ces photo-électrodes.

Ces essais ont confirmé cependant que la nature des produits de réduction de CO<sub>2</sub> est fortement influencée par le choix du matériau d'électrode. En effet, presque toutes les électrodes effectuées avec les électrodes semi-conductrices mentionnées plus haut ont conduit à la formation directe du méthanol, parfois avec des rendements en courant proches de 100%<sup>[29]</sup>. Comme dans le cas du ruthénium, jusqu'à présent la seule cathode métallique produisant des quantités significatives de CH<sub>3</sub>OH à partir de CO<sub>2</sub>, la formation du

méthanol sur p-GaAs, p-InP et n-GaAs a été observée pour des densités de courant de l'ordre de quelques centaines de  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ <sup>[29]</sup>. Il faut souligner que les rendements en méthanol changeaient sensiblement en fonction de l'orientation cristallographique de l'électrode semi-conductrice employée, par contre ils n'étaient apparemment pas influencés par la présence de la lumière<sup>[29]</sup>.

Mentionnons également le nombre considérable de travaux consacrés à la réduction électrochimique indirecte de CO<sub>2</sub> au moyen de complexes tels que, par exemple, les phthalocyanines et les porphyrines<sup>[30]</sup>.

4. Conclusions

Les résultats récents obtenus avec des cathodes métalliques, en particulier celles en cuivre, or et palladium, montrent que la perspective de réalisation de la réduction électrochimique de CO<sub>2</sub> à une plus grande échelle n'est pas nécessairement irréaliste[\*].

Il faut préciser, à ce propos, que la solubilité restreinte de CO<sub>2</sub> dans l'eau (de l'ordre de 0.033 M · dm<sup>-3</sup> sous 1 atm, à température ambiante) ne constitue pas à priori un obstacle à l'obtention de densités de courant cathodiques élevées. En effet, les cathodes poreuses, employées pour la réduction de l'oxygène dissous, atteignent actuellement des densités de courant de 400 mA · cm<sup>-2</sup> (par rapport à la surface apparente) et ceci bien que la solubilité de O<sub>2</sub> soit nettement plus faible que celle de CO<sub>2</sub>.

Le véritable problème réside dans l'activité électro-catalytiques des électrodes et son évolution en fonction du temps. Certains parmi les intermédiaires, formés lors de la réduction de CO<sub>2</sub> et adsorbés à la surface de l'électrode, peuvent en effet conduire à une désactivation relativement rapide. Par conséquent, pour juger des performances réelles des électrodes, il faut connaître les variations de leurs caractéristiques tension-courant et de la distribution des produits au cours des électrolyses prolongées. On peut s'attendre à ce que la tendance à former des intermédiaires bloquant la surface de la cathode dépende du mécanisme prépondérant de réduction de CO<sub>2</sub> et donc du matériau d'électrode employé. Si, jusqu'à 1984, l'acide formique et l'hydrogène étaient considérés comme seuls produits de la réduction de CO<sub>2</sub> en milieu aqueux (la formation de HCO<sub>2</sub>H étant décrite par la séquence des réactions (2), (3) et (4)), l'idée d'un mécanisme réactionnel unique, applicable à tous les matériaux d'électrode, doit actuellement être complètement abandonnée. Le fait que le monoxyde de carbone, un produit typique de réduction de CO<sub>2</sub> en milieu aproti-

que, soit également formé, en quantités importantes, en milieu aqueux sur des cathodes en or, argent et zinc, ainsi que la présence du méthane (jusqu'à 60%) et de l'éthylène, parmi les produits obtenus sur l'électrode de cuivre, montrent que même les métaux appartenant au même groupe du Tableau Périodique peuvent avoir à cet égard un comportement très différent.

Le mérite important des travaux récents résumés plus haut est de lever les préjugés concernant le choix des matériaux d'électrode favorables à la réduction de CO<sub>2</sub> à partir de solutions aqueuses. L'extension de ces études à d'autres métaux et alliages devrait permettre d'identifier de nouvelles cathodes à la fois actives et sélectives en ce qui concerne la nature des produits.

Received: January 21, 1988 [FR 54]

[1] M.E. Royer, *C.R. Acad. Sci. Paris* 70 (1870) 73.  
 [2] A. Cohen, S. Jahn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 37 (1904) 2836.  
 [3] R. Ehrenfeld, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 38 (1905) 4138.  
 [4] F. Fischer, O. Prziza, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 47 (1914) 256.  
 [5] M. Rabinovich, A. Mashovets, *Z. Elektrochem.* 36 (1930) 846.  
 [6] T.E. Teeter, P. van Rysselberghe, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 759.  
 [7] T.E. Teeter, P. van Rysselberghe, in: *Proc. 6th CITCE*, Butterworths, London (1955), p. 538.  
 [8] W. Paik, T.N. Andersen, H. Eyring, *Electrochim. Acta* 14 (1969) 1217.  
 [9] J. Ryu, T.N. Andersen, H. Eyring, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 3278.  
 [10] D.J. Schiffrin, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 56 (1973) 75.  
 [11] K. Ito, T. Murata, S. Ikeda, *Bull. Nagoya Inst. Technol.* 27 (1975) 369.  
 [12] Yu. B. Vassiliev, V.S. Bagotzki, N.V. Osetrova, O.A. Khazova, N.A. Mayorova, *J. Electroanal. Chem.* 189 (1985) 271.  
 [13] J. Giner, *Electrochim. Acta* 8 (1963) 857.  
 [14] C.J. Stalder, S. Chao, D.P. Summers, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6318.  
 [15] S. Chao, C.J. Stalder, D.P. Summers, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2723.  
 [16] C.J. Stalder, S. Chao, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3673.  
 [17] M. Spichiger-Ulmann, J. Augustynski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 81 (1985) 713.  
 [18] M. Spichiger-Ulmann, J. Augustynski, *Nouv. J. Chim.* 10 (1986) 487.  
 [19] K.W. Frese Jr., S. Leach, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 259.  
 [20] F. Solymosi, A. Erdohelyi, M. Kocsis, *J. Catal.* 77 (1981) 1003.  
 [21] Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, *Chem. Lett.* (1985) 1695.  
 [22] Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata, S. Suzuki, *Chem. Lett.* (1986) 897.  
 [23] Y. Hori, A. Murata, K. Kikuchi, S. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 728.  
 [24] R.L. Cook, R.C. MacDuff, A.F. Sammels, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1873.  
 [25] R.L. Cook, R.C. MacDuff, A.F. Sammels, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 2375.  
 [26] J.J. Kim, D.P. Summers, K.W. Frese Jr., *Extended Abstr. 172nd Meeting Electrochem. Soc., Honolulu*, oct. 18-23 (1987), No 833.  
 [27] S. Ikeda, S. Amakusa, H. Noda, Y. Saito, K. Ito, *Extended Abstr. 172nd Meeting Electrochem. Soc., Honolulu*, oct. 18-23 (1987), No 828.  
 [28] M. Halmann, *Nature (London)* 275 (1978) 115.  
 [29] D. Canfield, K.W. Frese Jr., *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1772.  
 [30] C. O'Connell, S.I. Hommeltoft, R. Eisenberg, in M. Aresta, G. Forti (Ed.): *Carbon Dioxide as a Source of Carbon*, NATO ASI Series, Ser. C, Vol. 206, Reidel, Dordrecht (1987), p. 33.  
 [31] J. Fischer, T. Lehmann, E. Heitz, *J. Appl. Electrochem.* 11 (1981) 742.

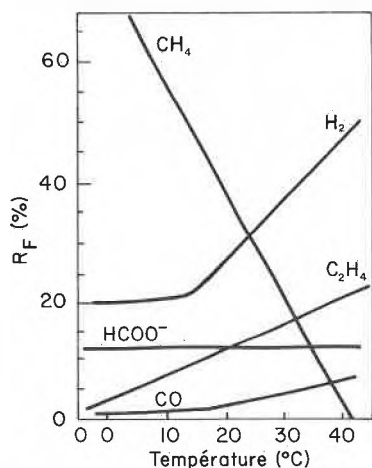


Fig. 5. Evolution des rendements en courant, R<sub>F</sub>, de différents produits de réduction sur une cathode de cuivre, en fonction de la température de l'électrolyse. Solution 0.5M de KHCO<sub>3</sub> saturée avec CO<sub>2</sub> (1 atm); densité de courant 5 mA · cm<sup>-2</sup><sup>[22]</sup>.

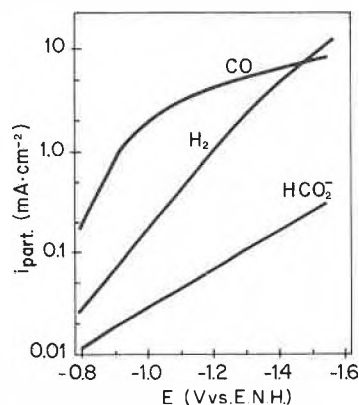


Fig. 6. Densités de courant partielles, correspondant à la formation du monoxyde de carbone, de l'hydrogène et du formiate sur une cathode en or, lors de l'électrolyse d'une solution 0.5M de KHCO<sub>3</sub> saturée avec CO<sub>2</sub> (1 atm), à température ambiante<sup>[23]</sup>.

[\*] Si les électrolyses de solutions aqueuses de CO<sub>2</sub> se sont limitées jusqu'à présent à des expériences de laboratoire, un procédé de fabrication de l'acide oxalique par réduction de CO<sub>2</sub> en milieu aprotique (acétonitrile) a, par contre, été développé à l'échelle pilote<sup>[31]</sup>.