



HAL
open science

Réduction électrochimique du CO₂ catalysé par un complexe moléculaire de Cobalt et un électrocatalyseur bimétallique Ni-Sn

Paul Rayess

► **To cite this version:**

Paul Rayess. Réduction électrochimique du CO₂ catalysé par un complexe moléculaire de Cobalt et un électrocatalyseur bimétallique Ni-Sn. Matériaux. Université de Poitiers, 2021. Français. NNT : 2021POIT2273 . tel-03639161

HAL Id: tel-03639161

<https://theses.hal.science/tel-03639161>

Submitted on 12 Apr 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École Doctorale :

Chimie Écologie Géosciences Agrosociétés « *Théodore Monod* »
Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique

Présentée par :

Paul RAYESS

**Réduction électrochimique du CO₂ catalysée par un complexe moléculaire de Cobalt et
un électrocatalyseur bimétallique Ni-Sn**

Directeur de Thèse : K. Boniface KOKOH

Co-directeur de Thèse : Clément COMMINGES

Soutenue le 07/06/2021 devant la Commission d'Examen

JURY

M. Marc ROBERT	Professeur des Universités, Université de Paris	Président
M. Laurent RUHLMANN	Professeur des Universités, Université de Strasbourg	Rapporteur
M. David CORNU	Professeur des Universités, Université de Montpellier	Rapporteur
M ^{me} Florence FOURCADE	Maître de Conférences, Université de Rennes 1	Examineur
M. K. Boniface KOKOH	Professeur des Universités, Université de Poitiers	Examineur
M. Clément COMMINGES	Maître de Conférences, Université de Poitiers	Examineur

À ma Famille...

شكراً

Remerciements

Rédiger une thèse scientifique pendant trois années est un travail difficile et il serait impossible sans le soutien de nombreuses personnes. Tout d'abord, un grand merci à toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenu durant cette thèse et qui ont contribué à rendre cette expérience agréable et inoubliable.

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) au sein de l'équipe E3 : du Site Actif au Matériau Catalytique (SAMCat). D'abord, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à mon directeur de thèse, Pr. K. Boniface KOKOH pour son temps, ses suggestions et ses conseils scientifiques tout au long de ce projet. J'adresse également mes remerciements à M. Clément COMMINGES, mon encadrant de thèse. Merci Clément pour les bons moments d'échange ensemble, pour ton soutien, pour tes conseils et surtout pour tes encouragements au cours de ces trois dernières années.

Je tiens aussi à remercier les membres de jury de ma thèse, Pr. Marc ROBERT, Pr. Laurent RUHLMANN, Pr. David CORNU et M^{me} Florence FOURCADE d'avoir jugé mon travail et consacré de leur temps à examiner mon manuscrit.

Je souhaite adresser un grand merci au personnel de l'IC2MP et particulièrement M. Yannick POUILLOUX, le directeur de l'institut, M^{me} Florence EPRON et M^{me} Catherine ESPECEL, directrices de l'équipe E3, pour leur accueil au sein du laboratoire. Je remercie aussi M. Têko W. NAPPORN pour ses conseils de grande rigueur scientifique et de m'avoir transmis ces expériences réalisées sur la synthèse des nanomatériaux, ainsi que pour les déjeuners avec sa famille les dimanches. Je remercie évidemment M^{me} Claudia GOMES DE MORAIS qui m'a beaucoup appris sur la spectroscopie FTIR ; merci Claudia pour ton soutien, ton aide et les moments d'échange agréables au laboratoire. Je remercie également Mme Karine SERVAT, M. Aurélien HABRIOUX, M. Jean-Christophe GUILLON, M. Nicolas ALONSO-VANTE, M. Laurent LEMEE et M. Brian GREGOIRE pour leurs contributions et leurs aides scientifique et technique tout au long de ce projet.

J'adresse mes sincères remerciements au Pr. Emil RODUNER, Mme Shankara RADHAKRISHNAN et Clarissa GRAY de l'Université de Prétoria en Afrique du Sud où j'ai eu

la chance de travailler dans leur laboratoire de chimie pendant un mois. Je vous remercie pour votre gentillesse et votre accueil.

Je n'aurais jamais abouti à la fin de ces trois ans de thèse sans le soutien, les encouragements et l'aide de mes collègues et mes amis. Je tiens à vous remercier tous et toutes très chaleureusement. Thamyres et Haihong merci du fond du cœur pour tous les moments agréables qu'on a passés ensemble, pour les soirées de rire, pour les discussions scientifiques, les pause-café, et surtout pour votre soutien les derniers mois. Vous me manquez énormément BB team. Lola (M^{me} Loupias) et Alexandre VA, un grand merci pour votre soutien inconditionnel, votre aide et votre gentillesse et surtout les fifis et les incroyables soirées. Je remercie également Paula, avec qui j'ai passé des moments inoubliables ; je te remercie d'avoir remonté mon moral chaque fois que je me sentais déprimé (le plus souvent autour d'un verre de vin). Merci pour Neha, Karla, Carlos, Camila, Karen, Perla et Damir, vous êtes les meilleurs, je suis chanceux de vous avoir rencontré. Mes sincères remerciements à Charly (mon grand), Nolwenn (Nono), Lilian (Loli), Alex Nau, Maxime, Rémy et Pierre pour l'ambiance amicale et leur bonne humeur.

Je remercie aussi mes amis et collègues libanais que j'ai eu la chance de faire leur connaissance à Poitiers : Lama, Ghadi, Zeina, Hiba, Zeinab et Rana un grand merci pour votre amitié et votre soutien.

Enfin, mes remerciements les plus sincères vont à ma famille, mes parents Ibrahim et Hayat, mes frères Michel et Pierre, mes sœurs Paula et Carla, mon beau-frère Joseph, ma belle-sœur Tina et ma nièce adorable Cataleya. Merci de m'avoir toujours soutenu, même quand ce n'était pas facile de le faire. Le simple fait de savoir que vous étiez là pour moi me donnais les bases dont j'avais besoin pour traverser les moments difficiles et atteindre mes objectifs. C'est une énorme source de réconfort de savoir à quel point je suis vraiment aimé.
JE VOUS AIME.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

CHAPITRE I - ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
--	----------

I. Dioxyde de Carbone	4
1. Généralités.....	4
2. Valorisation du CO ₂	4
II. Électrolyse	5
1. Fonctionnement d'un électrolyseur	6
2. Rendements faradique et énergétique.....	7
III. Réduction électrocatalytique du CO ₂	9
1. Considérations thermodynamiques.....	9
2. Considérations cinétiques.....	11
3. Voies pour les produits à un carbone C1	13
4. Voies pour les produits à deux carbones C2	16
5. Voies pour les produits à trois carbones C3.....	18
6. Facteurs déterminants des voies de réaction	19
7. Liaison métal-H	20
8. État de l'art des électrocatalyseurs pour la réduction du CO ₂	23
9. Support catalytique.....	46
IV. Conclusion et Stratégie	49

CHAPITRE II - MATERIELS ET METHODES	51
--	-----------

I. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs.....	52
1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG)	52
2. Diffraction des rayons X (DRX) :	52
3. Microscopie Électronique à Transmission (MET) et à Balayage (MEB) :.....	54
4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	56
5. Spectrométrie d'Émission par Plasma à Couplage Inductif (ICP-OES)	57

II. Caractérisations électrochimiques	57
1. Nettoyage de la verrerie :	57
2. Prétraitement du carbone Vulcan	58
3. Préparation des encres catalytiques	58
4. Cellule électrochimique	59
5. Mesures électrochimiques.....	60
6. Spectroscopie Infrarouge de réflexion <i>in situ</i> à Transformée de Fourier (FTIRS <i>in situ</i>)	64

CHAPITRE III - ELECTROLYSEUR SOUS FLUX.....67

I. État de l'art	68
1. Cellule électrolytique de type H.....	68
2. Système de cellule à flux.....	70
3. Électrode à diffusion de gaz GDE	75
II. Électrolyseur sous flux.....	77
1. Instrumentation du montage de l'électrolyseur sous flux.....	77
2. Cellule électrochimique type filter-press.....	80
3. Électrolyse.....	84
III. Méthodes d'analyses	86
1. Chromatographie en phase gazeuse μ -GC.....	86
2. Chromatographie en phase liquide CLHP	88
3. Résonance magnétique nucléaire RMN.....	90
IV. Paramétrage	92
V. Conclusion	94

Chapitre IV - Catalyseur Bimétallique Ni-Sn.....97

I. État de l'art	98
1. Étain	98
2. Nickel	100
3. Système bimétallique Nickel – Étain	100
II. Préparation des catalyseurs bimétalliques Ni-Sn	102
1. Synthèse polyol avec PVP	102
2. Synthèse polyol utilisant le citrate de sodium	103

3.	Synthèse de nanoparticules Ni@Sn supportées :	105
III.	Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs métalliques	107
1.	Caractérisation par ATD-ATG	108
2.	Caractérisation par microscopie électronique et analyses élémentaires par EDX et ICP-OES.....	111
3.	Caractérisation par DRX des catalyseurs.....	122
IV.	Caractérisations électrochimiques des catalyseurs métalliques	128
1.	Voltammétrie Cyclique des monométalliques.....	128
2.	Voltammétrie Cyclique des matériaux bimétalliques.....	131
V.	Électroréduction du CO ₂ sur les catalyseurs bimétalliques	134
1.	Quantification des produits liquides.....	135
2.	Réduction du CO ₂ sur le catalyseur bimétallique NiSn-C40.....	139
3.	Réduction du CO ₂ sur les catalyseurs bimétalliques PNiSn-C40 et Ni ₄ Sn ₆ -C40	142
4.	Réduction du CO ₂ sur les catalyseurs bimétalliques Ni@Sn et Ni@Sn-C40.....	146
5.	Comparaison.....	153
VI.	Conclusion.....	155

Chapitre V - Catalyseur moléculaire Coqpy..... 157

I.	Etat de l'art.....	158
II.	Étude par voltammétrie cyclique	162
1.	Préparation des encres catalytiques.....	162
2.	Voltammétrie Cyclique du Coqpy	163
III.	Étude par Spectroscopie Infrarouge de réflexion in situ	169
IV.	Électroréduction du CO ₂ sur les catalyseurs moléculaires.....	175
1.	Électroréduction du CO ₂ sur le Coqpy-Vulcan	176
2.	Électroréduction du CO ₂ sur le Coqpy-GO	179
3.	Électroréduction du CO ₂ sur le Coqpy-RGO	182
4.	Électroréduction du CO ₂ sur le Coqpy-NRGO	184
5.	Électroréduction du CO ₂ sur le Coqpy-NSRGO.....	186
V.	Conclusion	189

Conclusion Générale et Perspectives..... 191

Références Bibliographiques..... 195

INTRODUCTION

Le changement climatique, parallèlement aux progrès technologiques rapides, compte parmi les plus grands obstacles que l'humanité doit surmonter. Ces obstacles sont liés à l'augmentation du niveau du dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère, le principal gaz anthropique à effet de serre et le produit majeur de la combustion des ressources fossiles. Une activité intense a été observée récemment dans la recherche scientifique pour réduire le réchauffement climatique en valorisant cette molécule. Le CO_2 doit être considéré comme une matière première utile plutôt que comme un déchet pour la production de carburants et de produits chimiques plus intéressants utilisés dans l'industrie. Il existe plusieurs voies pour convertir le CO_2 en produits chimiques et carburants utiles, comme la conversion chimique, photochimique, électrochimique et biochimique.

La conversion du CO_2 par réduction électrochimique devient un sujet de plus en plus attrayant dans les domaines scientifique et industriel, du fait que le procédé pourrait être exploité dans des conditions normales de température et de pression. De même, les électrolytes peuvent être entièrement recyclés de sorte que la consommation globale en produits chimiques peut être réduite à de l'eau. De plus, la source d'électricité utilisée pour réduire le CO_2 pourrait être une énergie verte renouvelable sans générer à nouveau du CO_2 (hydraulique, éolienne, géothermique, photovoltaïque, ...). Néanmoins, des défis demeurent, notamment la cinétique lente de l'électroréduction du CO_2 même lorsque des électrocatalyseurs sont employés, la faible efficacité énergétique du procédé due à la réaction de décomposition du solvant à potentiel de réduction élevé et la consommation d'énergie élevée.

La réduction électrochimique du CO_2 peut se faire par des voies de réduction à deux, quatre, six, huit et même douze électrons en phases gazeuse, aqueuse et non aqueuse à des températures aussi bien basses qu'élevées. Les principaux produits de réduction sont le

monoxyde de carbone (CO), l'acide formique (HCOOH), le formaldéhyde (CH₂O), le méthane (CH₄), le méthanol (CH₃OH), l'éthylène (CH₂CH₂), l'éthanol (CH₃CH₂OH), ainsi que d'autres. Cependant, le développement d'un catalyseur efficace est important, car il n'y a actuellement aucun procédé à l'échelle industrielle qui utilise cette technologie en raison de la faible efficacité énergétique et pour des raisons économiques. Ainsi, des catalyseurs avec une activité optimisée, une sélectivité et une stabilité élevées doivent être développés.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre du projet collaboratif de recherche ANR EClock financé par l'Agence Nationale de la Recherche et en partenariat avec le Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire (LEM) de l'Université Paris Diderot et l'Université de Hong Kong. Ce projet vise à développer de nouveaux catalyseurs pour transformer électrochimiquement le CO₂ en CO, HCOOH et en des carburants plus réduits tels que le méthanol et le méthane utilisés dans l'industrie ou dans l'énergétique.

Durant cette thèse, un électrolyseur au CO₂ a été conçu et développé, impliquant une cellule électrochimique type filtre-pressé à flux continu. Du côté cathodique de la cellule, une électrode à diffusion de gaz (GDE) est utilisée dans le but d'atteindre des densités de courant élevées et donc une vitesse de formation des produits plus élevée. Les produits obtenus sont identifiés et quantifiés par des méthodes d'analyse couplées en ligne à la cellule électrochimique. Des catalyseurs bimétalliques à base de métaux de transition abondants sur terre (Sn et Ni) ont été synthétisés et caractérisés physico-chimiquement et électrochimiquement pour catalyser la réduction du CO₂ en milieu aqueux. Un autre catalyseur moléculaire à base de cobalt a permis également la réalisation de l'électroréduction du CO₂.

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Dioxyde de Carbone

1. Généralités

Le dioxyde de carbone ou gaz carbonique est un composé chimique inorganique constitué d'un atome de carbone et de deux atomes d'oxygène et dont la formule brute est CO_2 . C'est une simple molécule covalente linéaire, dans laquelle deux atomes d'oxygène sont chacun liés avec une double liaison à un seul atome de carbone situé au centre de la molécule ; l'angle de liaison est de 180° . À température ambiante et pression atmosphérique, il existe sous forme de gaz non inflammable, incolore et inodore et il est l'un des gaz à effet de serre. Il forme de la neige carbonique solide à une température de -78.5°C . Avec une énergie de liaison $\text{C}=\text{O}$ ($E_{\text{C}=\text{O}} = 782 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) beaucoup plus élevée que les énergies de liaison $\text{O}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{C}$ (485 et $607 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement), le CO_2 est plutôt chimiquement stable ¹. Il se dissout partiellement dans l'eau ($1,45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) à 25°C et à pression atmosphérique et forme un acide faible appelé acide carbonique H_2CO_3 selon l'équation suivante ² :



Le dioxyde de carbone présente deux sites réactionnels différents : l'atome de carbone qui est un site électrophile tandis que les atomes d'oxygène sont des sites nucléophiles, ce qui améliore son activation ou sa conversion ³.

2. Valorisation du CO_2

Depuis des décennies, l'utilisation du dioxyde de carbone a montré des avantages économiques et environnementaux importants en tant que matière première pour la synthèse de produits chimiques et de carburants ⁴. Ce gaz émis par les combustibles fossiles, contribue de manière significative au réchauffement climatique de notre planète. Malgré le grand nombre de recherches effectuées sur la conversion du CO_2 en produits réutilisables et moins polluants, il existe peu de procédés industriellement viables comme les synthèses

d'urée, de méthanol, d'acide salicylique et de polycarbonates⁵⁻⁷. La capture et le stockage du CO₂ sont des méthodes innovantes car elles permettent de le convertir en une large gamme de molécules plateformes telles que le monoxyde de carbone CO, l'acide formique HCOOH, le méthane CH₄, le méthanol CH₃OH, l'éthanol C₂H₅OH et l'éthylène C₂H₄. À ce jour, la conversion du CO₂ est réalisée par des méthodes biologiques^{7, 8}, biochimiques^{4, 9, 10}, thermochimiques¹¹, photochimiques¹¹⁻¹³, photoélectrochimiques^{14, 15} et électrochimiques¹⁶⁻²⁰. Le défi associé à la conversion du CO₂ est principalement lié à sa stabilité thermodynamique. Pour avoir une vitesse de réaction adéquate pour la conversion du CO₂ en produits chimiques, des catalyseurs sont utilisés. Suivant les phases dans lesquelles le catalyseur et les réactifs sont présents, la catalyse peut être soit homogène, soit hétérogène. Contrairement aux catalyseurs homogènes qui nécessitent des conditions relativement douces, les catalyseurs hétérogènes sont stables même à des températures et pressions élevées, et peuvent être séparés des réactifs et des produits formés²¹. Dans cette thèse, nous nous concentrerons sur la conversion électrochimique du CO₂.

II. Électrolyse

L'électrochimie est une branche de la chimie concernée par l'étude des changements chimiques provoqués par le passage d'un courant électrique et par la production d'énergie électrique fournie lors des réactions chimiques. Dans les systèmes électrochimiques composés généralement de deux conducteurs électroniques (une électrode) et d'un conducteur ionique (un électrolyte), des processus et des facteurs affectent le transfert de charge à travers l'interface électrode / électrolyte. Ces systèmes constituent la cellule électrochimique. La charge électrique est transportée à travers les électrodes (métal, carbone, semi-conducteurs...) par le mouvement des électrons. Dans la phase électrolytique constituée généralement de fluides (liquides ou gaz) contenant des espèces ioniques, la charge est portée par le mouvement des ions. Une différence de potentiel peut être mesurée en volts (V) entre les électrodes d'une cellule électrochimique. La cellule électrochimique peut fonctionner en tant que générateur d'énergie électrique et dans ce cas on a une pile

électrochimique, ou bien en tant qu'électrolyseur et cela, en fournissant de l'énergie électrique au système.

L'électrolyse permet à une réaction d'oxydoréduction non favorable thermodynamiquement de se produire par le passage d'un courant électrique à travers un électrolyte. C'est donc le processus par lequel l'énergie électrique est convertie en énergie chimique.

1. Fonctionnement d'un électrolyseur

Un électrolyseur est constitué de deux électrodes, une cathode et une anode, chacune étant en contact avec un électrolyte ; elles sont reliées entre elles par un générateur de tension ou de courant. Lors de l'application d'une tension électrique, des réactions électrochimiques ont lieu à la cathode, le siège de la réduction, et à l'anode où se produit l'oxydation. Dans un électrolyseur, la cathode est reliée au pôle négatif du générateur car les électrons passent de l'électrode vers l'électrolyte, tandis que l'anode est reliée au pôle positif (figure 1).

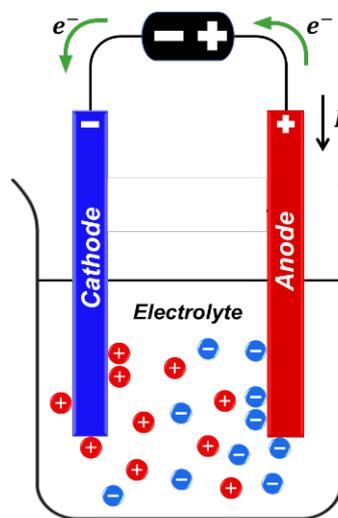


Figure 1 : Schéma d'un électrolyseur.

La tension de cellule pour un électrolyseur est exprimée de la manière suivante :

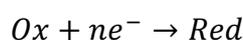
$$U = E_{anode} - E_{cathode} + \sum |\eta| + IR_{cellule} \quad (2)$$

avec E_{anode} et $E_{cathode}$ les potentiels thermodynamiques des réactions anodiques et cathodiques respectivement calculables par la relation de Nernst ; η les surtensions cathodiques et anodiques et $IR_{cellule}$ la contribution de la résistance de l'électrolyte et des électrodes (de la cellule d'électrolyse) autrement appelée chute ohmique. Ainsi, la tension de cellule d'électrolyse est une grandeur toujours positive ²².

L'étude bibliographique sur les différents types d'électrolyseurs utilisés pour la réduction électrochimique du CO₂ sera développée dans le chapitre III ainsi que la description du montage électrocatalytique conçu au cours des travaux de cette thèse.

2. Rendements faradique et énergétique

On considère une réaction cathodique dans laquelle une espèce oxydante est réduite en échangeant n électrons selon :



Selon la loi de Faraday, le nombre de moles n d'une substance subissant un changement électrochimique suite à un passage d'un courant électrique I pendant un temps t est proportionnelle à la charge électrique ; et les masses des différentes substances libérées par la même quantité d'électricité sont directement proportionnelles à leurs équivalents chimiques. Par conséquent, on peut établir :

$$Q = I \times t = n_e \times F \quad (3)$$

avec Q = la charge électrique (en Coulomb C),

I = l'intensité de courant (en Ampère A),

t = le temps de l'électrolyse (en secondes),

n_e = le nombre de moles d'électrons échangé (en mol).

F = la constante de Faraday (96 485 C.mol⁻¹)

Deux grandeurs caractérisent un électrolyseur, le rendement faradique EF et le rendement énergétique ou efficacité énergétique de la cellule ε . Le rendement faradique d'une substance produite ou consommée pendant une électrolyse est le rapport de la charge théorique nécessaire à sa production ou sa consommation sur la charge totale délivrée :

$$EF = \frac{Q_{theorique}}{Q_{totale}} \quad (4)$$

Ce rendement peut également être calculé selon :

$$EF = \frac{n_{experimental}}{n_{theorique}} \quad (5)$$

$n_{experimental}$ est le nombre de moles expérimental de la substance produite, obtenu par analyse et quantification des prélèvements des échantillons gazeux ou liquide réalisés au cours de l'électrolyse. Alors que $n_{theorique}$ est le nombre de moles théorique calculé de cette substance à partir de la charge électrique (Eq. 3) au moment du prélèvement.

Un rendement faradique égal à 1 signifie que la charge électrique permet de produire une seule espèce chimique. Souvent ce rendement est inférieur à l'unité en raison de l'existence de plusieurs réactions concurrentes à l'interface électrode / électrolyte.

Le rendement énergétique d'un électrolyseur est le rapport entre les potentiels thermodynamiques et le rendement faradique sur la tension de cellule (U) :

$$\varepsilon = EF \frac{\Delta E_{th}}{U} = EF \frac{E_{anode} - E_{cathode}}{U} \quad (6)$$

A noter que le terme $\frac{\Delta E_{th}}{U}$ est égal au rapport de l'énergie électrique minimale théorique sur l'énergie électrique consommée nécessaire à la production d'une quantité de substance chimique par électrolyse.

III. Réduction électrocatalytique du CO₂

La conversion du dioxyde de carbone par réduction électrochimique a attiré une grande attention ces dernières années en raison de ses nombreux avantages ²³:

- Le processus est contrôlable par les potentiels d'électrode et est réalisable à température ambiante ;
- Les électrolytes sont entièrement recyclables et les réactions à l'anode peuvent être réalisées avec de l'eau ;
- L'électricité utilisée pour piloter le processus peut être obtenue par des sources d'énergie renouvelables comme les sources solaires, éoliennes, hydroélectriques, géothermiques, ou décarbonées tel que le nucléaire ;
- Les systèmes de réaction électrochimique sont compacts, modulaires, à la demande et faciles à mettre à l'échelle.

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, le dioxyde de carbone est une molécule linéaire stable, et les réactions du CO₂ sont dominées par des attaques nucléophiles sur le carbone qui est un site électrophile. La conversion du CO₂ par réduction électrochimique en des produits chimiques réutilisables en industrie nécessite des catalyseurs et un apport d'énergie appropriés. Cela pose plusieurs défis fondamentaux surtout en catalyse et en électrochimie.

1. Considérations thermodynamiques

Concernant la réduction du CO₂ en carburants liquides, hydrocarbures ou gaz de synthèse (syngas) CO + H₂, les étapes impliquant plusieurs électrons sont généralement plus favorables que l'étape de formation du radical anion CO₂^{•-}. Cette réaction est très défavorable dans un milieu protique en raison du potentiel redox très négatif de - 1,90 V vs ENH dans une solution aqueuse. Et cela en raison d'une grande énergie de réorganisation entre la molécule linéaire et l'anion radical courbé qui est due à un changement d'hybridation entre le radical anion CO₂^{•-} hybridé sp² et la molécule de CO₂ (hybridée sp) ^{3, 24-26}.

Le tableau 1 résume les demi-réactions de réduction du CO₂ ainsi que leurs potentiels standards d'oxydoréduction par rapport à l'ENH dans une solution aqueuse de pH 7 à 25 °C et 1 bar. A noter que les potentiels standards des réactions listées dans le tableau 1 concernent uniquement les solutions aqueuses ; les valeurs de potentiel dans des solutions non aqueuses sont différentes de celles mentionnées dans ce tableau. Ces potentiels standards ne sont pas très négatifs par rapport à la réaction de dégagement de dihydrogène (HER) dans une solution aqueuse de pH 7 ($E^0 = -0,41 \text{ V}$)^{24,25}. Une compétition entre la réaction de dégagement de H₂ et les réactions de réduction du CO₂ a lieu à cause des limitations cinétiques de ces réactions²⁷.

PRODUIT	DEMI-REACTION	E° (V vs ENH)
RADICAL ANION	$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^{\cdot -}$	-1,90
MONOXYDE DE CARBONE	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	-0,53
ACIDE FORMIQUE	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	-0,61
ION FORMIATE	$CO_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow HCOO^-$	-0,43
FORMALDEHYDE	$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	-0,48
METHANOL	$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0,38
METHANE	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-0,24
ÉTHANOL	$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_5OH + 3H_2O$	-0,33
ÉTHYLENE	$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_4 + 4H_2O$	-0,34
ÉTHANE	$2CO_2 + 14H^+ + 14e^- \rightarrow C_2H_6 + 4H_2O$	-0,27
PROPANOL	$3CO_2 + 18H^+ + 18e^- \rightarrow C_3H_7OH + 5H_2O$	-0,32
DIHYDROGENE	$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2HO^- + H_2$	-0,41

Tableau 1 : Potentiels standards des demi-réactions de réduction du CO₂ dans une solution aqueuse à pH = 7.

Il faut noter que les potentiels d'équilibre théoriques diminuent avec l'augmentation du pH selon l'équation de Nernst²⁸. La figure 2 montre les potentiels d'équilibre en fonction des valeurs de pH pour les réactions principales de réduction du CO₂ à 25 °C.

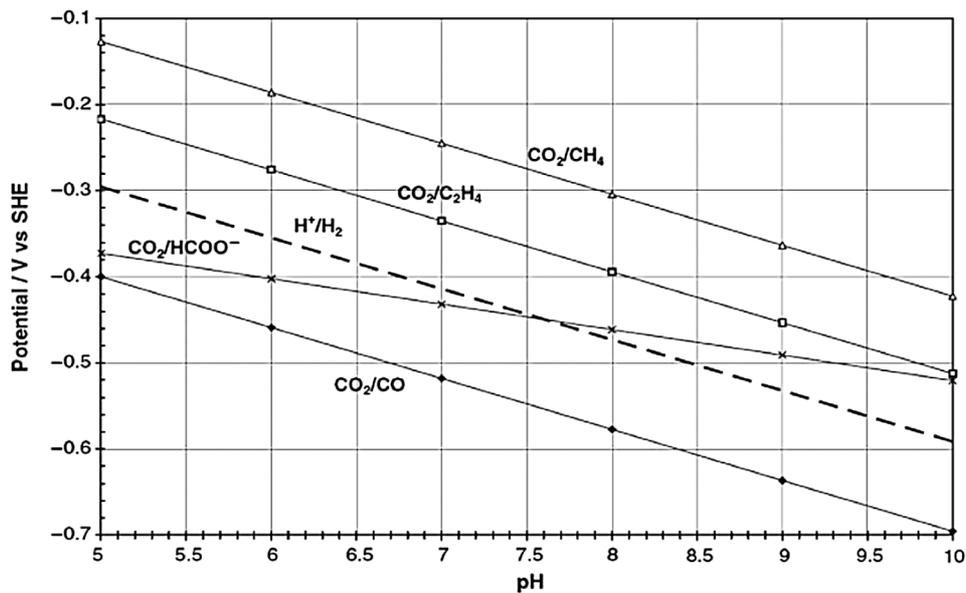


Figure 2 : Les potentiels d'équilibre en fonction du pH pour les produits principaux de la réaction de réduction du CO₂ à 25 °C ²⁹.

2. Considérations cinétiques

L'assemblage des noyaux et la formation de liaisons chimiques pour convertir le CO₂ en molécules énergétiques plus complexes n'est pas assez facile à obtenir. La réduction du CO₂ est fortement limitée par la cinétique de réaction. Une façon pour y parvenir est de convertir en premier temps le CO₂ en syngas CO et H₂ et en un second temps d'utiliser ce gaz de synthèse pour former des carburants liquides selon le processus de Fischer-Tröpsch ⁶. Une deuxième voie de conversion est une transformation direction du CO₂ en combustibles par des procédés électrocatalytiques. Afin de rendre ces procédés cinétiquement possibles à réaliser, un seul catalyseur unique peut être utilisé pour catalyser la séquence des étapes de la conversion du CO₂ en hydrocarbures ou alcools. Plusieurs catalyseurs peuvent aussi être employés et ainsi, chacun catalyse une étape de la transformation globale du CO₂ en hydrocarbures ²⁴.

Alors pour que la réduction électrochimique du CO₂ soit effectuée de manière efficace, il est nécessaire d'avoir des électrocatalyseurs actifs et stables pour la cathode où la réaction de réduction du CO₂ a lieu, ainsi que des électrodes et des électrolytes qui ont une conductivité élevée et permettent un transport de masse des réactifs et des produits vers et

depuis les couches du catalyseur. Ainsi, la performance et la faisabilité économique du procédé d'électroréduction seront déterminées par :

- L'efficacité énergétique qui mesure l'énergie totale utilisée pour obtenir le produit souhaité et qui est calculée selon l'équation 7 :

$$\varepsilon = \sum_i \frac{E_i^0 EF_i}{E_i^0 + \eta} \quad (7)$$

avec E_i^0 le potentiel de cellule pour un produit i , EF_i l'efficacité faradique du produit i et η la surtension dans la cellule.

- L'efficacité faradique qui détermine la sélectivité du procédé pour un produit donné, obtenue selon l'équation 4 et qui peut être écrite de la façon suivante ³⁰ :

$$EF = \frac{n \times n_e \times F}{Q_{totale}} \quad (8)$$

- La densité de courant qui permet d'obtenir le taux de conversion. Elle est définie comme étant l'intensité du courant divisée par la surface de l'électrode cathodique (surface géométrique) :

$$j = \frac{I}{S} \quad (9)$$

avec j la densité du courant (en mA.cm⁻²), I l'intensité du courant exprimée en mA et S la surface géométrique de la cathode en cm².

- La stabilité du catalyseur.
- Les coûts du processus y compris la consommation de matériaux, les coûts d'investissement et d'électricité.

L'adsorption de la molécule de CO₂ à la surface des electrocatalyseurs est la première étape du mécanisme de la réaction de réduction. Le CO₂ adsorbé possède trois structures de coordination principales, la coordination de l'oxygène, la coordination du carbone et la coordination mixte (Figure 3). Après l'adsorption du CO₂ à la surface, la molécule va obtenir

son premier électron et se transforme en radical anionique courbé $\text{CO}_2^{\bullet-}$ adsorbé. Les différents modes de liaison du CO_2 à la surface du catalyseur peuvent conduire à des voies de réaction différentes et donc, des produits différents.

Dans ce qui suit, nous montrons les mécanismes proposés dans la littérature pour obtenir les produits à un atome de carbone (produits C1), les produits à deux atomes de carbone (produits C2) et les produits à trois atomes de carbones (produits C3).

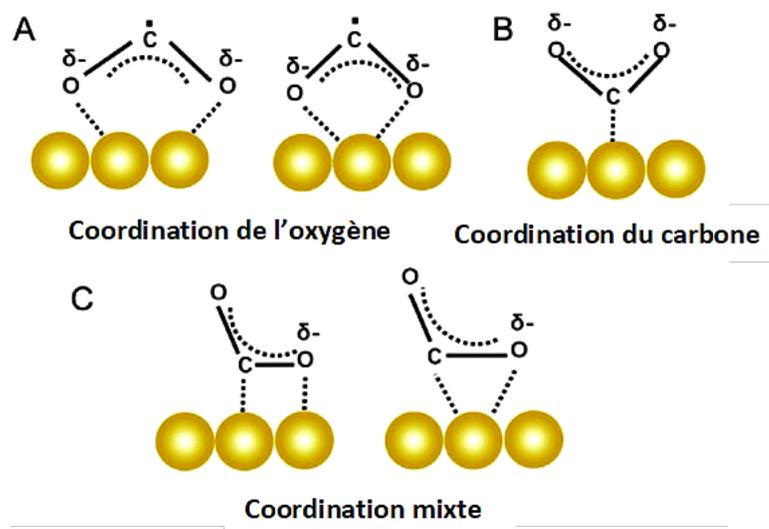


Figure 3 : Les trois structures de coordination possibles pour le $\text{CO}_2^{\bullet-}$ adsorbé : (A) coordination de l'oxygène, (B) coordination du carbone et (C) coordination mixte ³¹.

3. Voies pour les produits à un carbone C1

Les principaux produits à un seul carbone C1 obtenus de la réaction de réduction du CO_2 (CO₂RR) sont l'acide formique (HCOOH), le monoxyde de carbone (CO), le formaldéhyde (HCHO), le méthanol (CH_3OH) et le méthane (CH_4).

La formation de l'ion HCOO^- ou de HCOOH peut se produire selon trois voies différentes :

- i. L'insertion de la molécule de CO_2 dans la liaison métal-hydrogène, où l'intermédiaire se lie à la surface du catalyseur *via* les atomes d'oxygène de manière monodentée ou bidentée (voir figure 4-A) ³².
- ii. La réaction entre le radical anion $\text{CO}_2^{\bullet-}$ et les protons H^+ (figure 4-B) ³³.
- iii. La réaction entre le CO_2 et les groupes hydroxyle de surface pour former de l'hydrogencarbonate adsorbé (figure 4-C) ^{34, 35}.

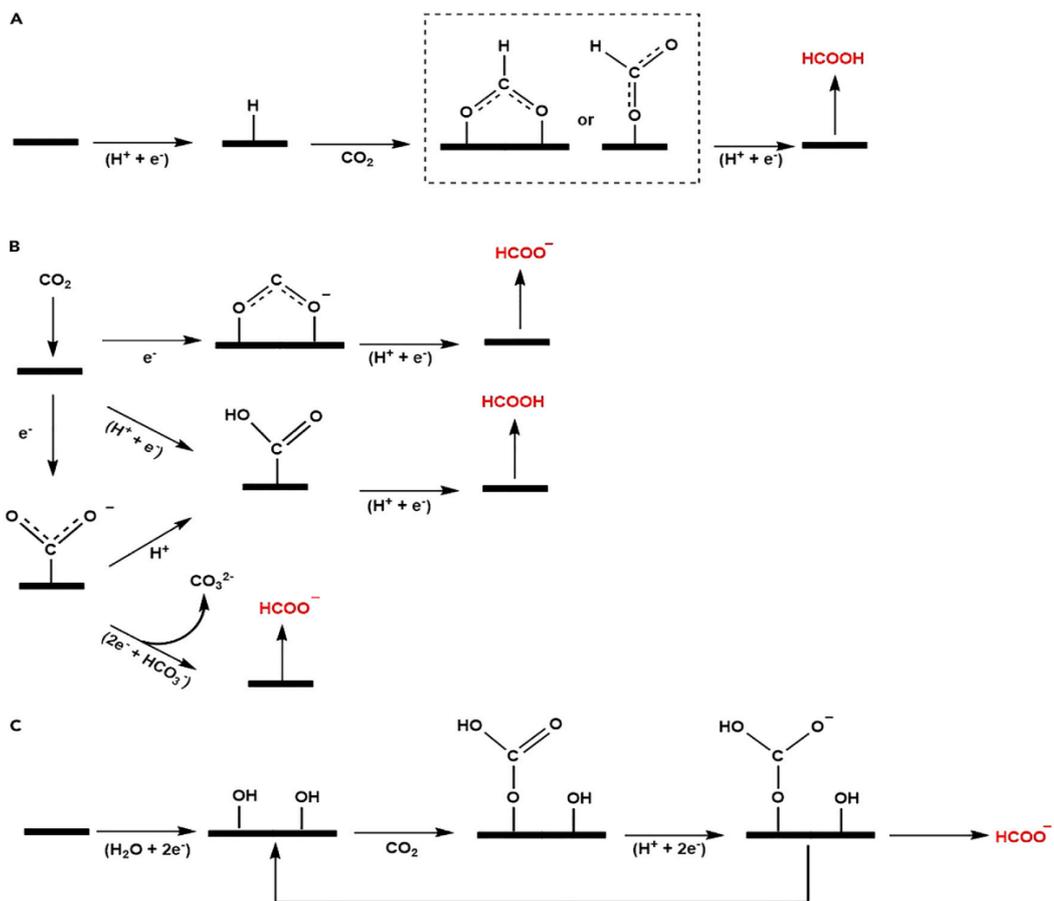


Figure 4 : Voies de réaction possibles pour la réduction du CO_2 en HCOOH ou HCOO^- ^{35, 36}.

Le monoxyde de carbone (CO) se produit *via* la formation d'un intermédiaire carboxyle (*COOH) par un transfert de proton – électron à la molécule de CO_2 (Figure 5) ^{32, 35}.

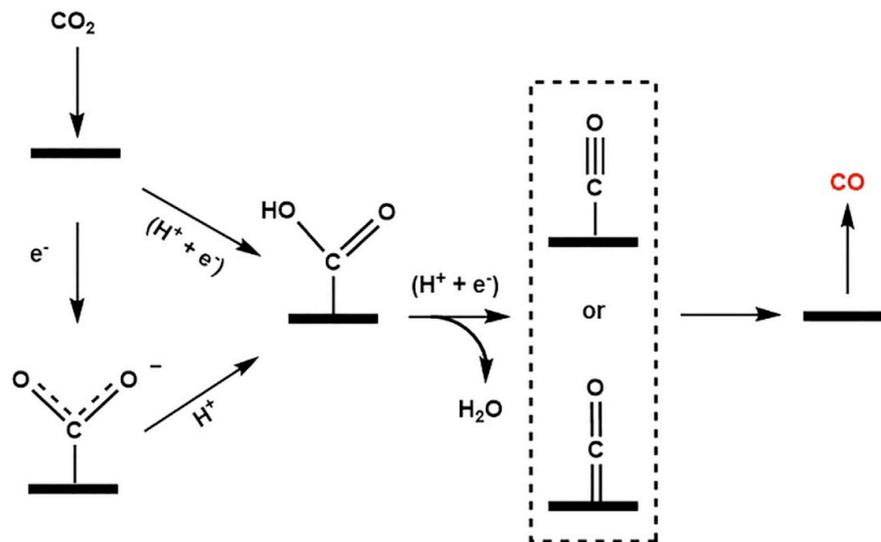


Figure 5 : Voie de réaction possible pour la réduction du CO_2 en CO ^{32, 35, 36}.

HCHO , CH_3OH et CH_4 peuvent être générés par la formation préalable d'un radical $\bullet\text{CO}$ suivie de son hydrogénation en $\bullet\text{CHO}$, $\bullet\text{CH}_2\text{O}$ (qui se désorbe en HCHO) et $\bullet\text{CH}_3\text{O}$ (méthoxy) ³⁷. De plus, l'intermédiaire $\bullet\text{CH}_3\text{O}$ peut se convertir en CH_4 , laissant un radical $\bullet\text{O}$ à la surface, qui se désorberait en H_2O (Figure 6-A) ³⁸. Une autre façon de former du CH_4 provient également de la formation de $\bullet\text{CO}$ en surface puis son hydrogénation en $\bullet\text{COH}$, qui sera ensuite déshydraté pour former $\bullet\text{C}$. Par hydrogénation, cet intermédiaire forme du CH_4 (Figure 6-B).

D'autres mécanismes qui diffèrent de ceux évoqués dans cette partie sont également proposés dans la littérature ³⁹.

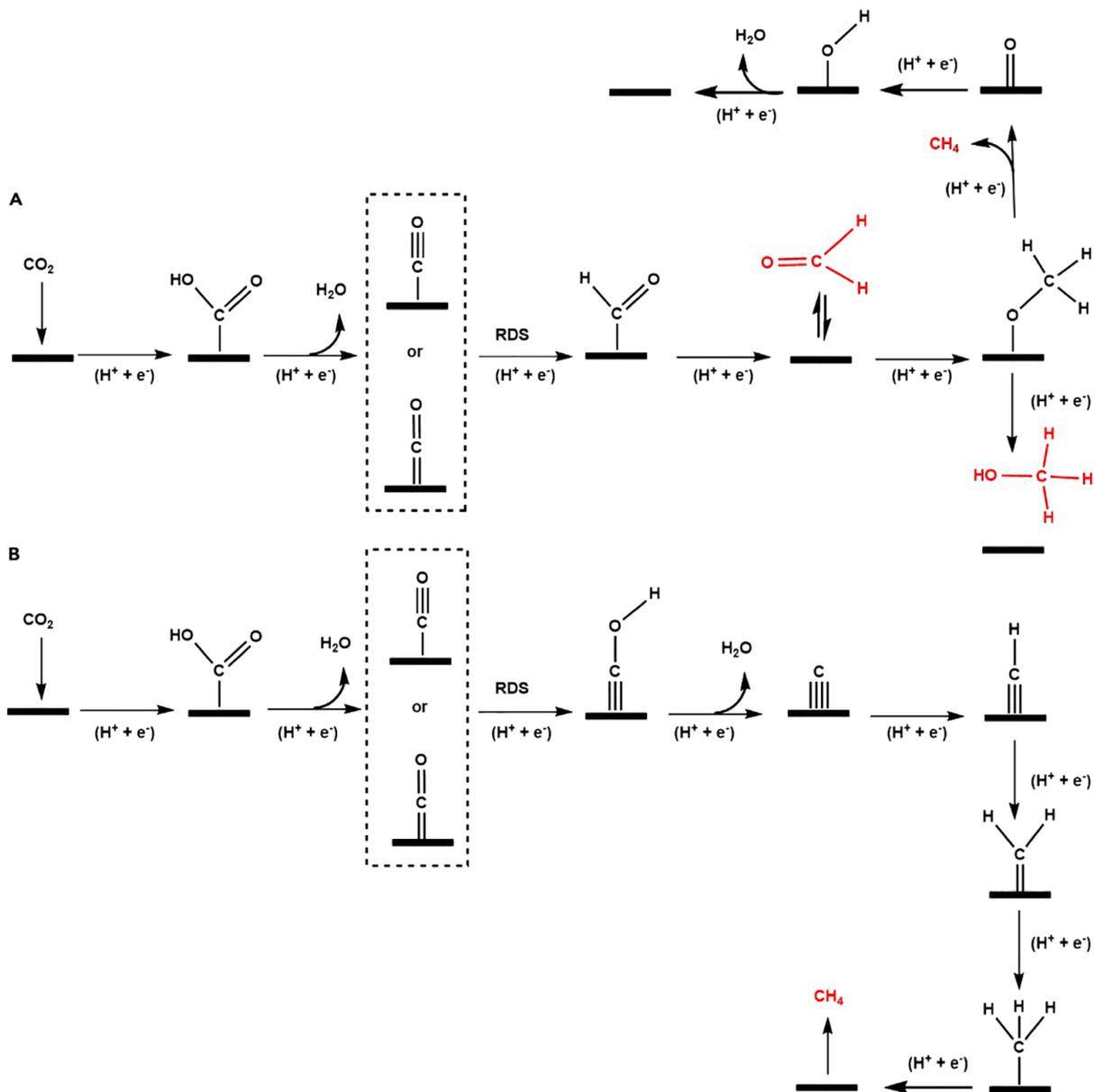


Figure 6 : Voies de réaction possibles pour la réduction du CO₂ en produits HCHO, CH₃OH et CH₄.^{35, 36.}

4. Voies pour les produits à deux carbones C2

A. J. Garza *et al.* ont proposé des mécanismes de formation des produits à deux atomes de carbones (C2) sur des surfaces en cuivre et cela, en se basant sur des simulations de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et des observations expérimentales⁴⁰. La formation du monoxyde de carbone est considérée comme le point de départ des réactions

de réduction en produits C2. Les deux prochaines étapes sont la formation des intermédiaires $\bullet\text{CHO}$ et $\bullet\text{COCHO}$. Ce dernier est le principal intermédiaire pour générer des composés C2 et pour déterminer la sélectivité entre l'éthylène et l'éthanol, qui peuvent être convertis en glyoxal $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ et subir une réaction supplémentaire pour former du glycolaldéhyde $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, de l'éthylène glycol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ et de l'acétaldéhyde $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Une autre voie possible est l'hydrogénation du $\bullet\text{COCHO}$ en $\bullet\text{COCHOH}$, qui peut également réagir pour former de l'acide acétique (CH_3COOH), de l'acétaldéhyde et de l'éthylène (Figure 7).

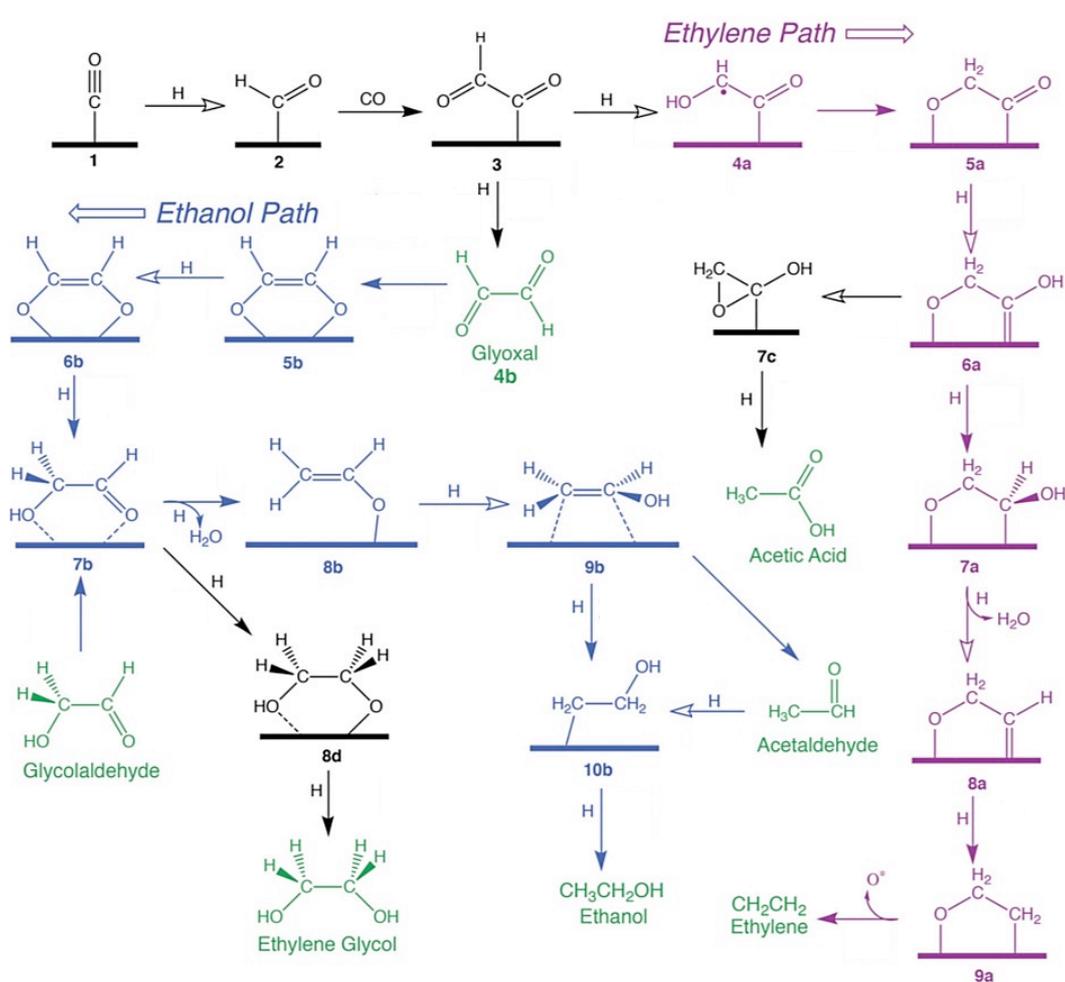


Figure 7 : Mécanismes proposés pour la réduction du CO en produits C2 sur des surfaces de cuivre ⁴⁰.

5. Voies pour les produits à trois carbones C3

La production des produits à trois carbones C3 par la réduction du CO₂ reste toujours un défi. À ce jour, les seuls produits C3 rapportés pour cette réaction électrochimique sont le 2-propanol ((CH₃)₂CHOH), le 1-propanol (CH₃CH₂CH₂OH) et l'acétone ((CH₃)₂CO). Le mécanisme probable pour l'électroconversion du CO₂ en n-propanol⁴¹, 2-propanol et en acétone est représenté sur la figure 6-A. Alternativement, le HCO_{ads} (formé par l'ajout de 3e⁻ et 3H⁺ au CO₂) est couplé avec une espèce C2 pour former un intermédiaire adsorbé en C3, ce qui conduit ensuite à la formation du n-propanol, 2-propanol et/ou de l'acétone (Figure 8-A)⁴². Une hypothèse a été émise proposant un mécanisme de formation du propanol : un intermédiaire C2 adsorbé à la surface du catalyseur subit un couplage intermoléculaire C-C avec un intermédiaire C1 adjacent, suivi d'un transfert proton / électron pour former du propanal (CH₃CH₂CHO), qui sera enfin réduit en C₃H₇OH (Figure 8-B)^{35, 43}.

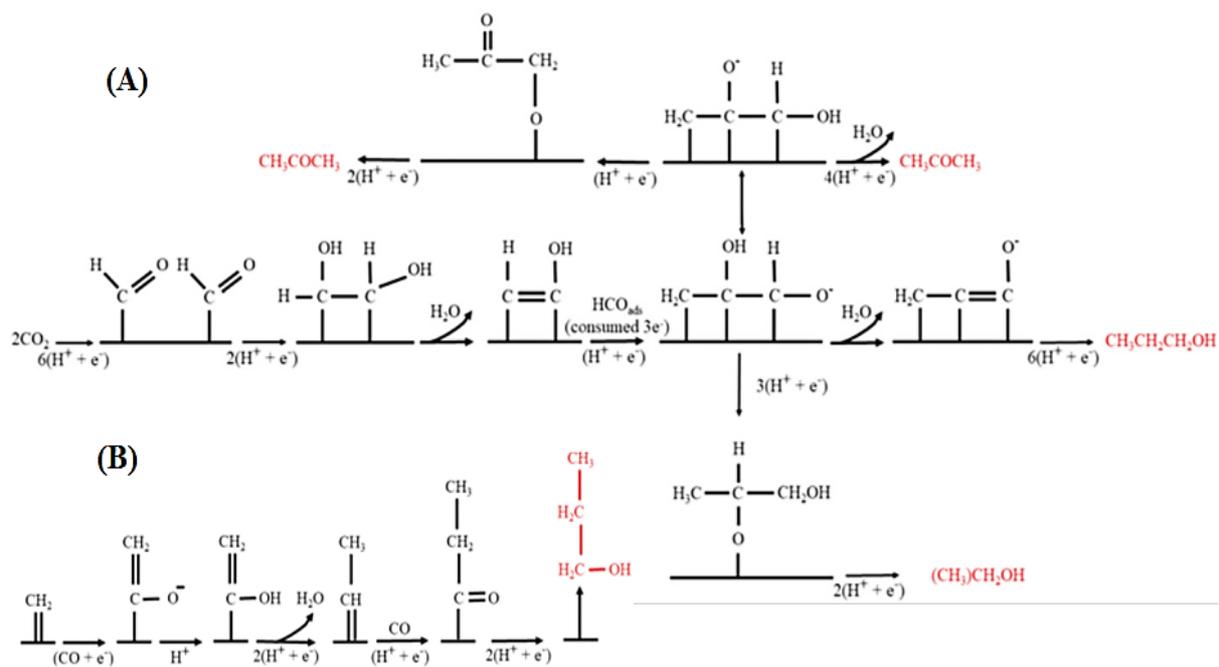


Figure 8 : Voies de réactions possibles pour la réduction du CO₂ pour produire du n-propanol, du 2-propanol et de l'acétone^{35, 42}.

6. Facteurs déterminants des voies de réaction

Les voies de réduction du CO_2 dépendent de la nature de l'intermédiaire formé sur la surface du catalyseur ; ainsi la liaison entre les intermédiaires réactionnels et la surface des catalyseurs doit être optimisée, car une liaison extrêmement forte conduit à la contamination du catalyseur, alors qu'une liaison trop faible bloque le début des autres réactions. Les intermédiaires $\text{CO}_2^{\bullet-}$ et $(\text{CO})_2^-$ qui sont impliqués dans certains des mécanismes de formation des produits C1 et C2, sont particulièrement sensibles aux propriétés intrinsèques des matériaux d'électrode ainsi qu'au milieu extérieur.

En 1994, Hori *et al.* ont suggéré que la formation du radical anion $\text{CO}_2^{\bullet-}$ est la première étape de la réaction de réduction du CO_2 à la surface des métaux tels que l'or (Au), l'argent (Ag), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn) dans un milieu aqueux. Alors que le radical COOH^\bullet semble être l'intermédiaire favorable à la surface du cadmium (Cd), étain (Sn), indium (In), plomb (Pb), thallium (Tl) et mercure (Hg) ⁴⁴.

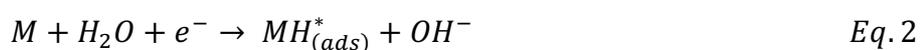
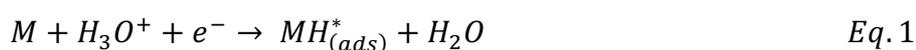
Sur les électrodes en métaux tels que In, Sn, Hg et Pb, l'acide formique et le formiate sont les principaux produits. Quant au cuivre (Cu), il peut même favoriser la réaction de réduction du CO en produits C3 ⁴⁵.

La morphologie de la surface et les facettes du catalyseur sont également des facteurs qui influencent la sélectivité d'un matériau. A. J. Garza *et al.* ont rapporté que le ratio des produits C1/C2 ou C1/C3 est fortement affecté par la morphologie de la surface de Cu, où la face Cu(100) conduit à une sélectivité plus élevée vis-à-vis les produits contenant des liaisons C-C que la face Cu(111) plus condensée^{32, 40}.

En plus des propriétés intrinsèques, les effets du pH et du solvant peuvent influencer le comportement des protons pour diriger la voie de la réaction de réduction⁴⁶. Le contrôle des propriétés acido-basiques et des activités des matériaux au cours des étapes de réaction de réduction est essentiel pour parvenir à la synthèse des hydrocarbures à longue chaîne utilisant des produits C2 ⁴⁷.

7. Liaison métal-H

Comme déjà mentionné dans la partie précédente, la réaction de dégagement d'hydrogène HER se déroulant en milieu aqueux, est en concurrence avec la réaction de réduction du CO₂. La première étape de l'HER étant l'adsorption de l'atome d'hydrogène sur la surface métallique (M) du catalyseur selon les équations 1 (en solution acide) et 2 (en solution basique).



Les mécanismes de la réduction électrochimique du CO₂ sont toujours incertains malgré les études réalisées. Autre que les mécanismes impliquant le radical CO₂•⁻ comme intermédiaire réactionnel et qui est défavorable énergétiquement, le CO₂ peut être inséré dans la liaison métal – hydrogène pour former l'intermédiaire M-OOCH^{2, 48}. Dans la réaction de réduction du CO₂ en HCOO⁻, la catalyse par des complexes métalliques implique la coordination du CO₂ ou son insertion dans une liaison hydrure métallique pour produire une espèce formiate. Ainsi, une proposition du mécanisme d'insertion de la molécule de CO₂ dans la liaison M-H est représenté selon le mécanisme de la figure 9.

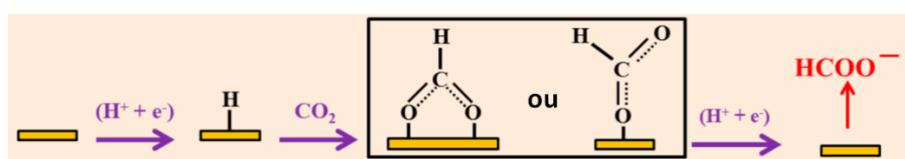


Figure 9 : Voie possible de l'insertion du CO₂ dans une liaison métal-hydrogène donnant du formiate

32

Bien que d'autres voies catalytiques soient possibles, le schéma représenté dans la figure 10 montre les mécanismes les plus fréquemment cités pour la réduction catalytique du H⁺ et du CO₂ en H₂, HCOO⁻ et CO. Lors d'un transfert d'électrons à un potentiel redox donné, l'intermédiaire réduit peut se protoner pour former un hydrure métallique, ou activer

directement le CO₂. Dans la voie de protonation représenté en rouge sur le schéma de la figure 10, un hydrure métallique se forme et peut réagir soit avec un deuxième proton pour former H₂, soit avec du CO₂ pour produire du formiate (mécanisme en vert). Quant au CO, il est généralement le produit de l'activation directe du CO₂ comme indiqué selon le mécanisme en bleu ⁴⁹.

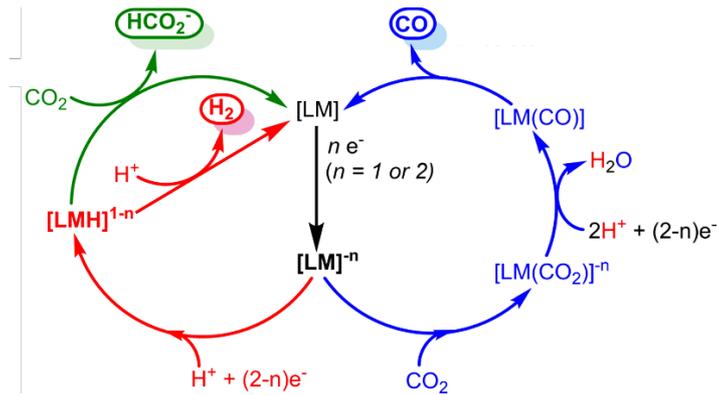


Figure 10 : Schéma généralisé de la réduction catalytique du H⁺ et du CO₂ en H₂, HCO₂⁻ et CO ⁴⁹.

Un mécanisme d'hydrogénation du CO₂ pour former de l'acide formique, du CO et du formaldéhyde basé sur une insertion de CO₂ dans la liaison M-H est représenté dans la figure 11 ⁵⁰.

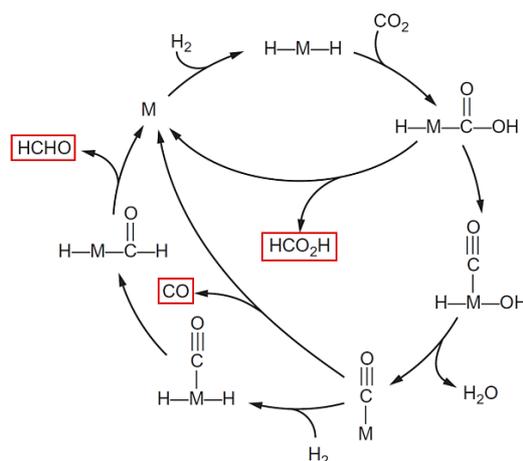


Figure 11 : Mécanisme d'hydrogénation du CO₂ en acide formique, formaldéhyde et CO ^{50, 51}.

Kang *et al.* ont établi une analyse mécanistique détaillée de la réduction électrocatalytique du CO₂ par un complexe d'Iridium où le CO₂ a été inséré dans la liaison Ir-H comme indiqué dans la figure 12⁵². L'électrolyse a été réalisée dans de l'acétonitrile / eau ; le catalyseur montre une sélectivité pour la réduction du CO₂ en formiate et une petite quantité d'hydrogène se forme résultant de la réduction de l'eau. De même, différentes études sur des complexes de ruthénium ont été réalisées. Ces complexes ont montré leur efficacité pour la réduction du CO₂ en acide formique en proposant des mécanismes impliquant l'insertion de la molécule du CO₂ dans la liaison Ru-H⁵³.

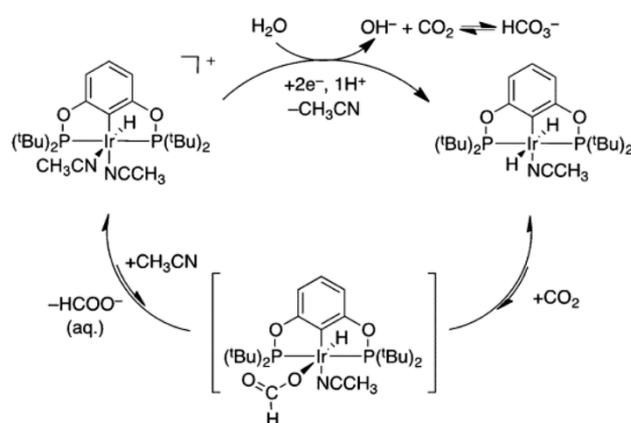


Figure 12 : Mécanisme proposé pour la réduction électrocatalytique du CO₂ avec le complexe d'Iridium dans un mélange de H₂O / MeCN⁵².

Durant cette thèse, une collaboration entre notre équipe et l'Université de Prétoria en Afrique du Sud a permis de réaliser une étude sur l'électroréduction de l'acide formique, un produit de la réduction du CO₂, en alcools sur des électrodes d'oxyde d'indium In₂O₃⁵⁴. Dans cette étude, un mécanisme probable a été proposé pour la réduction de l'acide formique en méthanol impliquant la liaison In-H (figure 13). In₂O₃ est réduit d'abord en In⁰, puis In-H*_{ads} est formé à la surface de la cathode par réduction d'un électron de H⁺. Cette espèce active peut transférer deux électrons et un proton vers l'acide formique pour former l'espèce In^I et le méthanediol intermédiaire, la forme hydratée du formaldéhyde. Le méthanediol peut alors subir une réduction supplémentaire induite par les espèces de la surface In-H*_{ads} aboutissant ainsi au méthanol.

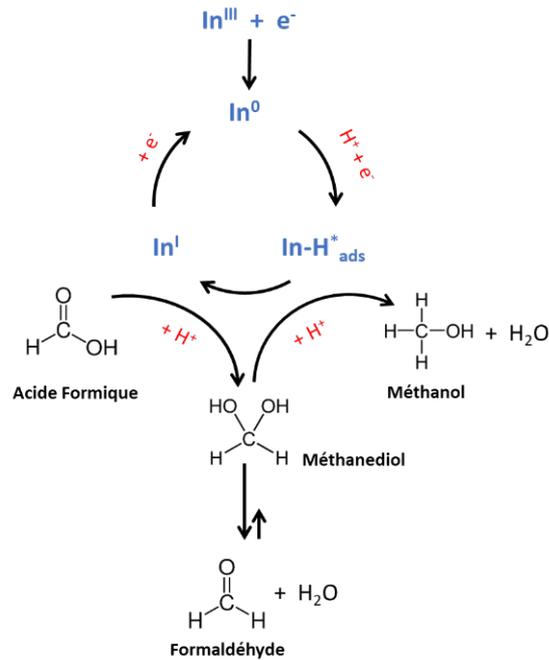


Figure 13 : Mécanisme proposé pour la réduction de l'acide formique en méthanol sur une électrode d'oxyde d'indium In_2O_3 ⁵⁴.

8. État de l'art des électrocatalyseurs pour la réduction du CO_2

La réaction électrochimique de réduction du CO_2 (CO₂RR) comprend les étapes élémentaires suivantes :

- 1) L'adsorption du CO_2 sur les sites actifs du catalyseur ;
- 2) L'activation du CO_2 pour former des intermédiaires réactionnels ;
- 3) La dissociation de la liaison C–O comprenant la participation de protons et le transfert des électrons ;
- 4) La désorption des produits réduits des sites actifs du catalyseur.

La sélectivité du produit obtenu de la CO₂RR dépend de plusieurs facteurs : la concentration des réactifs, le potentiel de l'électrode, la température, la nature de l'électrocatalyseur utilisé comme cathode et l'électrolyte (aqueux ou non aqueux). Comme cela est bien connu, en général les électrocatalyseurs régissent la sélectivité de la CO₂RR. Étant donné que la formation du radical anion $\text{CO}_2^{\bullet-}$ est thermodynamiquement défavorable et nécessite un potentiel élevé (- 1,9 V vs ENH), cela rend la réduction du CO_2 plus compliquée

à conduire vers les produits souhaités et donc dans la plupart des études réalisées un mélange de produits a été obtenu. Dans un milieu aqueux, la CO₂RR est en compétition avec la réaction de dégagement d'hydrogène (HER). Pour éviter que H₂ devienne le produit principal de la réaction, le catalyseur doit être sélectionné et conçu de manière à ce que la production de H₂ soit minimisée ou au moins à ce que l'hydrogène soit activé sans se recombinaison (étapes de Tafel, Volmer...); cela favoriserait la cinétique de réduction du CO₂ en des molécules organiques plateformes¹⁸.

Différentes classifications des électrocatalyseurs pour la CO₂RR ont été réalisées au cours des années^{27, 28, 55-59}. Dans cette partie, nous décrirons différents catalyseurs (métalliques, moléculaires et alliages métalliques) rapportés pour la réduction électrochimique du CO₂.

a) Catalyseurs Métalliques

La réduction électrochimique du CO₂ sur les métaux a été largement étudiée au cours des dernières années. Les métaux contiennent des sites actifs à leur surface, ce qui rend possible cette réaction de réduction au travers de phénomènes d'adsorption/désorption. Le métal possède deux rôles pendant cette réaction : la délivrance d'électrons et la stabilisation des espèces réduites. Les études récentes ont de plus en plus utilisé des structures de surface modifiées des catalyseurs comme les nanomatériaux pour avoir plus de sites actifs et par la suite améliorer les performances des catalyseurs. Des électrocatalyseurs possédant une surtension faible et une sélectivité élevée sont nécessaires pour la réduction électrochimique du CO₂.

Les électrodes métalliques peuvent être classées en quatre catégories dans un milieu aqueux et trois catégories pour les milieux non aqueux^{56, 60}.

En solution aqueuse : les métaux tels que In, Sn, Hg, Pb, Cd et Tl, sont sélectifs vis-à-vis de la production d'acide formique, alors que le zinc, l'or, l'argent, le palladium et le gallium favorisent la formation du monoxyde de carbone. Le cuivre métallique (Cu⁰) présente une activité électrocatalytique élevée vis-à-vis de la formation des hydrocarbures, des aldéhydes et des alcools, tandis que le nickel Ni, le fer, le platine et le titane Ti présentent une faible activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction du CO₂^{28, 60}.

Dans les électrolytes non aqueux, et sur une cathode en Pb, Tl ou Hg, le CO₂ se dimérise principalement en acide oxalique (COOH)₂ ; si un mélange de monoxyde de carbone et d'ions carbonates sont obtenus sur des électrode de Cu, Ag, Au, In, Zn et Sn, ⁶¹ dans ce type de milieu, une formation sélective en CO est obtenue sur Ni, Pd ou Pt. Les éléments Al, Ga et ceux du groupe VIII (sauf Ni, Pd et Pt) s'avèrent très actifs pour la transformation du CO₂ en CO et en acide oxalique ⁶⁰.

Dans ce qui suit, nous limiterons notre étude aux électrocatalyseurs utilisés dans un milieu électrolytique aqueux et nous présenterons leur sélectivité en produits de réduction.

De nombreuses premières études sur la réduction électrochimique du CO₂ ont été menées dans des milieux aqueux avec des électrodes métalliques à haute surtension d'hydrogène comme le mercure et le plomb, visant la suppression de l'HER. Hori et Suzuki, en 1982, ont montré que le courant partiel de formation de l'ion formiate HCOO⁻ sur une électrode en Hg, ne dépend pas du pH à un potentiel constant, tandis que l'HER est proportionnelle à l'activité du proton⁶². L'acide formique était le produit majeur de la réduction électrochimique du CO₂ dans les milieux aqueux, à quelques exceptions près qui signalaient des détections du méthanol et de méthane avec une densité de courant extrêmement faible.

En 1985, Hori et ses collègues ont réalisé la réduction du CO₂ avec diverses électrodes métalliques par une électrolyse à une densité de courant constante de 5 mA.cm⁻² et dans un électrolyte aqueux de KHCO₃ 0,5 M. Ils ont montré que la réduction du CO₂ dans un milieu aqueux donne du CO, CH₄ et d'autres hydrocarbures ainsi que de l'acide formique à température ambiante et à pression atmosphérique ; la réaction est très reproductible, et la sélectivité du produit dépend de la nature de l'électrode métallique utilisée ⁶³.

Dans leurs travaux, Sakata et ses collaborateurs ont étudié la réduction du CO₂ avec 32 métaux à -2,2 V vs. ECS dans du KHCO₃ à 0,05 M. Ils ont montré que les électrodes Ni et Pt, qui donnent à peine des produits de réduction de CO₂ à ambiante et à pression atmosphérique, catalysent la réduction du CO₂ en CO ou en acide formique sous une pression élevée de 60 bar ⁶⁴⁻⁶⁶.

Certains auteurs ont rapporté que les métaux nobles Au et Ag présentent de bonnes performances catalytiques pour la conversion du CO₂ en CO à des surtensions modérées. La réduction électrochimique du CO₂ sur des nanoparticules d'or⁶⁷⁻⁷⁰, des films d'or⁷¹, des nanofils d'or⁷², ou encore sur de faibles quantités d'or déposées sur des supports de nanotubes de carbone⁷³, a largement été étudiée ; néanmoins le coût élevé de ce métal précieux peut être un frein à son utilisation à grande échelle. Ahangari *et al.* ont montré que la performance des cathodes en or dépend de la configuration de la cellule d'électrolyse. L'efficacité faradique pour la production du CO était de 80-90 %, indépendamment de la concentration de l'électrolyte KHCO₃ dans une cellule à flux alors que cette efficacité diminuait de 75 à 35 % lorsque la concentration de KHCO₃ est augmentée de 0,05 M à 0,5 M dans une cellule batch⁷⁰. L'argent a un coût inférieur à l'or et peut le remplacer car il montre une bonne sélectivité pour la conversion du CO₂ en CO⁷⁴⁻⁷⁷. Récemment, Ming Ma *et al.* ont rapporté que le dérivé d'oxyde de l'argent nanostructuré présente de bonnes performances catalytiques (efficacité faradique de 80 %) pour la réduction du CO₂ en CO avec une surtension de 0,49 V et qui est inférieure de 400 mV par rapport à l'argent polycristallin⁷⁸.

Des études pour comprendre le mécanisme de la voie de réaction de la réduction électrochimique du CO₂ sur des catalyseurs à base de métaux nobles sont toujours en cours de réalisation mais, en raison de la nécessité de catalyseurs avec de meilleures performances (densité de courant et sélectivité plus élevées) et à moindre coût pour des applications en industrie, beaucoup de travaux se sont concentrés sur la recherche de catalyseurs alternatifs à base de métaux non nobles.

Dans la plupart des cas, les produits finaux de la réaction de réduction du CO₂ sont le formiate et le monoxyde de carbone qui nécessitent une réduction et un traitement supplémentaires pour devenir des produits chimiques ou des combustibles utiles⁷⁹. Un grand effort a été récemment porté sur les électrodes de cuivre car c'est le seul métal de transition qui soit capable de convertir le CO₂ en une variété d'hydrocarbures et d'alcools et qui nécessite une surtension élevée (-1 V vs. ERH) en permettant au CO adsorbé de se réduire davantage et de former des molécules telles que le méthane, le méthanol, l'éthylène et l'éthanol^{28, 29, 79}. Bien que Cu nécessite une surtension élevée pour la réduction du CO₂, son pouvoir à catalyser la formation d'hydrocarbures a attiré beaucoup d'attention sur la conception et la synthèse de nouveaux catalyseurs à base de cuivre avec des performances

contrôlables (contrôle de la sélectivité en modifiant le potentiel) et une surtension plus faible en modifiant la structure ^{45, 80-93}.

Des premières études révèlent qu'un catalyseur de dérivé d'oxyde de cuivre est capable de convertir le CO₂ en CO et HCOOH à des potentiels de presque - 0,5 V vs. ERH. L'amélioration de la sélectivité est due aux sites actifs qui se lient fortement au CO ⁸⁰. Des études récentes montrent que les catalyseurs de dérivé d'oxyde de cuivre possédant une morphologie nanostructurée, synthétisés par électrodéposition ou activés par procédé plasma ont des performances catalytiques beaucoup plus améliorées pour la réduction du CO₂ en hydrocarbures à des surtensions plus faibles et avec une densité de courant plus élevée ^{93, 94}. Mistry *et al.* ont développé des électrocatalyseurs de Cu en utilisant une approche de traitement par plasma (H₂ et O₂). Les résultats ont montré que l'activité et la sélectivité du catalyseur étaient considérablement améliorées, ce qui était attribué à une couche d'oxyde stable (Cu₂O) qui s'est formée à la surface de la feuille de cuivre pendant le traitement au plasma. Ces catalyseurs oxydés par plasma atteignent des potentiels de début de réduction (onset potential en anglais) faibles pour le CO, le formiate et l'éthylène, ainsi qu'une sélectivité exceptionnelle pour l'éthylène de 60 % à -0,9 V vs. ERH ⁹³. La sélectivité en hydrocarbures était fonction du traitement au plasma (Figure 14). D'autre part, le pH peut probablement augmenter considérablement la rugosité de la surface et joue un rôle important dans la sélectivité vis-à-vis des produits (diminution de la quantité de méthane dans la figure 14) ^{90, 95}.

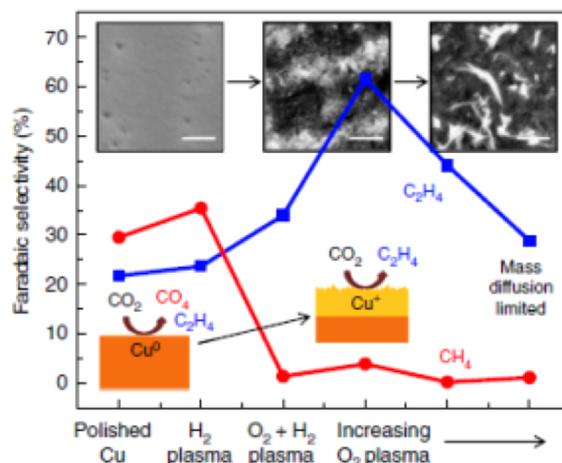


Figure 14 : La sélectivité en hydrocarbures des feuilles de Cu traitées au plasma. De gauche à droite, les clichés MEB montrent la feuille de Cu métallique traitée au plasma H₂, la feuille de Cu traitée au plasma O₂ 20 W pendant 2 minutes avec une sélectivité optimale en éthylène et les nano-aiguilles avec une surface élevée sur l'échantillon oxydé avec O₂ 100 W pour 10 min ⁹³.

Engelbrecht *et al.* ont modifié la surface de l'électrode de cuivre par un traitement *in situ* en ajoutant de l'oxygène au réactif gazeux au lieu d'un traitement *ex situ* effectué dans les travaux de Mistry *et al.* La surface de l'électrode a donc été modifiée en utilisant O₂ et CO₂. Les résultats ont montré que la sélectivité vis-à-vis du produit est fonction de la quantité de O₂ dans le mélange gazeux. Ainsi, l'ajout d'une petite quantité de O₂ diminue efficacement la formation d'hydrogène alors qu'aucune amélioration de C₂H₄ n'a été observée. Une fois que la quantité de O₂ dépasse les 10 %, C₂H₄ se forme et l'efficacité faradique augmente jusqu'à 30 %. D'après les analyses DRX et MEB, ces observations peuvent être liées à une réduction partielle de la couche Cu₂O à la surface de l'électrode ⁹⁶.

Dans leurs travaux, N. E. Şahin *et al.* ont synthétisé des nanocatalyseurs de cuivre supportés sur du carbone mésoporeux (Cu/FDU-15). La conversion du CO₂ conduit principalement à l'acide formique ; ainsi les électrolyses réalisées ont montré que ces matériaux mésostructurés permettent la conversion du CO₂ en acide formique avec une efficacité faradique de 21,3 % à une surtension de 290 mV, avec l'hydrogène comme seul produit secondaire (Figure 15). Un modèle géométrique de détermination de la surface de cuivre métallique accessible a été développé pour tenir compte des différences de densités de courant. L'activité du catalyseur est en corrélation avec la surface métallique calculée, confirmant que les canaux mésoporeux agissent comme voie de diffusion pour la molécule

de CO₂ et que toute la surface de Cu est accessible même si les particules sont piégées dans la matrice de carbone ⁸⁵.

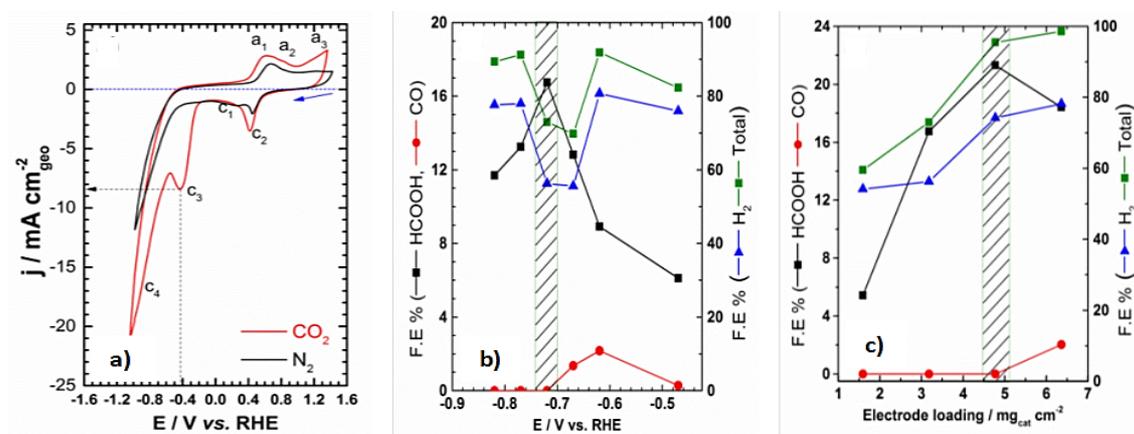


Figure 15 : (a) Voltammogrammes cycliques du catalyseur Cu/FDU-15 carbonisé à 350 °C dans un milieu NaHCO₃ 0,5 M saturé par N₂ (noire) et CO₂ (rouge) à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹.

Efficacité faradique (FE) des produits de réaction pour Cu / FDU-15-350 en fonction (b) des potentiels appliqués et (c) à différentes charges massiques d'électrode dans un électrolyte NaHCO₃ 0,5 M ⁸⁵.

Il est possible de modifier la structure du cuivre polycristallin pour obtenir une meilleure activité catalytique ^{81, 97, 98}. Dans leurs travaux récents, Lojudice et *al.* se sont concentrés sur la sélectivité des produits C2 dans la réduction électrochimique du CO₂ en concurrence avec la réaction de dégagement d'hydrogène HER et ont utilisé différentes tailles et formes de nanocristaux de Cu comme catalyseurs (cubiques et sphériques). Ils ont constaté que les cubes de petites tailles présentent la même activité catalytique pour HER et CO₂RR avec CH₄ et HCOO⁻ comme produits principaux. L'augmentation de la taille des nanocubes améliore les performances catalytiques pour la réduction du CO₂ et des espèces C2 sont les principaux produits obtenus (Figure 16). Les diffractogrammes de rayons X ont révélé que la différence d'activité catalytique est liée à la différence de morphologie des différentes tailles ⁹⁷.

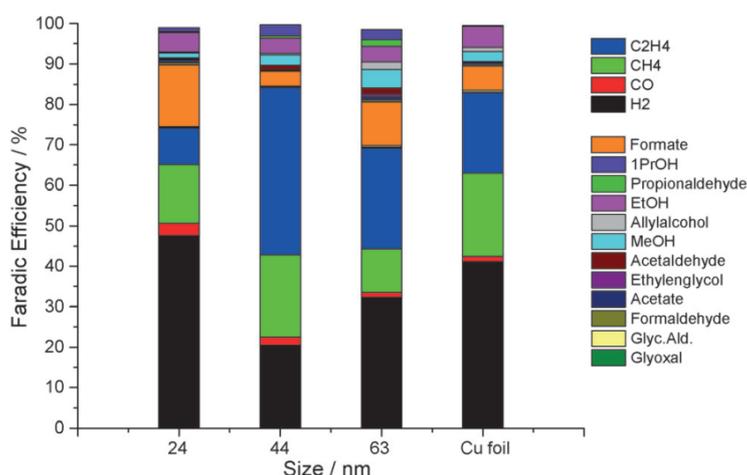


Figure 16 : Les rendements faradiques de chaque produit selon la taille des nanocubes Cu et la feuille de Cu à -1,1 V vs. ERH ⁹⁷.

Pendant des années, l'acide formique était le principal produit observé sur les métaux présentant des surtensions pour la HER très élevées, tels que Pb, Hg, In, Sn, Cd et Tl ²⁸. Le tableau 2 montre les métaux utilisés en tant que cathode avec les produits obtenus par réduction du CO₂ dans un milieu aqueux ou non aqueux ^{58,99}.

Métaux	Produits	
	Milieu aqueux	Milieu non-aqueux
<i>Métaux du groupe sp</i>		
Cu, Zn, Sn	HCOOH	-
In, Si, Sn, Pb, Bi, Cu, Zn, Cd,	HCOOH, CO, hydrocarbure	-
Hg	-	Hydrocarbure, CO, CO ₂ ⁻
In, Sn, Pb, Cu, Au, Zn, Cd	-	CO
In, Sn, Au, Hg	-	Acide oxalique
In, Tl, Sn, Pb, Zn, Hg	-	-
<i>Métaux du groupe d</i>		
Ni, Pt	-	CO, CO ₂ ⁻
Ni, Pd, Rh, Ir	HCOOH, CO	-
Fe, Ru, Ni, Pd, Pt	Hydrocarbure	-
Ti, Nb, Cr, Mo, Fe, Pd	-	Acide oxalique
Mo, W, Ru, Os, Pd, Pt	CH ₃ OH	-
Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir	CO	-

Tableau 2 : Vue d'ensemble des cathodes métalliques utilisées pour l'électroréduction du CO₂ avec les produits formés majoritairement ^{58,99}.

Les électrodes à base de Sn ont été moins étudiées que celles à base de Cu, néanmoins, ces derniers temps, elles attirent de plus en plus d'attention. Les chercheurs ont réalisé que les catalyseurs à base de Sn pourraient être plus sélectifs et les plus proches d'être appliqués industriellement pour l'électroréduction du CO₂ en raison de leur sélectivité pour la production d'acide formique dans des milieux aqueux et de leur surtension élevée^{63, 100-105}. Plusieurs facteurs peuvent affecter les performances des catalyseurs à base de Sn lorsqu'ils sont utilisés pour la CO₂RR. Ainsi, en ce qui concerne l'électrolyte, SO₄²⁻ et Na⁺ peuvent donner des efficacités faradiques et des rendements énergétiques plus élevés, tandis que HCO₃⁻ et K⁺ ont donné plus de HCOOH avec une efficacité faradique de 63 %. A noter que l'efficacité faradique du HCOOH augmentait avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte¹⁰⁶. Aussi la température joue un rôle sur la performance du catalyseur Sn ; de ce fait une température élevée pourrait entraîner une diminution de l'efficacité faradique de HCOOH et une augmentation du dégagement d'hydrogène¹⁰⁷. En 2017, Del Castillo *et al.* ont synthétisé des nanoparticules de Sn pures (10 à 15 nm) supportés sur du carbone et ont caractérisé leur performances électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction du CO₂ par voltammétrie cyclique et puis par des tests d'électrolyse. Ainsi, pour une densité de courant de 150 mA.cm⁻², une efficacité faradique de 70 % a été obtenue avec une concentration en formiate égale à 2.5 g.L⁻¹. Il a été possible d'obtenir une concentration de formiate supérieure à 16 g.L⁻¹ en augmentant la densité de courant à 200 mA.cm⁻² mais au détriment de l'efficacité faradique¹⁰⁵.

Les matériaux à base de Zn ont également été exploités comme catalyseurs pour la réduction du CO₂. Généralement, la CO₂RR sur une électrode de Zn pur est sélectif pour la formation de HCOOH et de CO en solution aqueuse¹⁰⁸. Des études récentes ont montré que la performance électrochimique des catalyseurs à base de Zn dépend fortement de la morphologie des catalyseurs ainsi que du catholyte. Par exemple, une efficacité faradique pour le CO de 93 % a été atteinte sur l'électrode nanométrique de Zn dans une solution aqueuse de NaCl saturée en CO₂ alors qu'elle n'était que de 18 % sur l'électrode de Zn en bulk¹⁰⁹. De plus, le catalyseur de Zn à l'échelle nanométrique est résistant à la désactivation lors de l'électrolyse à long terme. Un catalyseur nanostructuré de dendrite de Zn a été préparé par Rosen *et al.* par dépôt électrochimique de Zn sur une feuille de Zn ; il a montré une efficacité élevée de 80 % pour la réduction du CO₂ en CO dans de l'hydrogénocarbonate

aqueux ¹¹⁰. Un catalyseur Zn hexagonal a également été préparé par électrodéposition de ZnCl₂ sur une feuille de Zn. Les résultats ont indiqué que la facette Zn (101) favorisait la formation de CO tandis que la facette Zn (002) favorisait le dégagement d'hydrogène pendant l'électrolyse du CO₂ ¹¹¹.

Innocent *et al.* ont étudié la réduction du dioxyde de carbone sur une électrode en plomb en milieu aqueux ¹¹². Malgré la formation de H₂ en concurrence avec la réduction du CO₂ dissous en solution, le formiate HCOO⁻ a été détecté et quantifié en chromatographie avec un rendement faradique de 65 à 90 %. Les résultats optimaux ont été obtenus dans la plage de pH de 7 à 9 et à une tension cathodique de - 1,6 V vs ECS. Cette étude a également révélé que la température de fonctionnement jouait un rôle dans la réaction d'hydrogénation du CO₂ en formiate en milieu aqueux. Ainsi, la sélectivité augmentait jusqu'à 90 % lorsque la température diminue de 20 à 4 °C.

b) Catalyseurs Bimétalliques

Récemment, les catalyseurs bimétalliques ont attiré beaucoup d'attention parce qu'ils permettent d'accéder à des propriétés catalytiques qui ne peuvent pas être imitées sur des électrodes monométalliques. De plus, il est possible de concevoir un catalyseur bimétallique composé uniquement d'éléments chimiques abondants et qui peut réduire efficacement le CO₂ avec des faibles surtensions ¹¹³. Dans cette partie, nous aborderons certains électrocatalyseurs bimétalliques utilisés pour réduire le CO₂ en CO, hydrocarbures, carboxylates et composés oxygénés. Les modèles des alliages et les diverses structures géométriques de ces catalyseurs sont schématisés dans la figure 17.

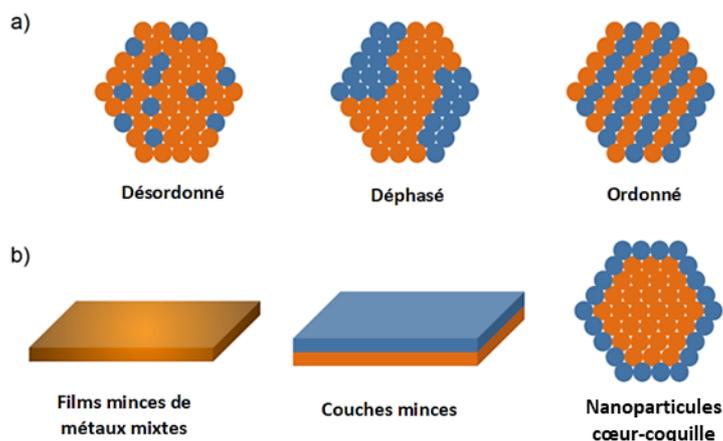


Figure 17 : Schémas (a) des modèles de mélange de métaux et (b) des structures géométriques des catalyseurs en alliage ¹¹⁴.

La première étude réalisée sur ces matériaux date de 1991 dans laquelle Watanabe *et al.* ont examiné une série d'alliages bimétalliques de cuivre avec divers métaux (Ni, Sn, Pb, Zn, Cd et Ag) en milieu aqueux KHCO_3 0,05 M. Les alliages Cu-Ni catalysent la conversion du CO_2 en CH_3OH ou HCOOH , et sur les alliages Cu-Sn et Cu-Pb les produits réactionnels HCOOH et CO sont obtenus avec une cinétique améliorée ; de même Cu-Zn, Cu-Cd et Cu-Ag présentent également un comportement distinct de celui des métaux élémentaires ¹¹⁵.

- **Alliages électrocatalytiques sélectifs au CO**

Une variété de catalyseurs bimétalliques peut convertir le CO_2 en CO avec une efficacité faradique supérieure à 90 % ¹¹⁶⁻¹¹⁹. Comme discuté plus tôt, le cuivre est l'électrocatalyseur monométallique unique pour la réduction du CO_2 en CO , hydrocarbures et alcools. De nombreux chercheurs ont étudié les électrodes bimétalliques à base de Cu dans le but d'améliorer les propriétés catalytiques de Cu avec un second métal. En 1990, Hori *et al.* ont montré que l'ajout de Cd sur une électrode de Cu empêcherait à la fois la formation de la réaction de dégagement d'hydrogène HER et d'hydrocarbures, conduisant ainsi à un catalyseur plus sélectif vis-à-vis du CO ¹²⁰. Watanabe *et al.* ont étudié la CO_2RR par rapport aux alliages contenant du Cu et ont montré que du CO pouvait être produit à partir de $\text{Cu}_{52}\text{Zn}_{48}$ et $\text{Cd}_{62}\text{Cu}_{38}$ avec des efficacités faradiques relativement élevées ¹¹⁵. Dans une autre étude, Katoh *et al.* ont conçu des catalyseurs d'alliages Cu-Sn et Cu-Zn pour la réduction du CO_2 et

la relation entre la structure de l'alliage et la réduction du CO₂ a été étudiée ¹²¹. Certains composés intermétalliques à la surface de l'alliage, tels que Cu_{5,6}Sn et Cu₅Zn₈, étaient les phases actives pour la formation sélective de CO à partir de CO₂. Kim *et al.* ont rapporté les résultats de réduction du CO₂ sur des nanomatériaux d'alliage AuCu. Les nanoparticules Au₃Cu ont montré une efficacité faradique pour le CO élevée de 66 % et une activité massique de 230 A.g⁻¹ à - 0,73 V vs. ERH ¹²².

Outre les alliages métalliques, les matériaux nanostructurés cœur/coquille (core/shell en anglais) peuvent entraîner à la fois des modifications électroniques et des effets de déformation de la surface. Les nanoparticules de Cu/SnO₂ ont une coquille de SnO₂ uniforme sur un noyau sphérique en Cu et elles ont montré un effet dépendant de l'épaisseur du SnO₂ pendant la CO₂RR. Les nanoparticules avec une coquille SnO₂ plus épaisse (1,8 nm) formaient des produits et des efficacités faradiques similaires à ceux des de SnO₂ pur. Elles peuvent produire 88 % de formiate à - 0,9 V vs ERH. Les nanoparticules avec une coquille SnO₂ plus mince (0,8 nm) n'étaient pas en mesure de produire du formiate avec une efficacité faradique élevée. Cependant, elles sont devenues sélectives vis-à-vis du CO avec une efficacité faradique de 93 % à -0,7 V vs ERH. Ainsi, la surtension pour la production de CO était de - 1,87 V alors que celle pour la production de formiate était de - 2,21 V ¹²³. Rasul *et al.* ont synthétisé un alliage Cu–In et ont montré qu'il possède une efficacité faradique de plus de 80 % pour la formation de CO. Les calculs DFT ont montré que l'indium était préférentiellement situé sur les coins plutôt que sur les arêtes ou les faces ¹²⁴.

Sun *et al.* ont montré que les nanoparticules cœur/coquille Au-Fe pouvaient réduire le CO₂ en CO avec une sélectivité très élevée de 99 % à -0,5 V vs ERH et une activité massique de 150 mA/mg à -0,9 V vs ERH. Ce catalyseur a montré peu de perte de courant après des tests d'électrolyse de 90 heures ¹²⁵.

- **Alliages électrocatalytiques sélectifs aux hydrocarbures**

Les catalyseurs capables de convertir le CO₂ en hydrocarbures sont plus attrayants dans le domaine de la CO₂RR. Divers matériaux bimétalliques à base de cuivre présentant des rendements et des efficacités faradiques améliorés en produits C₂ ont été rapportés dans la littérature (tableau 3).

Catalyseur	Électrolyte	Sélectivité / Potentiel	Densité de courant partielle
CuPd (phase séparée) ¹²⁶	KOH 1 M	C ₂ H ₄ : 48 % / -0,74 V vs ERH C ₂ H ₅ OH : 15 % / -0,74 V vs ERH	C ₂ H ₄ : - 173 mA.cm ⁻² C ₂ H ₅ OH : - 54 mA.cm ⁻²
Ag@Cu ¹²⁷	KHCO ₃ 0,1 M	C ₂ H ₄ : 23 % / -1,06 V vs ERH CH ₄ : 18 % / -1,06 V vs ERH	C ₂ H ₄ : - 1,1 mA.cm ⁻² CH ₄ : - 0,4 mA.cm ⁻²
CuAg (40% Cu) ¹²⁸	CS ₂ CO ₃ 0,05 M	C ₂ H ₄ : 20,2 % / -1,05 V vs ERH CH ₄ : 5 % / -1,05 V vs ERH	C ₂ H ₄ : - 1,58 mA.cm ⁻² CH ₄ : - 0,39 mA.cm ⁻²
Au@Cu1 (6-7 couches de Cu) ¹²⁹	94 mL de K ₂ HPO ₄ 1 M + 6 mL de KH ₂ PO ₄ 1 M	C ₂ H ₄ : 18 % / -0,6 V vs ERH CH ₄ : 5 % / -0,6 V vs ERH	ND
Cu-Ag (Cu poreux) ¹³⁰	KHCO ₃ 0,1 M	C ₂ H ₆ + C ₂ H ₄ : 14 % / -0,74 V vs ERH	C ₂ H ₆ + C ₂ H ₄ : - 1,5 mA.cm ⁻²
Cu ₂ Pd ¹³¹	TBAPF ₆ / CH ₃ CN 0,1 M + H ₂ O 1 M	CH ₄ : 50 % / -1,8 V vs Ag/AgNO ₃	CH ₄ : - 1,88 mA.cm ⁻²
Cu ₉₄ Ag ₆ ¹³²	KOH 1 M	C ₂ H ₄ : 60 % / -0,7 V vs ERH C ₂ H ₅ OH : 25 % / -0,7 V vs ERH	C ₂ H ₄ : - 180 mA.cm ⁻² C ₂ H ₅ OH : - 75 mA.cm ⁻²

Tableau 3 : Électrocatalyseurs bimétalliques pour la réduction du CO₂ en hydrocarbures ¹¹⁶.

Le CO a été identifié comme l'intermédiaire pour la formation ultérieure d'hydrocarbures. Les métaux ayant une faible énergie de liaison au CO, comme l'or et l'argent, libèrent le CO facilement de leur surface empêchant la formation d'hydrocarbures. En théorie, une forte énergie de liaison au CO pourrait donner lieu à une réduction supplémentaire. Cependant, pour les particules monométalliques, seul le Cu semble avoir l'énergie de liaison de CO appropriée pour produire des hydrocarbures. La liaison du CO sur Ni, Pd, Pt et Rh est trop forte, ce qui peut facilement entraîner un empoisonnement au CO ^{133, 134}.

Les mécanismes de formation des produits C1 et C2 ont été abordés dans la partie précédente. Pour la formation d'hydrocarbures C1 (méthane), la voie la plus admise est l'hydrogénation par étapes du radical •CO adsorbé jusqu'à l'obtention du CH₄. Le radical •COOH conduit à la formation de l'acide formique HCOOH ¹²³. Pour le méthanol, l'intermédiaire réactionnel est considéré comme étant le COH•, ce qui exigerait que l'hydrogène se lie à l'oxygène au lieu du carbone.

La formation de produits C2 est généralement observée lors de l'utilisation de matériaux à base de Cu. Une efficacité améliorée pour la formation de C₂H₄ a été rapportée

par Chang *et al.* qui ont utilisé des nanoparticules coeur@coquille de Ag@Cu synthétisées par la méthode polyol ¹²⁷. Les matériaux coeur@coquille Au@Cu ont été obtenus en recouvrant des nanocubes d'or par des couches de Cu. La production de H₂ et de CH₄ augmente avec le nombre de couches de Cu alors que la formation d'éthylène diminue ¹²⁹. Grote *et al.* ont montré que les catalyseurs CoCu ont une sélectivité élevée pour les produits C₂ pour une teneur en Co comprise entre 5 et 15 % ¹³⁵. Le changement d'espèce intermédiaire de CHO à COH peut aider à la formation de liaisons C–C et la liaison forte du CO sur le cobalt peut également favoriser la dimérisation en CO–CO ; d'où la formation des produits C₂ tels C₂H₄ et C₂H₅OH. Une étude montre que les catalyseurs Cu-Pd en phase séparée peuvent atteindre 50 % en efficacité faradique pour C₂H₄ ¹²⁶. Zhang *et al.* ont montré que le nanoalliage Cu₂Pd sur un film polymère peut produire jusqu'à 50 % de CH₄ ¹³¹.

En considérant les travaux réalisés sur la conversion du CO₂ en CH₄, les nanoparticules de cuivre monométalliques peuvent atteindre une efficacité faradique de 80 % pour le CH₄, ce qui permet de dire que jusqu'à maintenant les catalyseurs bimétalliques actuels n'ont pas montré un progrès significatif pour la production du méthane ¹³⁶.

- **Alliages électrocatalytiques sélectifs aux composés oxygénés**

Si l'énergie de liaison de l'intermédiaire •COOH est faible sur la surface d'un catalyseur, le produit de la réaction de réduction du CO₂ sera le formiate. De même, si le CO₂ s'adsorbe sous forme de •OCHO, du formiate se forme à des potentiels négatifs ³⁷. Différentes publications montrent la réduction du CO₂ en produits oxygénés (HCOO⁻, HCOOH, CH₃OH, C₂H₅OH) sur des catalyseurs bimétalliques ^{115, 128, 137-148}.

Un catalyseur intéressant pour la réduction du CO₂ est le catalyseur bimétallique coeur@coquille AgSn@SnO_x synthétisé par Luc *et al.* ¹³⁷. Ce catalyseur présente une efficacité faradique de 80 % en formiate et une densité de courant partielle de 16 mA.cm⁻² à -0,8 V vs. ERH.

Hahn *et al.* ont étudié les propriétés électrocatalytiques des alliages AuPd en couche mince pour la réduction du CO₂ ¹⁴⁴. Les résultats montrent que la sélectivité et l'activité des films d'alliage AuPd sont plus élevées pour HCOO⁻ que celles pour les métaux Au ou Pd. Les nanoparticules de Pd modifiées au Cu synthétisées par Takashima *et al.* présentent une

efficacité faradique supérieure à 80 % pour le formiate et une bonne stabilité ¹⁴⁹. Les résultats ont été attribués à la diminution de la force d'adsorption du CO *via* la modification de la bande d du Pd, conduisant à une augmentation de l'efficacité faradique. Une autre étude a permis de convertir le CO₂ en acide formique avec une faible surtension ¹⁴⁰. Le palladium a été électrodéposé sur une électrode de Pt polycristallin. Le potentiel de début de réduction d'acide formique est de -0,15 V vs ERH à des valeurs de pH de 2 et 6,7, comparé à un potentiel de début de réduction de - 1,2 V sur une électrode de Pd à un pH de 6,7. Il est démontré aussi qu'une interconversion réversible entre le CO₂ et le formiate autour du potentiel d'équilibre a lieu, suggérant que les catalyseurs d'oxydation de l'acide formique devraient également être actifs pour la réduction du CO₂. Un nanocatalyseur bimétallique Pd–Pt/C a été développé pour la CO₂RR ¹³⁹. Ce nanocatalyseur a un potentiel de début de réduction faible pour la réduction du CO₂ en acide formique d'environ 0 V vs ERH, qui s'approche du potentiel d'équilibre théorique de 0,02 V vs ERH pour cette réaction. Le catalyseur Pd₇₀Pt₃₀/C montre une efficacité faradique de 88 % vis-à-vis de l'acide formique après une heure d'électrolyse à -0,4 V vs ERH avec une densité de courant moyenne d'environ 5 mA.cm⁻².

Morimoto *et al.* ont développé une électrode en alliage Cu–Sn réalisée à partir d'une méthode d'électrodéposition pour convertir le CO₂ en CO et HCOO⁻ ¹⁵⁰. Tous les catalyseurs en alliage Cu-Sn inhibent fortement la réaction de dégagement d'hydrogène en raison de la présence de Sn.

Cu₈₇Sn₁₃ a montré une sélectivité élevée vis-à-vis de la formation de CO à tous les potentiels étudiés, avec une efficacité faradique maximale de 60 % pour le CO à - 0,99 V vs ERH. Par ailleurs, Cu₅₅Sn₄₅ a une sélectivité similaire que celle obtenue sur un catalyseur préparé par électrodéposition de Sn, avec une efficacité faradique de 90 % pour HCOO⁻ à - 1,09 V vs ERH. La sélectivité pour la formation de HCOO⁻ est affectée par l'état d'oxydation de surface de Sn, tandis que la sélectivité pour le CO est principalement affectée par les structures cristallines telles que la formation de composés intermétalliques.

Lu *et al.* ont développé des aérogels bimétalliques Pd-Cu pour la conversion du CO₂ en méthanol ¹⁴⁶. Le catalyseur Pd₈₃Cu₁₇ présente une efficacité faradique élevée (80 %) et une densité de courant élevée (31,8 mA.cm⁻²) pour le méthanol à une faible surtension de 0,24 V. Cette performance catalytique de l'électrocatalyseur résulte d'une adsorption et d'une stabilisation efficaces du radical anion CO₂•⁻, des rapports élevés de Pd⁰/Pd^{II} et Cu^I+Cu⁰/Cu^{II}

et de la structure du réseau de l'aérogel. Des nanofeuilles 2D de Pd/SnO₂ ont été synthétisées par Zhang *et al.* pour la réduction du CO₂ ¹⁴⁷. Ces catalyseurs présentent une efficacité faradique élevée de 54,8 % pour le CH₃OH à -0,24 V vs ERH avec une densité de courant totale de 2,5 mA.cm⁻². Cette sélectivité vis-à-vis du méthanol est attribuée à l'existence de l'interface Pd–O–Sn qui aide à réduire davantage le CO* en CH₃OH.

Une stratégie alternative pour produire des produits C₂, C₃ et C₄ par réduction du CO₂ consiste à concevoir un catalyseur bimétallique où un métal convertit le CO₂ en CO et l'autre métal poursuit d'avantage la réduction du CO pour former des produits C₂+. Ainsi, les catalyseurs dérivés d'oxyde Cu-Zn ont un rendement plus élevé en éthylène et en éthanol ¹⁴⁵. Ils ont été testés avec différentes compositions dans un électrolyte KHCO₃ 0,1 M. Il a été déterminé que la surface de l'électrode était recouverte de phases séparées de cristallites Cu⁰ et Zn⁰ ; les mesures de spectroscopie Raman ont révélé que Zn adsorbe faiblement le CO. Le CO réduit sur Zn pourrait diffuser sur les sites de Cu, conduisant à la formation de 29,1 % d'éthanol à - 1,05 V vs ERH sur Cu₂₀Zn. Lee et al. ont utilisé le même concept sur des systèmes catalytiques de Cu-Ag ¹⁴². L'incorporation d'Ag dans Cu₂O conduit à la suppression de la réaction d'évolution de l'hydrogène. Sur les limites biphasiques Ag–Cu, le CO sur Ag pourrait interagir avec l'intermédiaire sur le site du Cu voisin pour former C₂H₅OH.

Cette brève description a montré le potentiel des matériaux bimétalliques pour la réaction de réduction du CO₂. Ainsi, plusieurs catalyseurs bimétalliques ont été conçus et synthétisés pour améliorer les rendements en CO, en hydrocarbures et en composés oxygénés. Pour qu'un catalyseur soit commercialisé il faut qu'il ait une surtension de moins de 300 mV avec une densité de courant significative supérieure à 10 mA.cm⁻² et une efficacité faradique supérieure à 80 % ¹⁴³. Par conséquent, l'utilisation des matériaux bimétalliques en industrie pour la CO₂RR fait toujours face à plusieurs défis comme la barrière énergétique élevée pour l'activation du CO₂, la cinétique lente, les coûts élevés de la séparation des produits, l'empoisonnement des sites actifs par des intermédiaires et des impuretés, et la faible sélectivité pour les espèces à plusieurs carbones ¹¹⁶.

Les produits de la CO₂RR sont contrôlés en général par les intermédiaires réactionnels quoique les mécanismes catalytiques n'aient pas complètement été révélés. Ainsi, si le produit cible est le CO, un catalyseur bimétallique avec une énergie de liaison au CO

relativement faible serait privilégié dans la plupart des cas. Si le méthanol ou le méthane est le produit final, une énergie de liaison adaptée de CHO^\bullet et COH^\bullet est indispensable pour une sélectivité élevée.

c) Catalyseurs Moléculaires

La réduction électrochimique du CO_2 sur la plupart des électrodes métalliques nécessite des potentiels élevés et aboutit à une variété de produits, dont la formation dépend des conditions de la réaction telles que les matériaux d'électrode, l'électrolyte, et les paramètres de fonctionnement, y compris la densité de courant, la concentration de CO_2 , la température et la pression. Cela a incité les chercheurs à trouver d'autres systèmes catalytiques appropriés capables de réduire le CO_2 . Une approche intéressante est celle de la catalyse homogène / hétérogène par des catalyseurs moléculaires. Ces électrocatalyseurs moléculaires sont assez prometteurs en raison de la sélectivité et de l'efficacité associées à la catalyse homogène ou hétérogène. Expérimentalement, la manière la plus simple d'associer un électrocatalyseur et une cathode chimiquement inerte (qui fournira les électrons au système) est la dissolution du catalyseur moléculaire dans la solution électrolytique ; on parle alors d'une catalyse moléculaire homogène. Cette approche est évidemment plus simple que celle consistant à modifier la surface de la cathode en déposant le complexe moléculaire par électrodéposition (catalyse hétérogène). Les principes généraux de ces deux catalyses sont représentés schématiquement sur la figure 18.

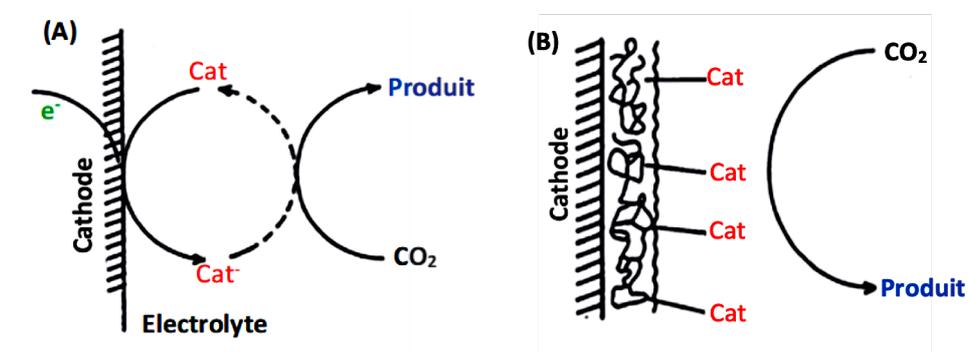


Figure 18 : Principe général de la catalyse moléculaire homogène (A) et hétérogène (B) ^{56, 58}.

Un catalyseur moléculaire comprend généralement un centre métallique comme site actif et un ou plusieurs ligands organiques spécifiques pour produire l'environnement de coordination correct pour réguler la structure électronique du site actif. Plusieurs avantages rendent le catalyseur moléculaire efficace pour la réaction de réduction du CO₂¹⁵¹: (1) il a une structure et un site actif bien définis; (2) sa configuration stérique et sa structure électronique peuvent être ajustées de manière appropriée par l'environnement de coordination spécifique grâce à la conception du ligand ; (3) chaque molécule est un site actif unique avec une activité catalytique intrinsèque appropriée basée sur sa structure unique ; (4) ayant des sites actifs uniques, faciles à identifier et facilement réglables, ces catalyseurs peuvent contrôler la sélectivité des produits de la CO₂RR ; et enfin (5) ils permettent l'économie d'atomes métalliques en particulier des catalyseurs à base de métaux rares (par exemple, Pd, Rh, Pt, Ir et Ru).

En 1974, Meshitsuka et al. ont été les premiers à utiliser des complexes métalliques avec des ligands macrocycliques (phthalocyanines de cobalt et de nickel) pour l'électroréduction du CO₂¹⁵². Au cours des années suivantes, de nombreux électrocatalyseurs moléculaires sont apparus dans la littérature^{18, 19, 58, 153-161}. Différents métaux comme Pd, Mn, Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Rh et Ir combinés avec des complexes organiques tels que la porphyrine, la phosphine, le cyclame, la polypyridine et la phthalocyanine ont été largement étudiés pour la conversion électrochimique du CO₂. Ces catalyseurs peuvent être regroupés selon le type de ligand en plusieurs catégories :

- Les complexes de phthalocyanine
- Les complexes de porphyrine
- Les complexes de phosphine
- Les complexes métalliques de la 2,2'-bipyridine (bpy) et les ligands apparentés.
- Les complexes aza-macrocyliques
- Les complexes hexaazacyclophane biphenanthroline
- Les complexes polymétalliques
- Les ligands macrocycliques liés par des macromolécules fonctionnalisées.

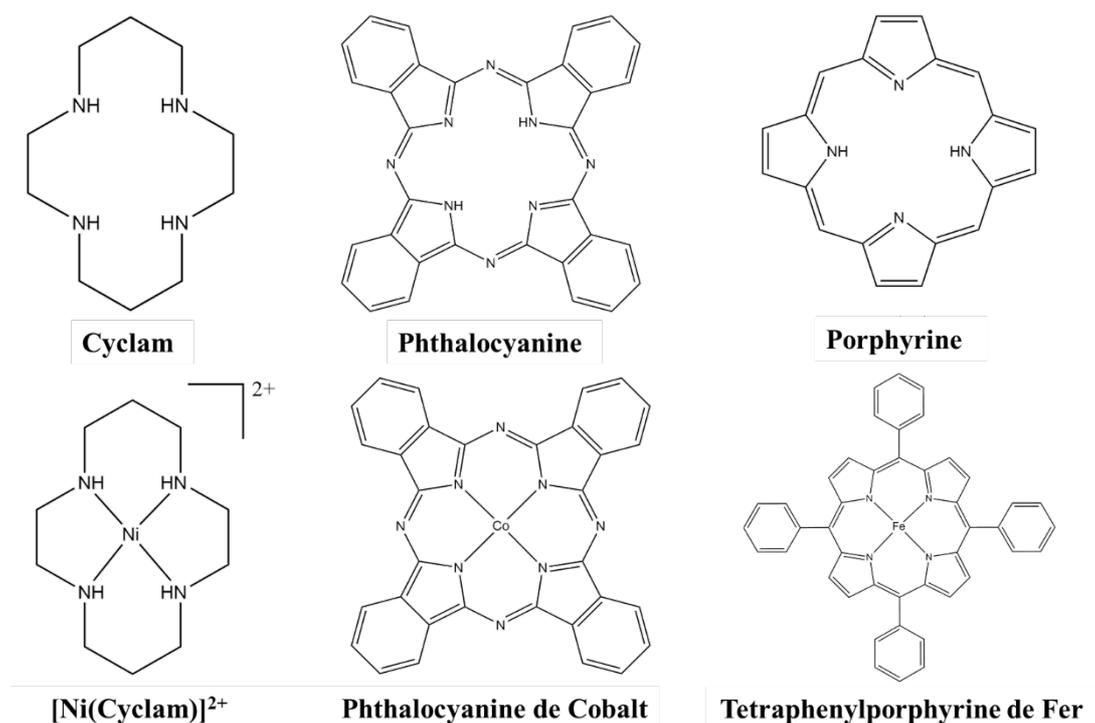


Figure 19 : Ligands et complexes moléculaires utilisés dans l'électroréduction du CO₂.

- **Les complexes de phthalocyanine (PC) :**

Plusieurs complexes métallophthalocyanines ont été rapportés comme étant actifs vis-à-vis de l'électro-réduction du CO₂. Des électrodes modifiées ou des métallophthalocyanines déposées sur la surface de l'électrode ont été utilisées dans des solutions aqueuses. Le mécanisme de catalyse de ces systèmes n'a pas été clairement démontré.

En 1984, Kapusta et Hackerman ont montré qu'en utilisant le cobalt phthalocyanine CoPC comme électrocatalyseur, le principal produit de réduction du CO₂ à pH > 5 et dans un électrolyte aqueux était HCOO⁻. À pH plus acide, du méthanol est formé mais en petites quantités¹⁶². Il a été rapporté que le CoPC est l'une des phthalocyanines les plus actives pour la réduction du CO₂¹⁶³, et le mécanisme de réduction en solution aqueuse est présumé impliquer des intermédiaires d'hydrure de cobalt¹⁶⁴.

Avec les phthalocyanines d'étain, de plomb et d'indium, les principaux produits de la CO₂RR sont l'acide formique et H₂¹⁶⁵, alors que pour les phthalocyanines de cuivre, de gallium

et de titane, les produits sont le CO et l'hydrogène, du méthane est également formé avec un rendement d'environ 30 %. Les phthalocyanines de fer, de zinc et de palladium donnent également du CO comme principal produit de réduction, mais avec des rendements inférieurs à ceux obtenus avec les phthalocyanines de cobalt et de nickel. L'hydrogène est exclusivement produit avec des dérivés de magnésium, vanadium, manganèse et platine et avec la macromolécule libre ¹⁶⁶. Ces distributions de produit dépendent fortement des propriétés chimiques du métal et du ligand, et suggèrent que le mécanisme de réduction du CO₂ est différent pour chaque groupe. Le mécanisme de formation d'un produit peut être déterminé par l'interaction entre le cycle phthalocyanine, le métal central et les molécules de CO₂ ou CO.

En 2016, Kramer et McCrory ont rapporté que les électrodes modifiées avec du CoPc immobilisé sur un film de poly-4-vinylpyridine (P4VP) montrent une activité et une sélectivité considérablement améliorées par rapport à celles modifiées avec du CoPc seul. Les films CoPc-P4VP affichent une efficacité faradique proche de 90 % pour le CO à seulement -0,75 V vs ERH ¹⁶⁷. Cette approche pourrait conduire au développement de films de catalyseur hautement actifs qui ne sont pas seulement sélectifs pour un seul produit hautement réduit, mais sont également rentables et faciles à préparer.

- **Les complexes de porphyrine (P)**

Il est rapporté que les métalloporphyrines sont des catalyseurs efficaces pour l'électroréduction de CO₂ en CO dans les milieux aqueux et non aqueux. Ces matériaux ont été initialement utilisés comme catalyseurs homogènes pour la CO₂RR et présentent une sélectivité et une stabilité à long terme exceptionnellement élevées, et sont également prometteurs en tant que catalyseurs hétérogènes actifs tout en étant chimiquement liés à la surface d'une électrode ¹⁶⁸. Une quantité minimale de métal est nécessaire pour ces matériaux. De nombreux composés tels Co^{II}-, Fe^{II}-, Zn^{II}-, Cu^{II}-, Ni^{II}- et Mg^{II}-métal-mésotétraphénylporphyrine (TPP) ont été étudiés pour la réduction du CO₂ ¹⁶⁹. Le type de métal et la structure des ligands jouent un rôle important dans le comportement catalytique de ces complexes.

Contentin *et al.* ont découvert que la modification du Fer-tétraphénylporphyrine FeTPP par l'introduction de groupes phénoliques dans les positions ortho et para des groupes phényles pour former le fer 5,10,15,20-tétrakis (2'6'-dihydroxyphényl) porphyrine, c'est-à-dire FeTDHPP, et le fer 5,10,15,20-tétrakis(2'6'-diméthoxyphényl) porphyrine, FeTDDMPP, pourrait considérablement accélérer le taux d'électroréduction du CO₂ en CO par un complexe de fer(0) électrogénéré sur une électrode en carbone vitreux. Le catalyseur montre un rendement faradique en CO supérieur à 90 % sur 4 h d'électrolyse à une surtension de 0,465 V, sans dégradation observée. La raison de l'activité accrue semble être la concentration locale élevée de protons associée aux substituants hydroxyle phénoliques ¹⁶⁸.

Les porphyrines associées à Zn, Cu et Co ont été liées avec des tiges d'oxyde d'aluminium pour former des structures 3D poreuses. Les catalyseurs à base de Co montrent les meilleures performances, présentant une sélectivité élevée pour la formation de CO (76 %). Les mesures spectroélectrochimiques *in situ* ont fourni des informations sur l'état d'oxydation du cobalt au cours de la réaction et ont montré que la majorité des centres catalytiques dans ce matériau d'électrode sont accessibles par voie redox où Co(II) est réduit en Co(I) pendant la catalyse ¹⁷⁰.

- **Les complexes de phosphine**

En 1984, Slater et Wagenknecht étaient les premiers à travailler avec un électrocatalyseur de métal de transition contenant des ligands phosphine, le Rh(dppe)₂Cl (avec dppe = 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane)¹⁷¹. Les produits de la réduction du CO₂ rapportés en utilisant ce catalyseur s'avèrent être l'anion formiate avec de faible pourcentage de cyanoacétate. Les complexes de polyphosphines métalliques, tels que Pd(triphosphine)L²⁺ où L = CH₃CN, P(OMe)₃, PEt₃, P(CH₂OH)₃ et PPh₃, montrent une activité catalytique importante pour la réduction du CO₂ en CO^{156, 172, 173}.

Le complexe Rh(diphosphine)₂Cl a été utilisé dans du CH₃CN anhydre à -1,55 V vs fil Ag et du HCOO⁻ a été obtenu avec un rendement faradique de 22 à 42 %, en fonction du temps d'électrolyse ^{171, 174}. Le CH₃CN peut être la source de protons nécessaire à la formation du formiate. Angamuthu *et al.* ont décrit un complexe binucléaire de cuivre (I) qui est oxydé dans

l'air par le CO₂ plutôt que par O₂; le produit est un complexe tétranucléaire de cuivre (II) contenant deux groupes oxalate de pontage dérivés du CO₂. Le complexe de cuivre (II) peut être réduit électrochimiquement presque quantitativement à un potentiel relativement accessible, régénérant le composé binucléaire de cuivre (I) initial ¹⁷⁵.

Malgré les nombreux complexes de phosphine connus et largement utilisés en catalyse homogène - hydrogénation, hydroformylation, etc., ils ont été très peu utilisés comme électrocatalyseurs pour la réduction du CO₂.

- **Les complexes métalliques de la 2,2'-bipyridine (bipy) et les ligands apparentés**

Différentes études ont exploré l'utilisation possible de complexes de nickel, cobalt, rhénium, ruthénium, rhodium, iridium et osmium avec la bipy (2,2'-bipyridine) pour la CO₂RR. En 1984, Hawecker *et al.* a montré que le [Re(bipy)(CO)₃Cl] (appelé aussi catalyseur de Lehn) pouvait réduire sélectivement le CO₂ en CO à -1,5 V vs ECS dans un électrolyte constitué de diméthylformamide DMF-eau (9:1 v/v) ¹⁷⁶.

Les complexes les plus utilisés et les plus étudiés pour l'électroréduction du CO₂ sont ceux du ruthénium (II), Ru(bipy)₂(CO)₂²⁺ et Ru(bipy)₂(CO)(Cl)⁺. L'électrolyse réalisée dans du DMF aqueux saturé en CO₂ (10 % vol. H₂O) à un potentiel de -1,3 à -1,5 V vs ECS et en présence de Ru(bipy)₂(CO)₂²⁺, conduit à des quantités variables de CO, HCOO⁻ et H₂. Divers facteurs expérimentaux ont été étudiés comme le potentiel appliqué, la teneur en eau, le pH et le pKa de l'acide utilisé comme source de protons. Il a été postulé que le complexe instable de ruthénium (0) était formé par réduction bi-électronique du Ru(bipy)₂(CO)₂²⁺. Cette espèce pentacoordonnée, Ru(bipy)₂(CO), réagirait ensuite avec le CO₂ et formerait un complexe de formiate, le précurseur de la formation de CO ou de HCOO⁻, selon le pH ¹⁷⁷⁻¹⁷⁹.

Sende *et al.* ont utilisés des complexes de 4-vinyle et 6-vinylterpyridine (4-vtpy et 6-vtpy) de Cr, Ni, Co, Fe, Ru et Os et l'acide formique s'est révélé être le principal produit réactionnel ¹⁸⁰. Ali *et al.* ont étudié l'électroréduction du CO₂ en utilisant 2,2'-bis-(1-méthylbenzimidazol-2-yl)-4,4'-bipyridine (dmbbbpy) et un ligand chélatant asymétrique dans un fragment de Ru(bpy)₂ dans le but de créer une réaction en ouvrant l'anneau chélateur et

d'accumuler les électrons dans le ligand nécessaire à la réduction du CO₂. Les produits obtenus sont du HCOOH avec des traces de CO et de C₂O₄²⁻ en présence et en l'absence de H₂O respectivement, dans de l'acétonitrile ¹⁸¹.

Des complexes de cobalt comme le cobalt (II) quaterpyridine a montré une affinité à réduire sélectivement le CO₂ en monoxyde de carbone en milieu aqueux, à pH neutre et avec une faible surtension ¹⁸². La bibliographie relative à ce complexe sera détaillée au début du Chapitre V.

- **Les complexes aza-macrocyclique**

Parmi les complexes macrocycliques contenant des métaux de transition, [Ni(Cyclam)]²⁺ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) est l'un des plus étudiés pour la réduction du CO₂ ^{157, 183}. La capacité de [Ni(Cyclam)]²⁺ à catalyser la réduction du CO₂ a suscité de nombreuses études sur l'électrochimie de ce complexe. Les principales conclusions sont : le catalyseur actif est une forme de [Ni(Cyclam)]⁺ adsorbé à la surface des électrodes de mercure ; [Ni(Cyclam)]⁺ est adsorbé sur le mercure sur une plage de potentiel large, y compris des potentiels beaucoup plus positifs que ceux où [Ni(Cyclam)]²⁺ est réduit en [Ni(Cyclam)]⁺ non adsorbé ; le CO est le produit de la réduction du CO₂ ¹⁸⁴⁻¹⁸⁷. Les mécanismes des processus électrochimiques au niveau de l'électrode à mercure dans des solutions de [Ni(Cyclam)]²⁺ et en présence de CO₂ ont été proposés comme dans la figure 20.

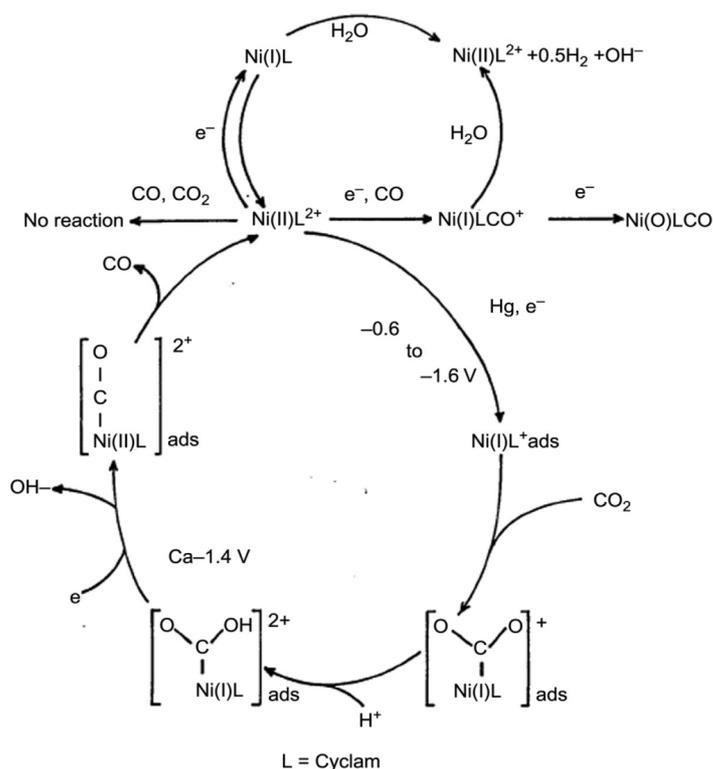


Figure 20 : Mécanisme de réduction du CO₂ catalysée par le complexe moléculaire [Ni(Cyclam)]²⁺ 58.

Le système Ni-cyclam représente un cas remarquable où la sélectivité de la réduction du CO₂ peut être dirigée par le choix du système d'électrolyte : la réduction dans l'eau (pH 4 à 5) donne du CO avec une efficacité faradique élevée (> 93 %), alors que dans du DMF à faible teneur en eau, le formiate est formé préférentiellement avec une efficacité faradique jusqu'à 75 % et CO comme sous-produit ^{159, 188}.

9. Support catalytique

Afin d'atteindre des densités de courant élevées, il est indispensable d'augmenter la surface électrochimiquement active du catalyseur. Bien que plusieurs tentatives aient été faites pour utiliser différentes feuilles ou mailles métalliques comme supports de catalyseur dans les cellules d'électrolyse à flux, l'utilisation de différents supports carbonés est rapportée dans la majorité des études récentes ^{36, 189}. Ayant une surface spécifique élevée, les matériaux à base de carbone peuvent fortement interagir avec les atomes métalliques empêchant ainsi

leur agrégation métallique et permettant d'avoir une bonne dispersion des nanoparticules¹⁹⁰. La plupart de ces matériaux carbonés ont une bonne conductivité électronique, ce qui rend des supports à faible résistance pour le transport d'électrons. Un autre avantage est que les matériaux à base de carbone sont assez stables pour la plupart des systèmes redox, ce sont donc des matériaux prometteurs pour les applications futures³⁶. Actuellement, le noir de carbone¹⁹¹⁻¹⁹³, le carbone poreux^{85, 194}, les nanotubes de carbone^{73, 182, 195}, le graphène^{41, 88, 196} et l'oxyde de graphène¹⁹⁷ se sont avérés être de bons candidats comme support catalytique.

- **Effet du support catalytique**

Les interactions entre les nanoparticules du catalyseur et le support catalytique peuvent entraîner des sites interfaciaux ayant des propriétés d'adsorption modifiées ou des effets électroniques sur la phase active^{198, 199}. Des propriétés catalytiques considérablement améliorées à l'interface métal-support, connues sous le nom de «forte interaction métal-support», ont été largement reconnues dans les processus catalytiques hétérogènes, tels que l'hydrogénation thermochimique du CO₂²⁰⁰, et l'oxydation électrochimique de l'éthanol²⁰¹. Récemment, un tel effet de support ou interaction interfaciale a été utilisé pour promouvoir la CO₂RR.

Rogers *et al.* ont synthétisé un matériau composite composé de nanoparticules d'or incorporés dans une matrice de nanorubans de graphène et ont observé une amélioration des performances de la réaction de réduction du CO₂²⁰². Ce matériau composite présente une surtension de 0,09 V et une efficacité faradique maximale pour le CO supérieure à 90% et une stabilité de plus de 24 heures. Des études électrochimiques ont révélé que les propriétés structurelles et électroniques de la matrice de nanorubans de graphène augmentent la surface électrochimiquement active des nanoparticules d'or, abaissent la surtension requise pour la CO₂RR de centaines de millivolts, améliorent la stabilité du catalyseur au cours du temps et augmentent le rendement catalytique total par rapport à d'autres supports carbonés. Ainsi, les nanorubans de graphène permet la dispersion des nanoparticules d'or sans obstruer l'accès à la surface métallique catalytiquement active.

Le graphène et l'oxyde de graphène présentent une grande surface et des défauts de surface leur permettant d'être utilisés comme support catalytique. Pour améliorer les performances des électrocatalyseurs, des dopants hétéroatomes tels que l'azote et le soufre ont été adoptés. Il a été signalé que le dopage d'azote dans l'oxyde de graphène crée un phénomène de dopage type n qui favorise la conductivité. Une telle amélioration de la conductivité favorise un transfert de charge continu du support au centre métallique actif pendant la catalyse ²⁰³.

En plus du dopage N, Yang *et al.* ont rapporté la préparation de catalyseurs à base de Ni dispersé sur du graphène dopé azote et soufre pour la réduction du CO₂ ²⁰⁴. Par comparaison avec un catalyseur de Ni supporté sur du graphène dopé N seulement, le dopage avec du soufre entraîne un degré inférieur de cristallisation et une structure riche en défauts ainsi qu'une surface spécifique beaucoup plus élevée. De plus, le potentiel de début de réduction du CO₂ du catalyseur avec le graphène dopé N et S est moins de 100 mV par rapport à celui sans dopage S. En outre, ce catalyseur présente une efficacité faradique maximale pour le CO de 97% à - 0,5 V vs ERH.

De plus, les supports peuvent également jouer un rôle important dans la diffusion du gaz CO₂ lors de la CO₂RR. Considérant le fait que les nanofeuilles de graphène empilées peuvent bloquer les voies de diffusion des gaz, Zheng *et al.* ont utilisé du noir de carbone commercial pour préparer des catalyseurs à base de Ni. La morphologie nanoparticulaire du support carboné facilite la diffusion du CO₂ à travers la couche de diffusion de gaz pour assurer une concentration locale élevée de réactifs. Ainsi, une densité de courant supérieure à 100 mA.cm⁻² et une sélectivité de 100 % pour le CO sont obtenues lors de la réduction du CO₂ ²⁰⁵.

IV. Conclusion et Stratégie

Nous avons abordé dans ce chapitre un aperçu bibliographique sur la réaction de réduction électrochimique du dioxyde de carbone ainsi que les travaux de recherche récents sur les matériaux électrocatalytiques conçus pour cette réaction d'électroréduction.

Les problèmes clés tels que la surtension et la sélectivité des réactions demeurent des défis pour les chercheurs. La conversion électrochimique du CO₂ en CO qui est une réduction à deux électrons est la réaction la moins compliquée par rapport à d'autres processus impliquant le transfert de plusieurs électrons. Actuellement uniquement le monoxyde de carbone et l'ion formiate peuvent être produits avec des sélectivités relativement élevées. Évidemment la réduction du CO₂ en alcools et en hydrocarbures est plus intéressante mais jusqu'à présent c'est le cuivre et ses alliages métalliques qui présentent les résultats les plus intéressants pour cette conversion.

Ces dernières années, plusieurs études ont été réalisées afin de trouver des nouveaux électrocatalyseurs avec de bonnes performances catalytiques et une meilleure stabilité pour la conversion électrochimique du CO₂. Ces travaux de recherche nécessitent de mieux comprendre la structure et la morphologie des matériaux utilisés et les réactions qui se produisent en surface afin de connaître la relation entre la structure du matériau et son activité catalytique. Cette activité catalytique dépend de plusieurs paramètres tels que le potentiel de travail, la structure de surface et l'effet électrolytique. Donc il est nécessaire de comprendre le mécanisme et les étapes impliquant les intermédiaires réactionnels pour chaque matériau.

Il faut également noter que la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) est en concurrence avec la réaction de réduction du CO₂ dans une solution aqueuse et peut généralement la dépasser. Ainsi, il est essentiel de rechercher des catalyseurs qui améliorent la vitesse de réaction de réduction du CO₂ tout en ralentissant celle de la HER, en d'autres termes qui favorisent la CO₂RR au détriment de la HER.

L'objectif de cette thèse inscrite dans le cadre du projet collaboratif de recherche ANR EClock est de développer de nouveaux catalyseurs pour la réduction électrochimique du CO₂

et de concevoir un nouvel électrolyseur pour la CO₂RR. Pour y aboutir, il a fallu donc développer et synthétiser de nouveaux nanomatériaux utilisés comme catalyseurs pour l'électroréduction du CO₂ à base de métaux non nobles abondants, et puis de concevoir un électrolyseur à flux qui a été couplé à une série de techniques d'analyses en ligne afin d'identifier et de quantifier les produits réactionnels.

Dans le chapitre III nous développerons la conception et le développement de l'électrolyseur sous flux en évoquant les avantages de la cellule à circulation électrolytique (type filtre-pressé) utilisée. Ensuite, nous expliquerons les méthodes analytiques de séparation et quantification des produits telles que la chromatographie en phase gazeuse (CG), la chromatographie en phase liquide (CLHP), et les techniques d'identification telles que la spectrométrie de masse (MS) et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).

Dans le chapitre IV, nous aborderons la synthèse d'un catalyseur bimétallique à base de nickel et d'étain. Les propriétés électrochimiques de ce catalyseur ainsi que des caractérisations structurales, morphologiques et de surface seront évaluées par la suite. Enfin, l'électrolyse du CO₂ sera réalisée dans l'électrolyseur sous flux en utilisant le matériau à base de Ni-Sn comme catalyseur.

Le chapitre V portera sur une étude électrochimique d'un complexe moléculaire à base de Cobalt, le cobalt (II) quaterpyridine. Ce catalyseur sera d'abord caractérisé par voltammétrie cyclique ; afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel de la réaction de réduction du CO₂, des études spectroélectrochimiques FTIR *in situ* seront ensuite réalisées. Finalement, des électrolyses seront réalisées afin d'identifier et de quantifier les produits de la réaction.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

I. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG)

L'analyse thermogravimétrie ATG et l'analyse thermique différentielle ATD permettent d'étudier les comportements thermodynamiques des matériaux. L'ATG est utilisée pour mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et sous atmosphère contrôlée. Quant à l'ATD, elle nous permet de suivre la thermicité des transformations physico-chimiques subites par l'échantillon et cela en comparant la différence de température entre l'échantillon et une référence²⁰⁶. Ces analyses thermiques ont été réalisées sur l'appareil TA Instruments SDT Q600. Deux creusets en platine, dont l'un contient quelques mg de l'échantillon et l'autre vide utilisé comme référence sont placés sur la thermobalance. Ces creusets ont été chauffés thermiquement de 25 °C à 950 °C sous un flux d'air de 100 mL.min⁻¹ avec une rampe de température de 5 °C.min⁻¹. L'ATD-ATG apporte de nombreuses informations sur le matériau étudié, ainsi elle permet de vérifier la charge massique réelle en oxyde métallique (par ATG) et de suivre les phénomènes exothermiques (pics positifs) ou endothermiques (pics négatifs) qui se produisent lors du chauffage du matériau.

2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallins. Elle fournit des informations sur la structure, les phases, les orientations cristallines et d'autres paramètres structuraux, tels que la taille moyenne des grains, la cristallinité et les défauts cristallins. L'analyse DRX est basée sur

l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin ; ainsi les rayons X sont générés par un tube cathodique, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique et dirigés vers l'échantillon. L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit des interférences constructives lorsque les conditions satisfont la loi de Bragg²⁰⁷ :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (10)$$

Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement X incident λ à l'angle de diffraction θ et à la distance interréticulaire d_{hkl} séparant deux plans (hkl) du réseau cristallin de l'échantillon. Avec n étant le paramètre d'ordre. Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu fournit une empreinte unique et caractéristique des cristaux présents dans l'échantillon. Par comparaison avec des diagrammes de diffraction des rayons X de référence dans une base de données, cette empreinte permet l'identification de la forme cristalline présente dans l'échantillon étudié.

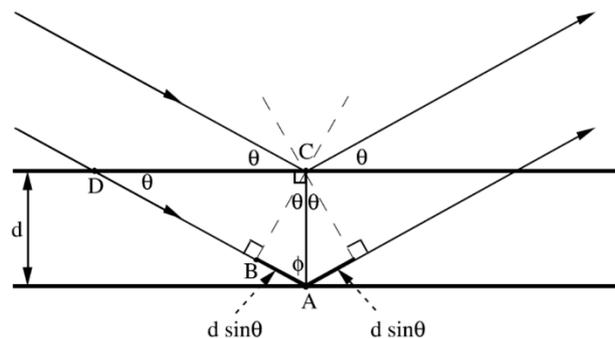


Figure 21 : Schéma de la diffraction des rayons X par un cristal selon la loi de Bragg²⁰⁸.

Les analyses DRX ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance en configuration Bragg-Brentano (θ - θ) de 10° à 90° (2θ) avec un pas de $0,033^\circ$ et un temps d'acquisition de 2 secondes par pas. La source de rayons X utilisée est une anode de Cobalt avec une raie $K\alpha$ dont $\lambda = 0,1789$ nm. L'exploitation des données brutes a été réalisé avec le logiciel HighscorePlus®.

Certaines analyses DRX sur poudre ont été effectuées au sein des laboratoires de l'université de Pretoria en Afrique du Sud lors d'un séjour d'un mois. Les diffractogrammes sur poudre ont été obtenus en utilisant un diffractomètre Bruker D2 Phaser à température ambiante. Un rayonnement CuK- α a été généré à 30 kV et 10 mA avec une longueur d'onde $\lambda = 0,154$ nm. Les mesures ont été réalisées dans une plage de 10° à 130° pour 2θ avec un pas de $0,05^\circ$ et un temps de comptage de 2 secondes par pas.

3. Microscopie Électronique à Transmission (MET) et à Balayage (MEB) :

En raison de leur haute résolution et de leur grande vitesse de formation d'image, la microscopie électronique à transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage (MEB) sont deux méthodes standard utilisées pour avoir une image directe des micro et nanomatériaux. Bien que le MET présente plus d'avantages en atteignant une résolution plus élevée que le MEB, le coût d'achat et celui de fonctionnement dépassent de plusieurs fois ceux du MEB²⁰⁹.

a) Microscopie électronique à transmission MET

La microscopie électronique à transmission MET est considérée comme étant la méthode d'analyse microscopique la plus utilisée pour la caractérisation des nanomatériaux. Cette technique permet d'analyser la taille et la distribution de la taille des particules, la morphologie, la structure cristallographique et la composition chimique des nanomatériaux²¹⁰. C'est l'une des rares méthodes qui peut fournir une résolution couvrant la gamme de tailles allant du 1 nanomètre à 100 nm.

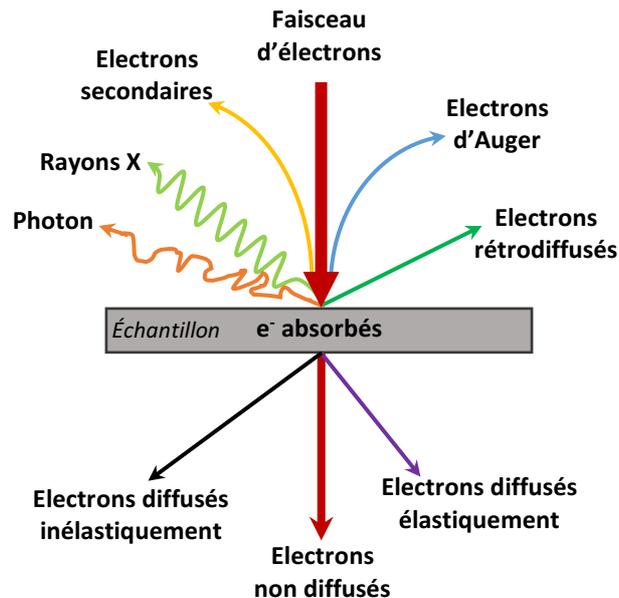


Figure 22 : Interactions entre un faisceau d'électrons incident et un échantillon en MET.

Le microscope électronique à transmission utilise une source d'électrons pour générer un faisceau d'électrons primaire, qui sera accéléré et envoyé sur l'échantillon à travers un ensemble de lentilles. Certains électrons sont absorbés par l'échantillon, d'autres peuvent traverser l'échantillon sans interagir avec lui, ceux sont les électrons non diffusés. Une partie des électrons aussi sera diffusée par les atomes de l'échantillon élastiquement ou inélastiquement. Au moyen d'un système de lentilles électromagnétiques, une image est créée par les électrons diffusés à travers cet échantillon ^{210, 211}. Deux modes d'imageries sont possibles : image en champ clair et image en champ sombre. Une image dite en champ clair est formée lorsque l'ouverture de l'objectif est positionnée de telle sorte que seuls les électrons transmis peuvent passer et former ainsi l'image. L'échantillon apparaît donc plus foncé. Tandis qu'une image en champ sombre est formée lorsque cette ouverture sélectionne uniquement des électrons diffractés. Ainsi, l'échantillon apparaît clair sur un fond sombre.

La préparation des échantillons pour l'analyse MET est facile et simple : une faible quantité de l'échantillon en poudre a été mise en suspension dans de l'éthanol, puis une goutte de cette suspension colloïdale a été déposée sur une grille de cuivre revêtue d'un film carboné et puis séchée à température ambiante. Les analyses MET ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à transmission de type JEOL 2001 UHR dont la source

d'électrons est un filament d'hexaborure de lanthane LaB₆, la tension d'accélération est de 200 kV et la résolution maximale de 0,19 nm.

b) Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique d'analyse qui permet d'obtenir simultanément des informations morphologiques et topographiques sur un échantillon donné. Cette technique est basée sur le principe d'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon produisant ainsi des interactions (signaux) qui seront détectés pour former une image de haute résolution²¹¹.

Les analyses ont été effectuées avec un microscope JEOL FEG JSM-7900F avec une tension de 1 kV et 15 kV pour une résolution maximale de 0,7 nm. A noter que la surface de l'échantillon doit être conductrice électroniquement pour pouvoir la caractériser.

4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry en anglais, EDX) est basé sur le principe de la détection des rayons X émis par les atomes d'un échantillon lorsqu'il est irradié par un faisceau d'électrons incident. Couplée au MEB ou MET, elle permet de réaliser une analyse semi-quantitative non destructive de l'échantillon en déterminant la nature des éléments chimiques constituant celui-ci et ainsi déterminer ses propriétés. Cette analyse a été réalisée avec le même microscope électronique à transmission déjà décrit au paragraphe précédent équipé d'un spectromètre EDX JEOL.

5. Spectrométrie d'Émission par Plasma à Couplage Inductif (ICP-OES)

La spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif (ICP-OES) s'est avérée être une technique rapide et précise pour l'analyse de la composition atomique d'un échantillon. Comme son nom l'indique, cette technique utilise un plasma comme source d'énergie pour atomiser l'échantillon à tester et exciter ces atomes et puis analyse les ondes électromagnétiques de longueur d'onde caractéristique de chaque élément constituant l'échantillon. Les températures élevées dans le plasma sont suffisantes pour décomposer l'échantillon en atomes et fournir l'énergie pour l'ionisation et l'excitation. La position des rayons des photons permet d'identifier l'élément chimique alors que l'intensité de ces rayons permet de déterminer sa concentration.

Afin de réaliser cette analyse, une masse précise de l'échantillon est chauffée dans une solution acide (HCl, HNO₃) dans un réacteur fermé en téflon afin de la dissoudre et d'assurer une minéralisation complète. Une quantification des métaux présents dans l'échantillon est effectuée avec un spectromètre Optima 2000 DV.

II. Caractérisations électrochimiques

Diverses méthodes électrochimiques ont été utilisées pour caractériser les nanomatériaux. Dans cette partie, nous présenterons d'abord la préparation de la verrerie et de l'encre catalytique et puis nous décrirons un certain nombre de techniques électrochimiques utilisées pour caractériser les propriétés électriques et électrochimiques des catalyseurs utilisés dans cette thèse.

1. Nettoyage de la verrerie :

La présence d'impuretés d'origine organique ou inorganique peut modifier le comportement électrochimique de nos électrocatalyseurs. Pour cela, avant toute utilisation,

la verrerie utilisée est nettoyée selon un protocole bien précis élaboré au laboratoire. D'abord, une solution acidifiée de permanganate de potassium est préparée en dissolvant 2 spatules de KMnO_4 (99 wt. % Sigma-Aldrich) dans 1,8 L d'eau milli-Q et 200 mL de H_2SO_4 (95 % en poids de VWR). La cellule électrochimique ainsi que tous les accessoires sont immergés dans cette solution pendant une nuit ; ensuite ils sont rincés avec une solution acide de peroxyde d'hydrogène composée de 200 mL de H_2O_2 (33 vol. % VWR), 50 mL de H_2SO_4 et 50 mL d'eau milli-Q. Enfin la verrerie est rincée abondamment à l'eau froide puis à l'eau bouillante et de nouveau à l'eau froide pour éliminer toutes traces de H_2O_2 et d'acide. Ce processus de lavage est reconduit si un changement du milieu électrolytique ou un changement du catalyseur s'est produit.

À noter, l'eau ultra-pure milli-Q utilisée possède une résistivité de 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ à 20 °C.

2. Prétraitement du carbone Vulcan

D'après Holade et al., un prétraitement du carbone Vulcan est nécessaire afin d'éliminer les contaminants soufrés bloquant les pores à la surface et provenant du procédé de production industrielle et d'augmenter ainsi sa surface spécifique. Ce prétraitement améliore également l'activité électrochimique des nanoparticules déposées à la surface du carbone Vulcan prétraité¹⁹¹. Pour cela, le carbone Vulcan® XC-72 R (Cabot) a été prétraité thermiquement sous atmosphère d'azote à 400 °C pendant 4 heures avant son emploi en tant que support des nanoparticules.

3. Préparation des encres catalytiques

Afin de réaliser les tests électrochimiques, une encre catalytique doit être préparée à partir des catalyseurs pour pouvoir les immobiliser sur le support conducteur. Pour cela une masse comprise entre 5 et 10 mg du catalyseur en poudre était dispersée dans 750 μL d'eau milli-Q, 250 μL d'isopropanol (≥ 99 %, VWR) et 60 μL de Nafion® à 5 wt. % dans des alcools aliphatiques (Sigma-Aldrich). Le mélange était homogénéisé aux ultrasons pendant 20

minutes pour obtenir une encre catalytique. Dans cette composition d'encre le Nafion® présente un pourcentage massique presque de 5,2 wt. % de l'encre. Cet ionomère conducteur est utilisé pour assurer la tenue mécanique des dépôts d'encre.

4. Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique en pyrex à trois électrodes a été utilisée pour réaliser les mesures électrochimiques (Figure 23). Comme son nom l'indique, cette cellule montrée dans la figure 23 et d'une capacité de 50 mL, est constituée de trois électrodes : une électrode de travail WE, une contre-électrode CE et une électrode de référence RE.

- L'électrode de travail WE est formée d'un embout cylindrique en Téflon dans lequel un disque de carbone vitreux de diamètre 5 mm (surface = 0,196 cm²) a été inséré. Ce disque est poli avant toute expérience avec de l'alumine de taille de grains 0,3 µm puis 0,05 µm déposée sur un disque abrasif avec un peu d'eau milli-Q et cela, pour éliminer les impuretés sur sa surface. Après polissage, l'embout est bien rincé à l'eau ultra-pure et puis mis aux ultrasons pour quelques minutes et enfin séché à l'aide d'un flux d'azote. Quelques microlitres de l'encre catalytique sont déposés sur le disque de carbone vitreux poli à l'aide d'une micropipette et puis séchés sous flux d'azote à température ambiante.
- La contre-électrode CE utilisée pour fermer le circuit est constituée d'une plaque de carbone vitreux de surface géométrique de 1 cm² reliée à un fil d'or pour assurer la connexion électrique.
- L'électrode de référence RE est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium ECS symbolisée par Hg/Hg₂Cl_{2(s)} /Cl⁻_{sat}. Son potentiel standard à 25 °C par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de 0,241 V. Pour calculer les potentiels en fonction de l'électrode réversible à hydrogène ERH, on peut convertir les potentiels mesurés avec l'ECS en utilisant l'équation suivante :

$$E_{ERH}(V) = E_{ECS}(V) + 0,241 + 0,059 \times pH \quad (11)$$

Cette électrode est insérée dans la cellule *via* un pont de Luggin qui permet d'assurer la conduction ionique.

Le travail sous atmosphère inerte (N_2) ou sous atmosphère CO_2 (dans, ou au-dessus de la solution électrolytique) est assuré par un dégazeur branché à la cellule électrochimique ; et pour vérifier l'étanchéité de la cellule et assurer la sortie de gaz, un bulleur est utilisé. Une solution de bicarbonate de sodium $NaHCO_3$ à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99.7\%$) était utilisée comme électrolyte pour assurer la conduction ionique.

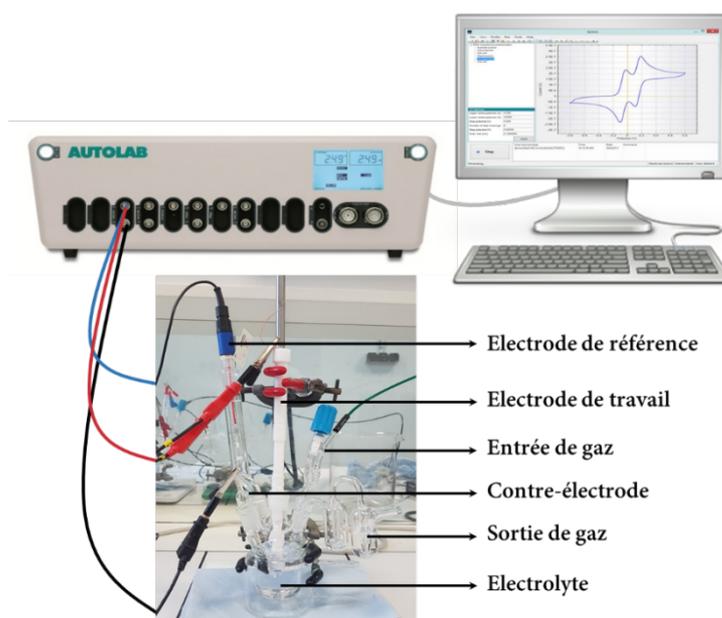


Figure 23 : Représentation schématique du dispositif expérimental avec une photo de la cellule à trois électrodes.

5. Mesures électrochimiques

Pour effectuer les mesures électrochimiques, un potentiostat Autolab PGSTAT 302N en mode analogique piloté par un ordinateur muni d'un logiciel Nova 1.11 permettant l'acquisition et le traitement des données a été utilisé. Cet instrument est connecté à la cellule électrochimique à 3 électrodes. Dans cette partie, on va décrire les mesures électrochimiques

réalisées comme la voltammétrie cyclique, la voltammétrie à balayage linéaire et la chronoampérométrie.

a) Voltammétrie Cyclique

La voltammétrie cyclique CV (pour cyclic voltammetry en anglais) est souvent la première méthode électrochimique choisie par un électrochimiste pour étudier un matériau destiné aux applications électrochimiques et électrocatalytiques. C'est une technique courante utilisée pour caractériser les mécanismes et les phénomènes qui surviennent à l'interface électrode / électrolyte et qui permet de mesurer la réduction ou l'oxydation d'une espèce électroréactive. Elle permet aussi d'étudier la diffusion et les effets cinétiques de cette espèce ²¹².

Le principe de cette méthode consiste à varier le potentiel de l'électrode de travail entre deux bornes E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final) linéairement avec le temps et à une vitesse de balayage spécifiée ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) et à mesurer le courant électrique I qui en résulte entre l'électrode de travail et la contre-électrode (Figure 24). Ainsi un voltammogramme caractéristique du système étudié dans un milieu électrolytique spécifique est obtenu et qui est représenté par la courbe intensité-potentiel $I = f(E)$ ²¹³. Le potentiel est cyclé entre ces deux bornes jusqu'à ce que l'état stable soit atteint, c'est-à-dire que la forme de la courbe courant en fonction du potentiel ne change pas. Les voltammogrammes seront tracés en densité de courant j calculée en divisant le courant par la surface géométrique de l'électrode et exprimée en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

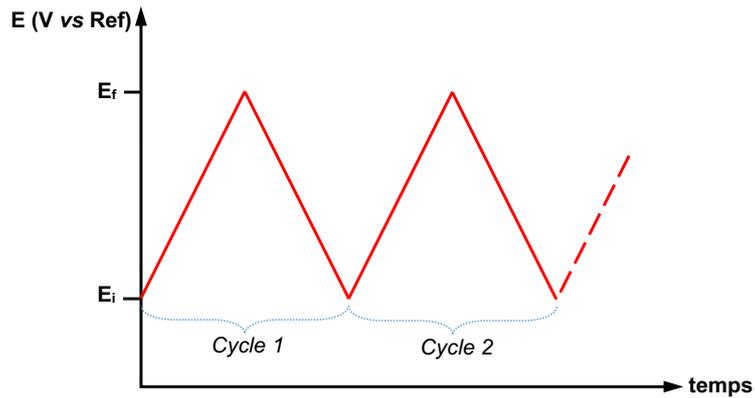


Figure 24 : Variation du potentiel en fonction du temps entre deux valeurs à une vitesse de variation linéaire de potentiel.

L'analyse d'un voltammogramme nous permet d'avoir des informations sur le système étudié, sur les paramètres cinétiques et sur le mécanisme réactionnel ; ainsi une réaction d'oxydation est caractérisée par un pic de courant anodique (positif) alors qu'une réaction de réduction se traduit par un pic de courant cathodique (négatif). Les caractéristiques du pic (E_{pic} , i_{pic}) en fonction de la vitesse de balayage permettent d'établir des critères de diagnostic des mécanismes de réaction. Cependant, pour la plupart des cas plusieurs réactions simples (diffusion, adsorption, transfert de charge, ...) se produisent, l'analyse est alors beaucoup plus compliquée, de sorte que l'élucidation du mécanisme réactionnel est plus difficile.

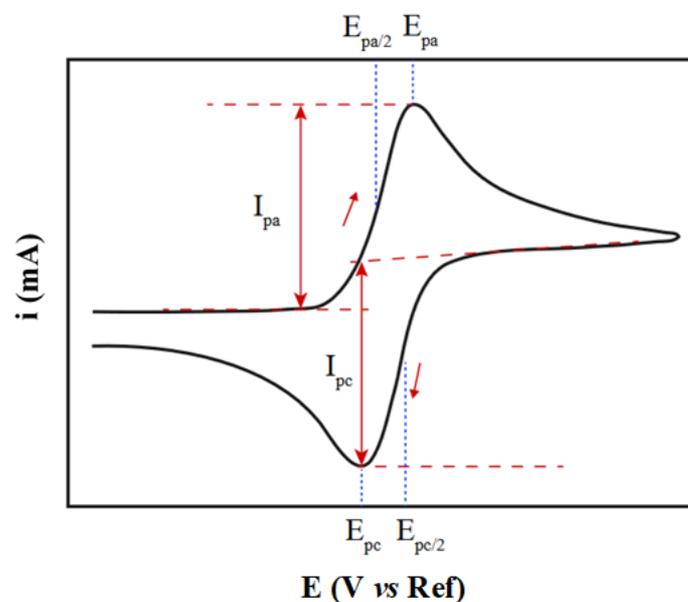


Figure 25 : Allure générale d'un voltammogramme cyclique.

La figure 25 montre une allure générale d'un voltammogramme cyclique avec les grandeurs caractéristiques. Ainsi, E_{pa} et E_{pc} représentent les potentiels des pics anodique et cathodique respectivement ; $E_{pa/2}$ et $E_{pc/2}$ représentent les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique et I_{pa} et I_{pc} sont les courants des pics anodique et cathodique respectivement. La différence de potentiel peut être calculée par :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (12)$$

La voltammétrie est très sensible aux processus qui se produisent à l'interface électrode / électrolyte, de sorte qu'elle permet de distinguer les courants capacitifs ou faradiques. La somme du courant faradique i_f associé au transfert de charge lié aux réactions d'oxydoréduction et du courant capacitif i_c dû à l'existence d'une double couche électrique à l'interface électrode / électrolyte, constitue le courant mesuré selon l'équation 13 :

$$i = i_c + i_f \quad (13)$$

Une voltammétrie cyclique du carbone vitreux a été effectuée pour vérifier la propreté de l'embout d'électrode dans un milieu bicarbonate NaHCO_3 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et à une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1} . Aucun pic n'a été observé, ce qui prouve la propreté du substrat de carbone vitreux.

b) Voltammétrie Linéaire à balayage

En voltammétrie linéaire à balayage LSV (Linear Sweep Voltammetry en anglais), le potentiel de l'électrode de travail est balayé dans un sens d'une valeur initiale à une valeur finale à une vitesse de balayage constante et le courant correspondant est mesuré. La seule différence par rapport à la voltammétrie cyclique où des cycles sont effectués, est que la technique s'arrête une fois la valeur de potentiel finale est atteinte. Un voltammogramme à balayage linéaire est alors un tracé du courant mesuré par rapport au potentiel appliqué.

c) Chronoampérométrie

La chronoampérométrie CA est une technique d'impulsions qui consiste à fixer un potentiel sur l'électrode de travail et mesurer la variation du courant en fonction du temps $I = f(t)$. La CA est mieux adaptée que la voltammétrie pour l'étude cinétique puisque seul le temps est considéré comme variable expérimentale et toutes les autres grandeurs qui dépendent du potentiel comme la constante de vitesse et la capacité de la double couche, sont maintenues constantes à un potentiel fixe²¹⁴. Le potentiel appliqué peut être, soit positif, soit négatif par rapport à l'électrode de référence afin de provoquer respectivement une réaction d'oxydation ou de réduction. En général, il est déterminé par voltammétrie selon le domaine d'électroactivité du matériau en étude. Cette mesure est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que les voltammétries cyclique et linéaire (CV et LSV).

6. Spectroscopie Infrarouge de réflexion *in situ* à Transformée de Fourier (FTIRS *in situ*)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIRS) fournit des informations spécifiques sur les fonctions chimiques présentes dans un composé et sur la structure moléculaire de celui-ci. C'est donc une méthode particulièrement utile et performante pour l'identification de composés inconnus lorsque des spectres infrarouge IR de référence sont disponibles. Le couplage *in situ* de la spectroscopie FTIR et de l'électrochimie permet d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels pendant la mesure électrochimique. En effet, cette méthode permet d'identifier, lorsqu'elles sont exposées au rayonnement infrarouge, les espèces adsorbées à la surface d'un catalyseur et les intermédiaires réactionnels lors de la réaction électrochimique^{215, 216}. Ainsi, l'application de la spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* à transformée de Fourier est un outil indispensable pour l'étude du mécanisme réactionnel de la réaction de réduction du CO₂.

Les mesures FTIRS *in situ* ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Bruker IFS 66v modifié pour avoir une réflexion du faisceau à un angle d'incidence de 65 ° par rapport à la

normale à la surface de l'électrode, et équipé d'un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide. Le système est maintenu sous vide poussé (10^{-6} bar) pour éviter les interférences avec le CO_2 et la vapeur d'eau atmosphériques.

La technique SPAIRS (single potential alteration infrared reflectance spectroscopy) a été utilisée pour vérifier et déterminer les intermédiaires réactionnels et les produits formés pendant la réaction de réduction du CO_2 lors d'une lente variation linéaire du potentiel. C'est un outil très puissant pour détecter le potentiel exact auquel un produit se forme. Les spectres ont été enregistrés pour des valeurs de potentiels comprises entre -0,4 et -1,35 V vs ECS tous les 50 mV à une vitesse de variation du potentiel de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et sur une plage de nombres d'onde comprise entre 1000 et 4000 cm^{-1} . Une autre technique a aussi été employée, celle de la chronoampérométrie couplée à la spectroscopie FTIR où le potentiel a été maintenu à une valeur fixe pendant 30 minutes et les spectres ont été enregistrés toutes les 60 secondes. Elle permet de suivre l'évolution des produits au cours de la réaction et à un potentiel d'électrode donné.

Une cellule spectroélectrochimique à trois électrodes fabriquée au laboratoire a été utilisée pour réaliser les mesures. Cette cellule, représentée dans la figure 26, est équipée d'une fenêtre transparente de CaF_2 adaptée pour les expériences FTIRS *in situ*. L'électrode de travail est constituée d'un disque de carbone vitreux de 7 mm de diamètre sur lequel une quantité spécifique de l'encre électrocatalytique a été déposée et séchée. L'électrode de référence était une électrode au calomel saturée et une plaque de carbone vitreux a servi de contre-électrode. Une solution d'hydrogénocarbonate de sodium d'une concentration de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturée en CO_2 a été employée comme électrolyte.

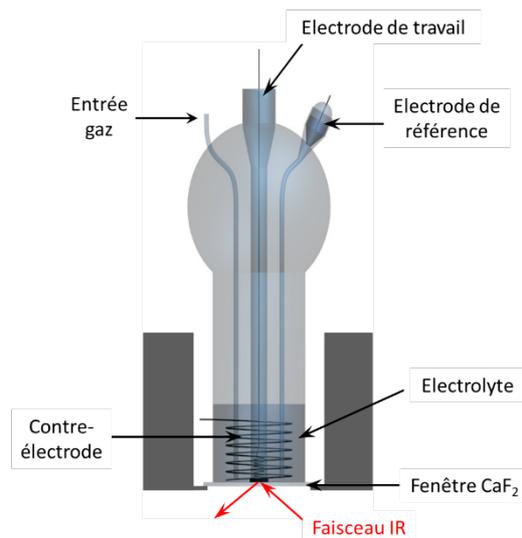


Figure 26 : Représentation schématique de la cellule spectroélectrochimique.

Les résultats (spectres) sont présentés en fonction de $\Delta R/R_0$, qui est le rapport de réflectivité calculé selon l'équation suivante :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_{E_i} - R_{E_{ref}}}{R_{E_{ref}}} \quad (14)$$

où R_{E_i} est la réflectivité à un potentiel E_i ; $R_{E_{ref}}$ la réflectivité au potentiel E_{ref} (c'est le potentiel de référence) pris au début de la variation linéaire de potentiel. Dans les spectres obtenus, les bandes vers le bas correspondent à la formation d'espèces (à la surface de l'électrode ou dans l'électrolyte) et celles positives correspondent à la consommation d'espèces (à la surface de l'électrode ou dans l'électrolyte).

Dans les travaux de cette thèse, les mesures FTIRS *in situ* ont été réalisées sur le catalyseur moléculaire cobalt (II) quaterpyridine supporté sur différents matériaux carbonés et seront détaillées dans le chapitre V.

CHAPITRE III

ELECTROLYSEUR SOUS FLUX

I. État de l'art

Dans le premier chapitre nous avons abordé les différents types d'électrocatalyseurs utilisés dans la réaction de réduction du CO₂; dans cette section, nous discuterons les différents réacteurs électrochimiques rapportés dans la littérature pour la CO₂RR.

La conception et le développement des électrodes ainsi que des réacteurs électrochimiques présentent une voie efficace pour améliorer les performances de la réduction électrochimique du CO₂ particulièrement le taux de production d'un produit et l'efficacité énergétique du procédé. Cela permettra aussi l'industrialisation à grande échelle des procédés de CO₂RR et l'obtention des produits chimiques à haute valeur ajoutée¹⁶⁰. Les électrolyseurs à l'échelle industrielle doivent prendre en compte le coût et la sécurité du système et sa stabilité au cours du temps. Les deux principaux types d'électrolyseur à l'échelle du laboratoire pour la réduction du CO₂ sont la cellule électrolytique de type H et la cellule à flux continu (flow cell en anglais).

1. Cellule électrolytique de type H

La majorité des tests d'électrolyse du CO₂ ont été réalisés dans des cellules électrolytiques de type H^{20, 217-223}. Ces cellules sont largement utilisées à l'échelle du laboratoire, compte tenu de leur assemblage et leur fonctionnement faciles et de leur faible coût. Cette configuration d'électrolyseur est constituée de deux compartiments, cathodique et anodique, indépendants et séparés par une membrane échangeuse d'ions comme illustré dans la figure 27^{224, 225}. L'électrode de travail et l'électrode de référence sont situées dans le compartiment cathodique et la contre-électrode dans le compartiment anodique. La membrane échangeuse d'ions permet d'atténuer le transport des produits en phase liquide de l'électrode de travail à la contre-électrode où ils peuvent être oxydés⁷⁶. L'électrolyte est d'abord purgé avec un gaz inerte (N₂ ou Ar) pour éliminer l'oxygène dissous, puis le CO₂ y est barboté jusqu'à saturation. Les molécules de CO₂ sont généralement dissoutes dans

l'électrolyte liquide (par exemple NaHCO_3 , KHCO_3 , liquides ioniques, etc.) pour que la réaction électrocatalytique se produise. Le compartiment cathodique peut être directement connecté à des appareils d'analyse en ligne comme un spectromètre de masse ou une chromatographie en phase gazeuse pour analyser les produits gazeux. La chromatographie en phase liquide (CLHP) ou la résonance magnétique nucléaire (RMN) sont généralement utilisées pour analyser les produits dans la phase liquide.

Le principal inconvénient de la cellule de type H est la faible solubilité du CO_2 dans l'électrolyte aqueux, qui n'est que de 0,034 M dans les conditions ambiantes, conduisant à des densités de courant limitées à des valeurs inférieures à $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^{20, 35, 219}. De plus, d'autres inconvénients, notamment un transport de matière et une surface d'électrode limités ^{225, 226}, n'ont pas permis à ce type de cellule de répondre aux exigences industrielles.

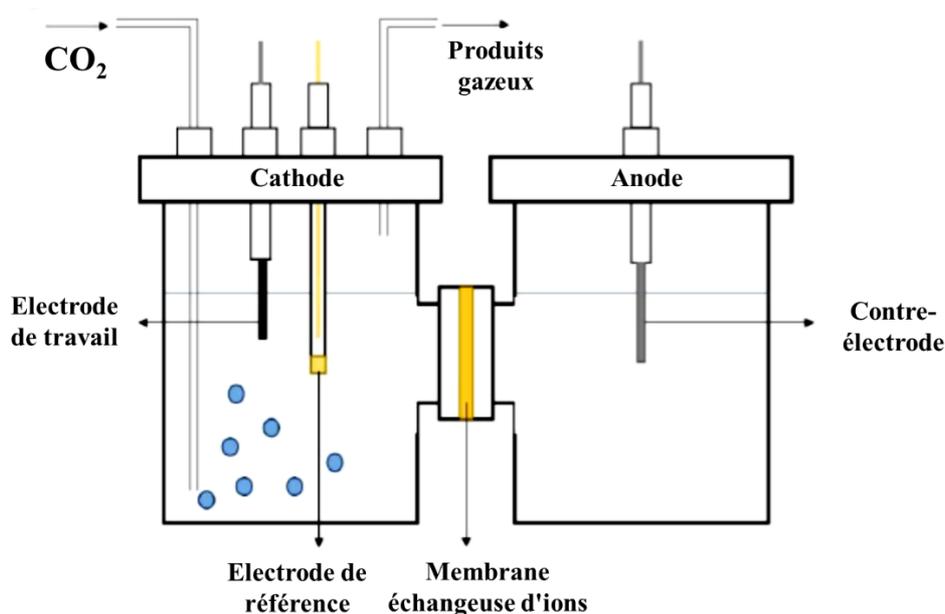


Figure 27 : Schéma d'une cellule de type H utilisée au laboratoire pour la réaction de réduction du CO_2 ²¹⁷.

Par conséquent, dans le but d'intégrer les systèmes de conversion du CO_2 en industrie, une meilleure configuration d'électrolyseurs qui permet de fournir une densité de courant et une efficacité énergétique plus élevées, doit être utilisée. Des systèmes de cellule à flux ont été récemment utilisés pour la CO₂RR et seront décrits dans le paragraphe suivant.

2. Système de cellule à flux

Le premier réacteur à flux pour la réduction électrochimique du CO₂ a été créé par Ohata et ses collègues en 2002 ²²⁷. Ils ont réalisé la réduction du CO₂ et l'oxydation de l'eau dans une cellule avec une grande surface géométrique (2 x 2 cm²) et ont obtenu du CO et du H₂ avec une densité de courant de 10 mA.cm⁻² et une tension de cellule de 3,05 V. Plusieurs études ultérieures ont été réalisées, conduisant à des améliorations de la configuration des cellules à flux.

Les réacteurs à flux continu utilisés pour la CO₂RR à basse température peuvent être classés en réacteurs à membrane ou réacteurs microfluidiques. À des températures élevées (500 – 1000 °C), un électrolyseur à oxyde solide (SOE pour solid oxide electrolyzer en anglais) peut être employé.

Les réacteurs à membrane sont les cellules électrochimiques les plus largement utilisées dans la recherche. Plusieurs revues, notamment celle de A. Irabien *et al.*, décrivent les réacteurs électrochimiques à membrane pour la réduction du CO₂ ²²⁸. Ce type de réacteur consiste en une membrane échangeuse d'ions qui sépare les compartiments anodique et cathodique, conduisant à une meilleure séparation des produits et évitant la réoxydation des produits de réaction à l'anode. Le flux du CO₂ gazeux peut être directement utilisé comme matière première à la cathode, conduisant ainsi à une vitesse de production considérablement améliorées ^{189, 219, 224}. Le catalyseur est généralement immobilisé sur une couche de diffusion de gaz (GDL) pour former ensemble une électrode de diffusion de gaz (GDE) qui sert d'électrode cathodique dans laquelle du CO₂ gazeux est directement introduit. Le catholyte circule en continu entre la GDE et la membrane, et du côté anodique, l'anolyte est généralement mis en circulation pour la réaction de dégagement d'oxygène ¹⁸⁹.

L'introduction du CO₂ sous forme de gaz permet de contourner les problèmes de solubilité, d'éviter la réaction de dégagement d'hydrogène en contrôlant la teneur en eau et de supprimer les limitations de transport du CO₂. Yang *et al.* ont introduit un nouveau réacteur à trois compartiments pour la réduction du CO₂ en acide formique et ont rapporté des performances améliorées avec une tension de la cellule de 3,5 V, une densité de courant de 140 mA.cm⁻², une efficacité faradique jusqu'à 94 % et une stabilité de 500 heures. Dans

cette configuration, un compartiment central séparé par une membrane échangeuse de cations du côté anode et une membrane échangeuse d'anions du côté cathode, possède la capacité d'utiliser les protons produits à l'anode pour acidifier les ions formiate produits à la cathode pour obtenir l'acide formique ²²⁹.

Il existe trois types de systèmes de cellules électrochimiques à flux ou débit continu pour la CO₂RR : l'électrolyseur en phase gazeuse, l'électrolyseur en phase solide (électrolyseur à oxyde solide) et l'électrolyseur en phase liquide qui est le plus utilisé couramment.

a) Électrolyseur en phase gazeuse

Dans l'électrolyseur en phase gazeuse (figure 28), la cathode formée de l'électrocatalyseur déposé est fixée avec la membrane échangeuse d'ions, formant une structure appelée assemblage membrane-électrode (AME). La membrane est généralement un polymère qui peut transporter des charges ioniques depuis ou vers la cathode, permettant un transfert de charge continu et stable dans le circuit. Cela nécessite que l'alimentation en CO₂ de la cathode soit humidifiée ou que l'anolyte soit une solution aqueuse, fournissant ainsi de l'eau à l'électrocatalyseur, ce qui permet à la réduction du CO₂ d'avoir lieu. La membrane pour un électrolyseur en phase gazeuse peut être une membrane échangeuse de cations (MEC), une membrane échangeuse d'anions (MEA) ou une membrane bipolaire (MBP). Dans le cas d'une MEC, les protons sont transportés de l'anolyte vers les sites catalytiques de la cathode, tandis qu'une MEA transporte les ions hydroxyde de la cathode à l'anode. Une MBP combine les deux types de membrane, de sorte qu'elle fournit simultanément des ions H⁺ à la cathode et OH⁻ à l'anode. Certains résultats expérimentaux utilisant l'électrolyseur en phase gazeuse sans catholyte en circulation continue ont montré une densité de courant partiel améliorée, une stabilité plus élevée et une meilleure concentration du produit formiate ²³⁰ ou une sélectivité plus élevée pour la production de CO ²³¹.

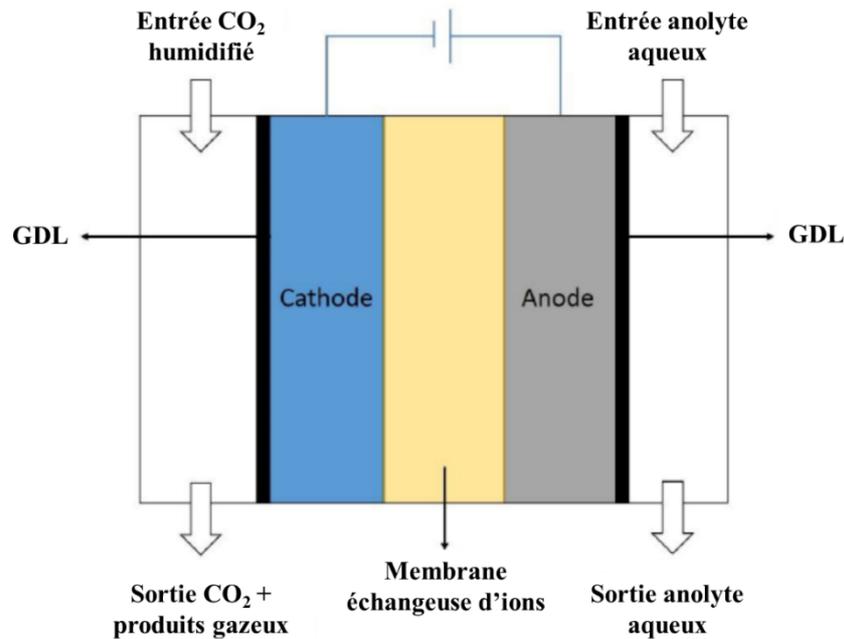


Figure 28 : Schéma d'un électrolyseur en phase gazeuse avec un assemblage membrane-électrode

217.

b) Électrolyseur en phase liquide

L'électrolyseur en phase liquide est le plus couramment utilisé dans la réduction électrochimique du CO₂ comme montré dans la figure 29. Les principales caractéristiques de ce type de réacteur sont la présence d'électrolyte liquide dans les deux compartiments cathodique et anodique, généralement avec une couche de diffusion de gaz (GDL) et une membrane échangeuse d'ions. Semblable à l'électrolyseur en phase gazeuse, la membrane sert à transporter des charges ioniques entre les électrodes. La particularité de ce type d'électrolyseur est la possibilité d'avoir un flux continu du catholyte. En raison de la présence du catholyte liquide, l'entrée du CO₂ dans la cellule n'a pas besoin d'être humidifiée.

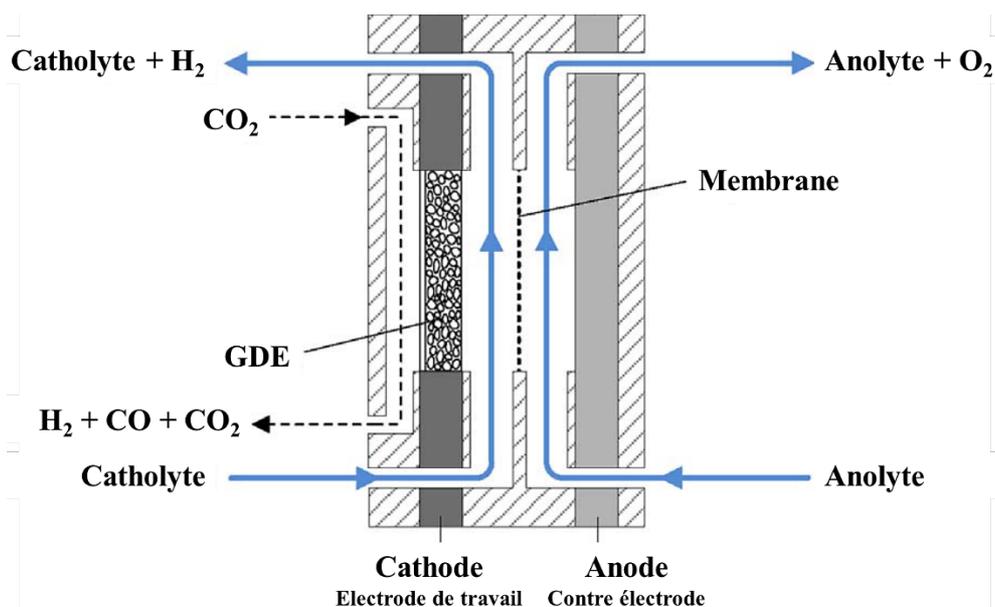


Figure 29 : Schéma d'une cellule d'électrolyse en phase liquide et à flux continu ²³².

Des réacteurs microfluidiques pour l'électroréduction du CO₂ ont été introduits par Whipple *et al.* (figure 30) ²³³. Dans cette configuration, une membrane n'est pas nécessaire pour séparer l'anode et la cathode, et la séparation est établie par l'électrolyte qui circule dans un canal de diamètre < 1 millimètre. Ce type de réacteur permet un meilleur contrôle des phénomènes de mouillage et d'assèchement des électrodes ²²⁶. Cependant, la mise à l'échelle de cette configuration est généralement plus difficile qu'un réacteur à membrane. Les études de la réduction du CO₂ dans les réacteurs microfluidiques se sont limitées à tester les différents électrocatalyseurs sous différentes conditions de fonctionnement.

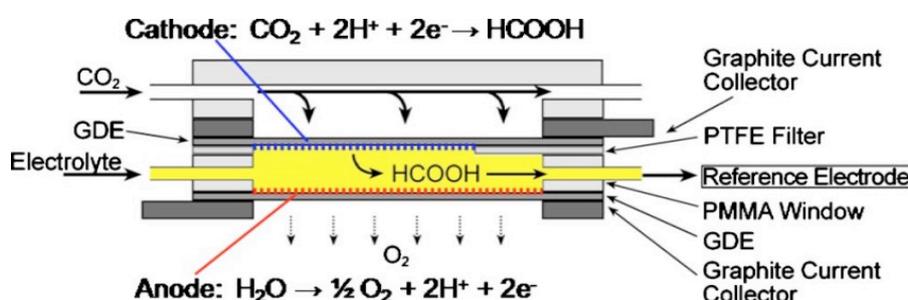


Figure 30 : Schéma d'un réacteur microfluidique pour la conversion électrochimique du CO₂ ²³³.

Récemment, une grande attention a été accordée aux électrolyseurs à oxyde solide pour la CO₂RR en raison de la diminution des valeurs de surtension et les durées de fonctionnement plus longues et de la co-électrolyse du CO₂ et de H₂O pour la production de gaz de synthèse^{234, 235}. Dans ce type d'électrolyseur, les deux électrodes et l'électrolyte sont sous forme solide, ce dernier étant généralement une couche d'oxyde solide comme le montre la figure 31. L'utilisation d'une température élevée est nécessaire pour activer la réduction du CO₂²³⁶. Dans les configurations typiques, les électrolytes solides peuvent être soit conducteurs d'ions oxygène, soit conducteurs de protons. Dans le premier cas, un conducteur ionique d'oxygène est utilisé. Il transporte les ions oxygène formés à la cathode, où les molécules d'eau sont réduites, vers l'anode où les ions oxygène sont oxydés en oxygène gazeux²¹⁷. Pendant ce temps, les molécules de CO₂ à la surface de la cathode sont réduites par l'hydrogène activé. Dans l'électrolyseur solide de type conducteur de protons, les molécules d'eau sont oxydées à l'anode, produisant de l'oxygène gazeux et des protons qui passent à travers la couche conductrice protonique et réagissent avec les molécules de CO₂²¹⁷. Le principal avantage de l'utilisation d'un électrolyseur en phase solide est la densité de courant élevée due à la cinétique améliorée à des températures élevées²³⁷. Il peut également éviter le problème de transfert de masse du CO₂ dissous dans la plupart des électrolyseurs en phase liquide. Cependant, il existe plusieurs inconvénients qui rendent ce type de réacteur moins exploité industriellement comme la température élevée, le défi d'une bonne étanchéité, le CO comme seul produit de carbone réduit, le dépôt de carbone, l'oxydation des particules métalliques et la dégradation des cellules²³⁸.

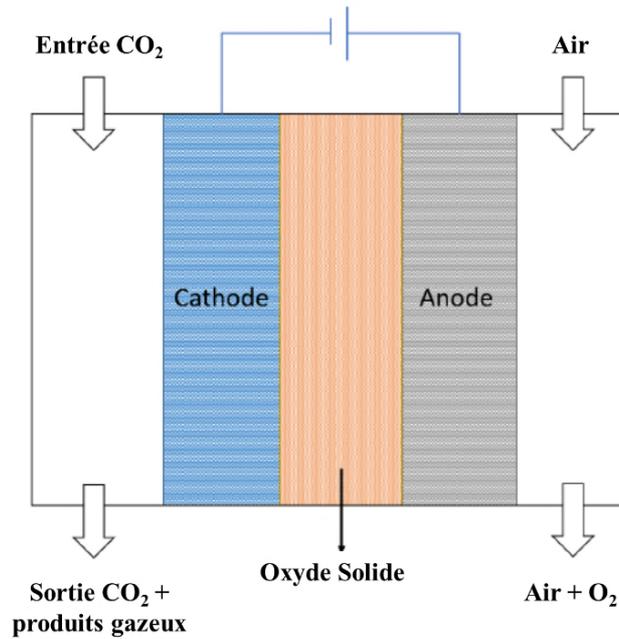


Figure 31 : Schéma d'un électrolyseur à oxyde solide ²¹⁷.

Pour résumer, les deux configurations de réacteurs pour la réduction du CO₂, réacteur batch et réacteur à flux continu, présentent des avantages et des inconvénients. Ainsi, les cellules type H sont simples à utiliser et ne coûtent pas cher ; par contre la faible solubilité du CO₂ et les limitations dues au transport de matière et les faibles densités de courant obtenues limitent l'utilisation de ce type de cellule à l'échelle du laboratoire. Quant aux cellules à flux continu, elles permettent d'obtenir des densités de courant élevées (> 200 mA.cm⁻²) et des sélectivités importantes pour certains produits et elles peuvent être utilisées à l'échelle industrielle. Cependant, les membranes des cellules à flux peuvent entraîner une résistance supplémentaire et certaines membranes ne sont pas très stables et coûtent cher.

3. Électrode à diffusion de gaz GDE

L'électrode à diffusion de gaz (GDE) permet d'avoir une frontière triphasique entre le dioxyde de carbone gazeux CO₂, la surface du catalyseur et l'électrolyte ²³⁹. Comme le montre la figure 32, la GDE est composée d'une couche de catalyseur poreuse et d'un milieu de diffusion qui est généralement une couche de carbone hydrophobe composée d'une couche

macroporeuse de diffusion de gaz (GDL) et d'une couche microporeuse. Des particules de catalyseur mélangées à un liant ionique sont déposées sur la couche microporeuse pour former la couche de catalyseur poreuse. Le liant maintient les particules de catalyseur ensemble et peut fournir une conductivité ionique dans cette couche. Le milieu de diffusion permet au CO_2 de diffuser vers la couche de catalyseur poreuse, et il fournit une conductivité électronique pour que les électrons circulent du collecteur de courant et du circuit externe vers la couche de catalyseur ^{240, 241}. Par conséquent, les GDE doivent permettre une grande accessibilité pour les espèces en réaction et favoriser l'élimination efficace des produits formés ²³⁹. Les électrolyseurs pour la CO_2RR utilisant des GDE ont atteint des densités de courant remarquables d'environ $360 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, même à température et pression ambiantes ^{105, 241-243}. Dans ces réacteurs, les produits liquides restent dans la phase aqueuse du fait de l'hydrophobicité de la GDL.

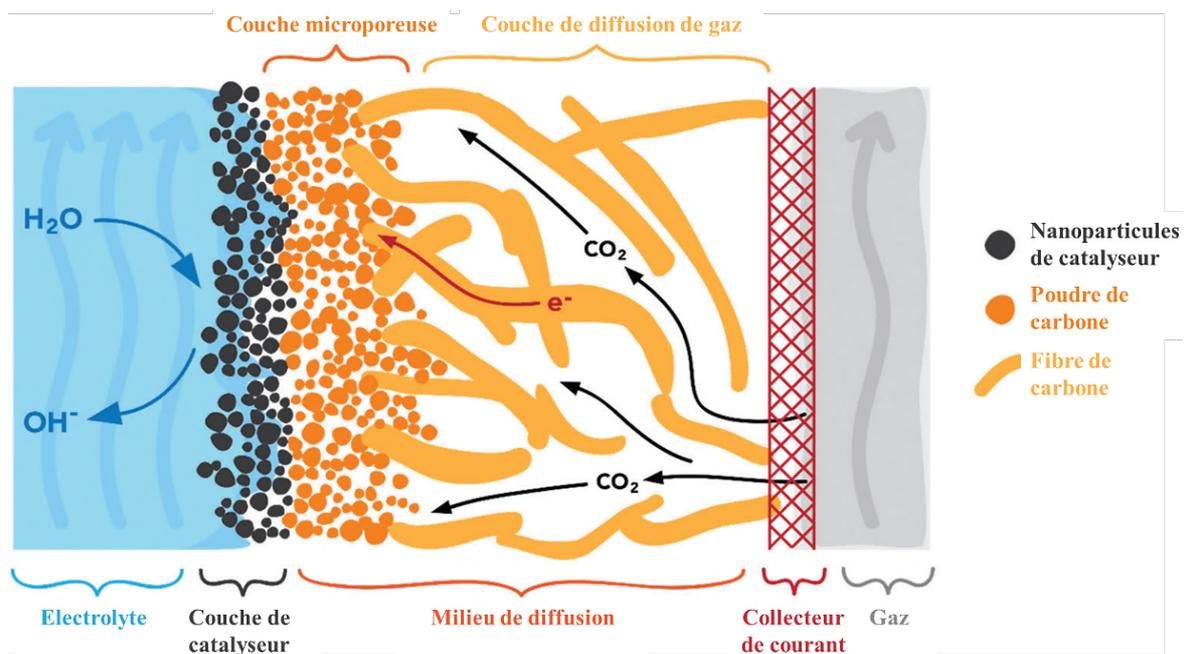


Figure 32 : Schéma d'une électrode à diffusion de gaz ²⁴¹.

Dans une cellule type H, le CO_2 atteint la surface du catalyseur en provenant de l'électrolyte (CO_2 dissous dans l'électrolyte), tandis qu'avec une GDE, le gaz réactif est barboté à travers la couche hydrophobe sur le support catalytique, ce qui empêche les produits gazeux

formés de s'agglomérer et de bloquer la surface du catalyseur et en même temps facilite l'adsorption du CO₂ ²⁴⁴. Par conséquent, la mise en œuvre d'une GDE résout simultanément les problèmes de limitations de transport de matière et de disponibilité du CO₂ à l'interface électrolyte-catalyseur.

Une comparaison a été réalisée entre deux électrolyseurs à flux continu, dont l'électrode du premier était une feuille métallique en indium et l'électrode du second était des nanoparticules d'indium immobilisées sur une GDL en carbone. Des densités de courant partielles de sept fois de plus vers la formation de HCOOH ont été détectées avec la GDE par rapport à la feuille métallique d'indium ²⁴⁵. Récemment, Dinh *et al.* ont rapporté l'utilisation d'une GDE, lors de l'électrolyse du CO₂, qui est capable d'atteindre des densités de courant proches de 750 mA.cm⁻² et avec une efficacité de 70 % pour la production de C₂H₄ ²⁴⁶. Malgré l'amélioration en termes des densités de courant et des efficacités faradiques réalisables, le potentiel de la cellule pour ces systèmes reste encore trop élevé (supérieur à 2 V), ce qui rend le processus énergétiquement inefficace.

II. Électrolyseur sous flux

Un des objectifs de cette thèse consiste à concevoir et développer un électrolyseur pour la réduction électrochimique du CO₂. Pour cela, un électrolyseur sous flux alimenté directement par du CO₂ gazeux et permettant d'atteindre des densités de courant élevées a été mis en place à l'IC2MP. Dans ce qui suit, nous allons décrire le montage de l'électrolyseur sous flux et décrire chacune de ces composantes et puis on détaillera la méthodologie et les paramètres choisis pour le bon fonctionnement du montage.

1. Instrumentation du montage de l'électrolyseur sous flux

Le schéma de tuyauterie et d'instrumentation (P&ID pour piping and instrumentation diagram en anglais) de l'électrolyseur pour la réaction électrochimique du CO₂ est représenté

sur la figure 33. Une photographie qui montre les différents éléments du montage est représentée par la figure 34. Les éléments principaux seront détaillés par la suite.

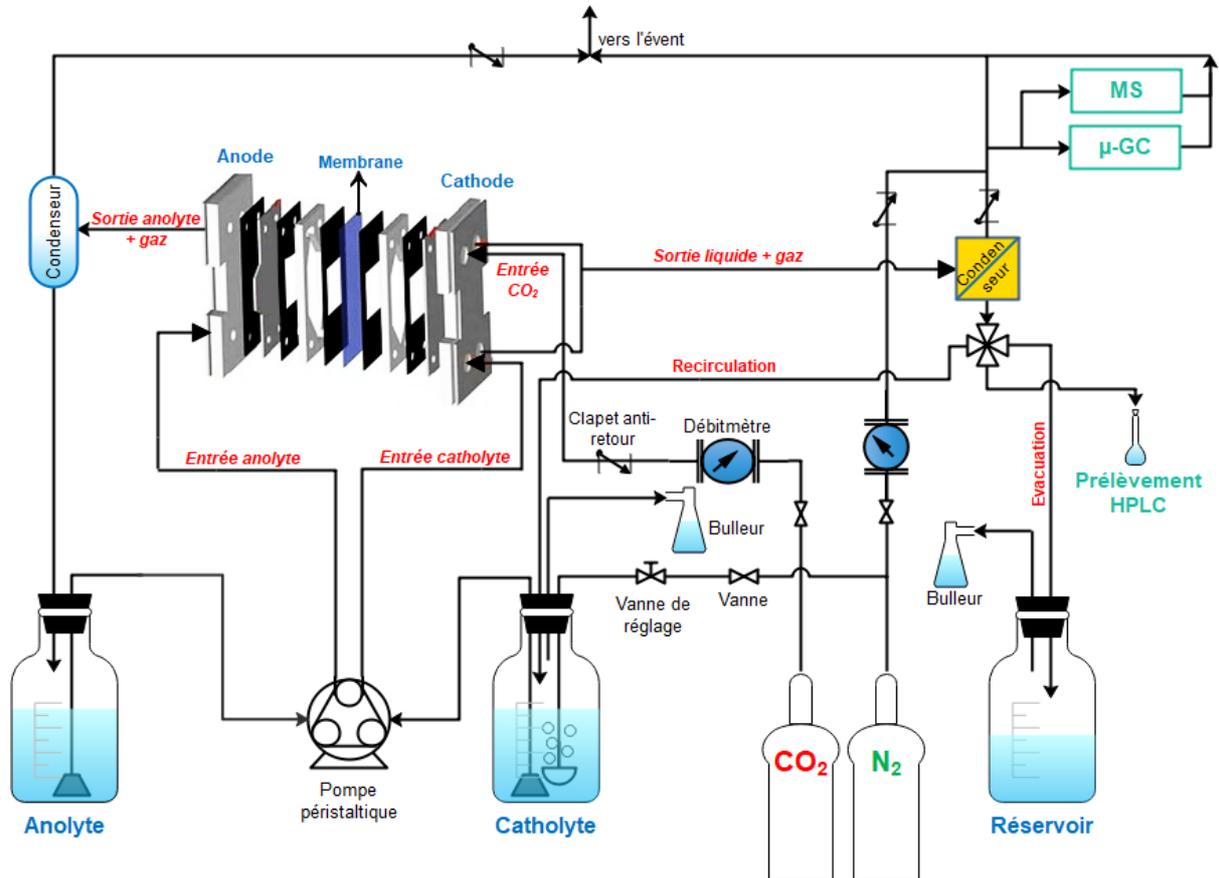


Figure 33 : Schéma du montage de l'électrolyseur sous flux.

Le montage de l'électrolyseur peut être divisé en trois parties principales :

- La cellule électrochimique dans laquelle la CO₂RR aura lieu ;
- Les méthodes d'analyse en ligne (micro-GC, spectromètre de masse) qui permettent l'identification et la quantification des produits de la CO₂RR ;
- Un bipotentiostat Autolab PGSTAT 302N muni d'un booster 10 A piloté par le logiciel Nova 1.11 permettant de réaliser les mesures électrochimiques.

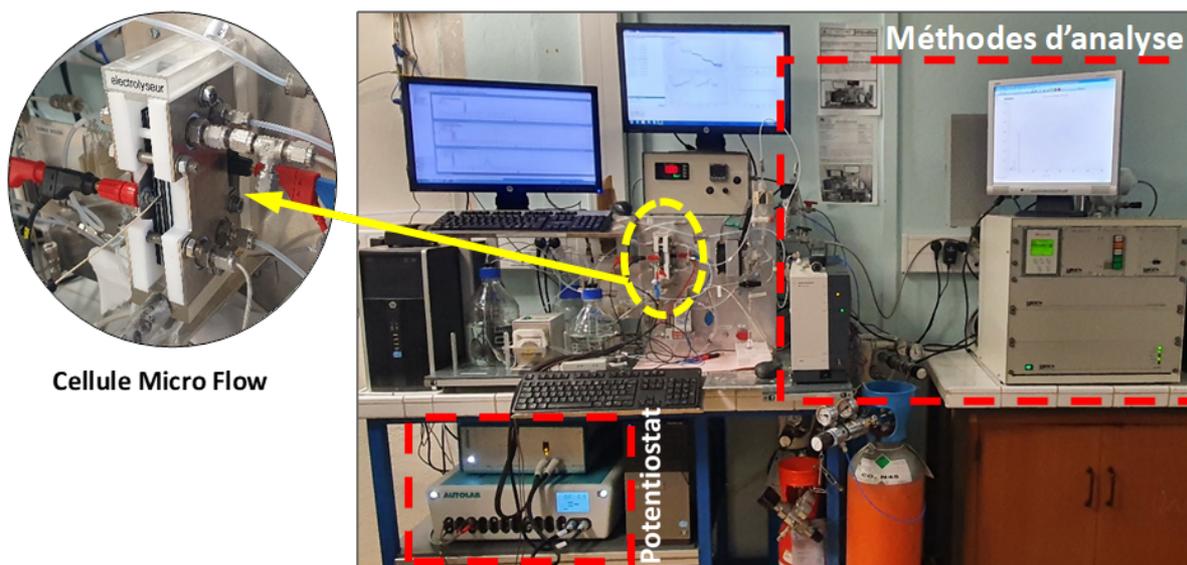


Figure 34 : Photographie du montage de l'électrolyseur sous flux et de la cellule Micro Flow.

Comme le montre le schéma de la figure 33, deux réservoirs de 2 litres contiennent chacun une solution d'anolyte et de catholyte. Avant toute expérience, le catholyte est dégazé à l'azote N_2 pendant 25 minutes pour évacuer l'air. Une pompe péristaltique (Ismatec™, débit 0,4 – 30 mL/min) assure la circulation du catholyte et de l'anolyte vers le compartiment cathodique et anodique respectivement de la cellule électrochimique par des circuits séparés et en utilisant des tuyaux en PTFE (Cole-Parmer®). Compte tenu de la solubilité plutôt faible du CO_2 dans l'électrolyte aqueux à température ambiante, une électrode à diffusion de gaz (GDE) est utilisée. De cette façon, le gaz CO_2 peut diffuser directement vers la frontière des trois phases catalyseur – électrolyte – gaz CO_2 , pour réagir sans être limité par la solubilité dans l'électrolyte, ainsi le taux de conversion de la CO_2RR et la densité du courant seront considérablement améliorés. Un flux de gaz CO_2 avec un débit contrôlé à l'aide d'un débitmètre (0 – 200 mL/min) est envoyé vers le compartiment cathodique par l'entrée des gaz. A la sortie de la cellule électrochimique et du côté du compartiment anodique, le liquide et le gaz produits passent à travers un condenseur où ils seront séparés avant d'être évacués vers l'évent pour le gaz et recirculé pour l'anolyte liquide. Du côté du compartiment cathodique, le liquide et le gaz seront introduits dans un condenseur utilisant l'effet Peltier pour séparer la phase liquide du gaz. Le gaz est mélangé avec un flux de gaz N_2 (gaz vecteur) dont le débit est contrôlé par un autre débitmètre (0 – 9

mL/min) et puis le mélange de gaz est envoyé soit vers la boucle d'injection de la micro-GC pour être analysé et quantifié, soit vers l'évent. Le liquide passe à travers une vanne à 4 voies où il peut soit être évacué vers un réservoir, soit recirculé vers le réservoir du catholyte, ou bien il sera possible de réaliser des prélèvements d'échantillons pour ensuite analyser et quantifier les produits liquides en CLHP ou RMN ^1H . Concernant les produits gazeux, ils ont également été détectés à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire (Hiden Analytical) avec un vide allant jusqu'à 10^{-7} mbar. D'abord le gaz passe à travers un capillaire chauffé pour éliminer l'effet de condensation avant d'atteindre le spectromètre de masse. Les mesures ont été effectuées pour H_2 ($m/z = 2$), CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), C_2H_4 ($m/z = 27$) et CH_4 ($m/z = 16$). Ainsi, les produits formés à la cathode sont identifiés et quantifiés en ligne.

2. Cellule électrochimique type filter-press

Les expériences d'électrolyse ont été effectuées dans une cellule électrochimique à flux continu type filtre-press (Micro Flow Cell[®] acheté chez Electrocell) représentée dans la figure 35. Cette cellule est composée de deux plaques externes en acier inoxydable, de deux structures en polytétrafluoroéthylène PTFE pour l'anode et la cathode, de plaques de flux et des mailles de turbulence, de joints, les électrodes et la membrane échangeuse d'ions. Les deux structures en PTFE possèdent quatre et deux ouvertures d'entrée / sortie pour le côté cathodique et anodique respectivement. Ces ouvertures servent à alimenter la cellule en électrolyte et en gaz à travers des ports NPT 1/8. Les plaques de flux en PTFE, les mailles de turbulence en polyfluorure de vinylidène PVDF et les joints en Viton[®] assurent la circulation de l'électrolyte à l'intérieure de la cellule. La surface de l'électrode active est de $10,5 \text{ cm}^2$ et le volume du compartiment cathodique est de 10 mL.

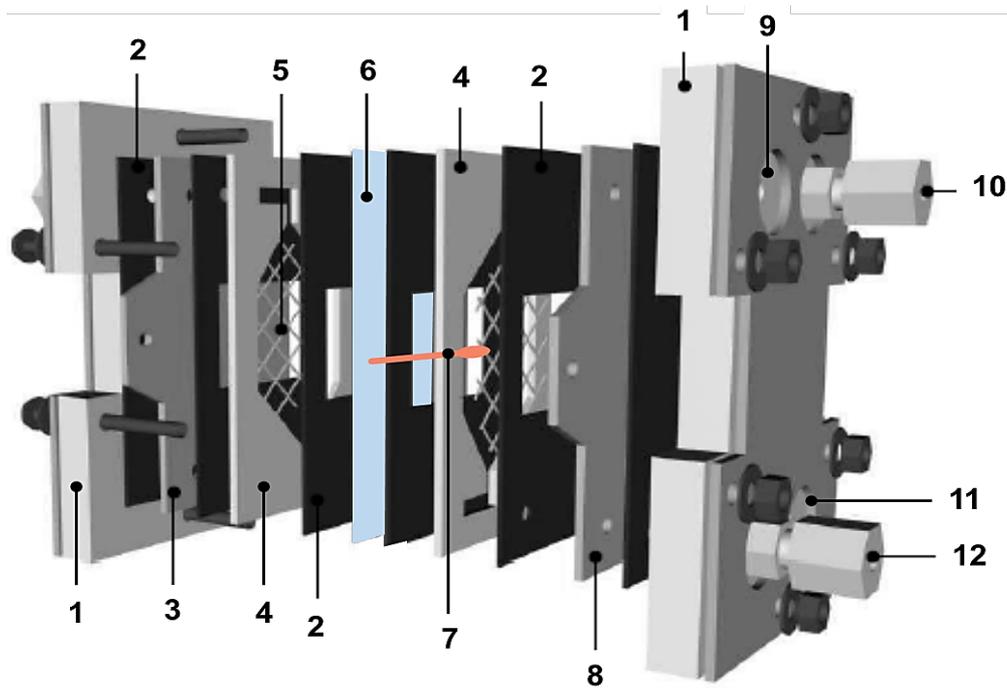


Figure 35 : Schéma graphique de la cellule Micro Flow : 1- structure de la cellule, 2- joints, 3- anode, 4- plaque de flux, 5- maille de turbulence, 6- membrane échangeuse d'ions, 7- électrode de référence, 8-cathode/GDE, 9- entrée du gaz, 10- sortie de l'électrolyte, 11- sortie du gaz, 12- entrée de l'électrolyte.

a) Membrane échangeuse d'ions

La membrane échangeuse d'ions sépare l'anode de la cathode dans la cellule électrochimique et contrôle le flux d'ions d'une demi-réaction à l'autre tout en atténuant simultanément le crossover des produits. Comme déjà mentionné dans la première partie de ce chapitre, il existe trois types de membranes : les membranes échangeuses de cations (MEC), les membranes échangeuses d'anions (MEA) et les membranes bipolaires (MBP). Chaque type de membrane possède une voie de transport d'ions différente entre les côtés anodique et cathodique de la cellule.

Les propriétés, la structure chimique et l'épaisseur de la membrane échangeuse d'ions affectent les performances de la cellule. Alors que la majorité des études utilisent des membranes échangeuses de cations, notamment les membranes Nafion®, une importance considérable est accordée à l'adaptation des propriétés physico-chimiques de la membrane

à l'électroréduction du CO₂ (ou même à la formation de produits spécifiques)²⁴⁷. En plus des facteurs chimiques, la durabilité et la gestion de la pression sont deux caractéristiques physiques importantes à considérer aussi. Quatre membranes différentes (Nafion®, SPEEK (Polyétheréthercétone sulfoné), PVA (Alcool polyvinylique) et Amberlyst/SPEEK) ont été comparées dans une cellule à flux continu utilisant une anode de Pt/C et une cathode de Cu/C pour la CO₂RR²⁴⁸. La densité de courant mesurée ainsi que les quantités relatives des produits formés montrent une variation remarquable en fonction des propriétés chimiques de la membrane utilisée. Cette différence a été attribuée principalement à la conductivité ionique très différente des membranes. Dans une autre étude, une membrane échangeuse d'anions, le polymère de styrène fonctionnalisé avec de l'imidazole et commercialisé sous le nom de Sustainion® a été introduit (figure 36)²⁴⁹. L'addition d'un groupe imidazole sur les chaînes latérales du styrène augmente la sélectivité de la réaction de réduction du CO₂ de 25 % à environ 95 %. Des performances stables ont été observées pendant 6 mois de fonctionnement continu. Ces résultats démontrent que ce type de membrane est idéale pour l'électrolyse du CO₂.

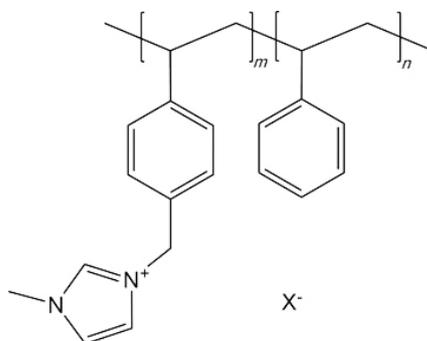


Figure 36 : Structure du Sustainion®²⁴⁹.

Pour les expériences d'électrolyse réalisées, nous avons choisi une membrane échangeuse d'anions. Une membrane Sustainion® X37-50 grade RT a été achetée chez Dioxide Materials et utilisée dans la cellule électrochimique. Cette membrane a une structure en polystyrène stable qui a été fonctionnalisé avec un groupement imidazolium, résultant en une membrane à la fois très conductrice et stable dans un milieu alcalin. Avant utilisation, la

membrane est activée pendant au moins 48 heures dans une solution de KOH 1 M, puis rincée abondamment à l'eau ultrapure avant son montage dans la cellule.

b) Électrode à diffusion de gaz GDE

Il existe plusieurs technologies pour la préparation des électrodes à diffusion de gaz GDE. Parmi ces technologies il existe les méthodes de dépôt humide (wet deposition methods), dans lesquelles une encre catalytique est appliquée sur un support, et la méthode de pressage à sec qui est relativement simple et facile à réaliser^{226, 250}. La préparation des GDE comporte deux étapes : d'abord l'électrocatalyseur est préparé et ensuite, il est déposé sur la couche de diffusion de gaz GDL. Le rôle principal de la GDL est d'assurer la diffusion du gaz réactif depuis les canaux et les plaques de flux vers la couche du catalyseur. Cette couche doit fournir aussi une conductivité électrique et une résistance chimique élevées. Un traitement hydrophobe permet un meilleur transport de l'eau ; les GDL sont généralement traitées au Téflon® afin de rendre le matériau hydrophobe et améliorer le transport de l'eau.

Pour la présente étude, une couche de diffusion de gaz de la marque Spectracarb™ 2050L-0850 est utilisée pour la préparation des GDE. Cette GDL est un papier de fibre de carbone lié à la résine « graphitisée », poreux et résistant. Les GDL de Spectracarb™ sont spécialement conçues pour être utilisées dans les piles à combustible, les électrolyseurs et autres appareils électrochimiques et elles sont optimisées pour avoir une meilleure conductivité électrique, une perméabilité aux gaz et une résistance mécanique. Spectracarb™ 2050L-0850 possède une épaisseur de 203 µm et une densité de 0,5 g/cm³.

La GDE a été préparée en immobilisant le catalyseur par aérographie. Tout d'abord, une encre catalytique a été formulée à partir du catalyseur, d'un solvant (isopropanol) et d'un liant (le Nafion®). Pour le catalyseur bimétallique Ni-Sn, la formulation de l'encre catalytique a été optimisée et les pourcentages massiques des différents constituants sont les suivants : 97,22 % d'isopropanol, 0,54 % de Nafion® et 2,23 % de catalyseur. Le mélange est ensuite placé aux ultrasons pendant 30 minutes pour homogénéiser l'encre catalytique. Ensuite, selon la charge surfacique en métal désirée et en utilisant un aérographe (Iwata Custom Micron B), une quantité de l'encre a été revêtue par pulvérisation sur le papier de carbone

Spectracarb™ de surface 10,5 cm². La GDE était séchée dans une étuve à 35 °C pendant une nuit. Pour le catalyseur moléculaire CoQpy, la formulation de l'encre catalytique sera détaillée dans le chapitre 5.

c) Contre-électrode, électrode de référence et électrolyte

L'anode, qui est la contre-électrode et le siège de la réaction d'oxydation de l'eau, est une plaque d'anode dimensionnellement stable DSA (Ru/Ir-MMO (oxyde métallique mixte de ruthénium et d'iridium)) utilisée pour la réaction d'évolution de l'O₂ et obtenue de chez Electrocell.

Une électrode de référence Ag/AgCl dans du KCl 3,4 M et de diamètre 1 mm, a été assemblée près de la surface de l'électrode de travail au niveau d'une plaque de flux (comme le montre la figure 35).

Un électrolyte aqueux, une solution de NaHCO₃ 0,5 M a été utilisée en tant que catholyte et anolyte. Le pH de cette solution après bullage avec N₂ et à température ambiante est de 8,88. L'électrolyte bicarbonate agit également comme un tampon pour maintenir la valeur de pH constante à la surface de l'électrode²⁵¹. De plus, il est relativement bon marché, facile à manipuler et écologique, ce qui en fait un choix populaire pour les études d'électrolyse du CO₂.

3. Électrolyse

L'électrolyse du CO₂ a été réalisée à température et pression ambiantes. Des mesures électrochimiques de chronopotentiométrie ont été effectuées au moyen d'un potentiostat. Cette méthode consiste à imposer une intensité de courant à la cathode (électrode de travail) et de suivre l'évolution du potentiel de l'électrode de travail et de la tension de la cellule en fonction du temps. Des expériences en rampe ont été effectuées à des intensités de courant croissantes avec une durée de 1200 secondes pour chaque valeur de courant.

Afin de choisir les bons débits du gaz CO₂ et de l'électrolyte, plusieurs manipulations ont été réalisées, nous en citerons quelques-unes avec les problèmes rencontrés. D'abord deux débits égaux de 10 mL/min ont été choisis, à la sortie de la cellule électrochimique aucun problème n'a été détecté, sauf que au bout de quelques minutes le condenseur à effet Peltier se saturait et le flux d'électrolyte arrivant au condenseur forçait le gaz de passer à travers la sortie du liquide, ce qui affectait la détection et la quantification des gaz. Ensuite, un débit de liquide égale au double de celui du gaz (20 mL/min et 10 mL/min respectivement) provoquait des fuites d'électrolyte au niveau de l'électrode de référence de la cellule électrochimique. En choisissant un débit de gaz CO₂ égale à 50 mL/min et un débit d'électrolyte de 15 mL/min, la membrane à l'intérieur de la cellule électrochimique se déchirait à cause du flux rapide de gaz, et aussi le même problème rencontré sur le condenseur avec les débits égaux est observé. Après plusieurs expériences de paramétrage et de réglage, un flux de CO₂ de débit 30 mL/min est envoyé vers la cathode et passe à travers la GDE qui est fixée dans un cadre en titane à l'intérieur de la cellule Micro Flow[®]. Le débit du catholyte et de l'anolyte (NaHCO₃ 0,5 M) est fixé par la pompe péristaltique à 3,96 mL/min. A la sortie de l'électrolyseur, le condenseur à effet Peltier a été substitué par un condenseur en verre car son volume interne était faible et ne permettait pas la séparation des deux phases. Ainsi, le catholyte, le gaz CO₂ réactif ainsi que les produits liquides et gazeux formés sont introduits dans le condenseur où la phase liquide est séparée de la phase gazeuse. La phase liquide est soit évacuée vers un réservoir soit des prélèvements sont réalisés au bout de 600 secondes de l'électrolyse pour analyser et quantifier les produits obtenus par chromatographie en phase liquide ou par résonance magnétique nucléaire. A la sortie du condenseur, la phase gazeuse est mélangée à un gaz vecteur N₂ dont le débit était réglé à 9 mL/min et puis ce mélange de gaz est envoyé vers le spectromètre de masse pour identifier les produits gazeux. Pour chaque valeur d'intensité de courant, deux prélèvements gazeux ont été effectués à l'aide d'une seringue étanche aux gaz à 400 et 900 secondes et puis analysés par chromatographie en phase gazeuse.

III. Méthodes d'analyses

Après la réaction de réduction électrochimique du CO₂, les produits gazeux ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse μ -GC et ont été détectés par spectrométrie de masse MS en ligne. Les produits liquides ont été collectés et analysés par chromatographie en phase liquide CLHP et par résonance magnétique nucléaire du proton RMN ¹H.

1. Chromatographie en phase gazeuse μ -GC

Les produits gazeux ont été identifiés et quantifiés en utilisant une micro-chromatographie en phase gazeuse μ -GC (Agilent Technologies 490). Ces produits ont été récupérés à l'aide d'une seringue étanche aux gaz et puis injectés directement dans la boucle d'échantillonnage de gaz de la μ -GC avec un temps d'injection de 10 secondes. La μ -GC est équipée de trois colonnes, la première colonne M5A ^HBF permet de détecter les gaz H₂, N₂ et O₂, la deuxième colonne PPQ^H permet de détecter les hydrocarbures jusqu'à C3 (CH₄ et C₂H₄) et la troisième colonne COX ^HBF analyse les gaz CO et CO₂. Les colonnes sont connectées à un détecteur à conductibilité thermique TCD. L'argon (Airgas, 99,999%) est utilisé comme gaz vecteur pour quantifier le dihydrogène alors que l'hélium (Airgas, 99,999%) est employé pour quantifier les autres gaz. Les chromatogrammes obtenus ont été traités avec le logiciel EZ Chrom. Les colonnes de la μ -GC ont été calibrées par un mélange de gaz standards contenant du CO, du CO₂, du H₂, du CH₄ et du C₂H₄. Les droites d'étalonnages des différents gaz ainsi que les limites de détection et de quantification sont présentées dans la figure 37.

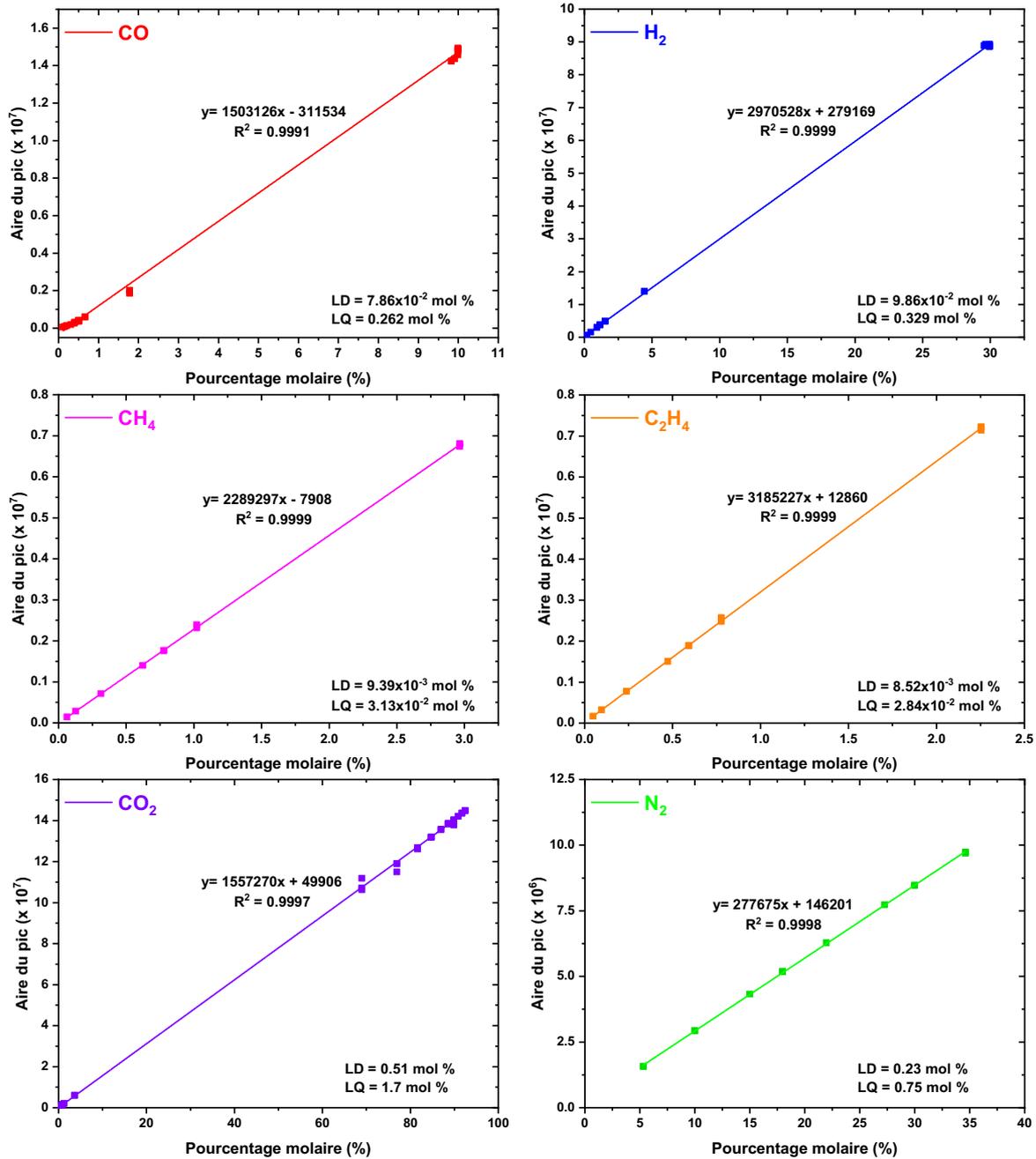


Figure 37 : Droites d'étalonnage des différents gaz avec leurs limites de détection et de quantification

La détermination de l'efficacité faradique pour chaque gaz est décrite comme suit : d'abord l'aire du pic pour chaque gaz est intégrée avec le logiciel EZ Chrom, et puis à partir de l'équation de la droite de régression, le pourcentage molaire est trouvé. Si ce pourcentage

est inférieur à la limite de quantification du gaz, la valeur n'est pas prise en compte pour la suite. L'efficacité faradique d'un gaz donné est alors exprimée selon la relation suivante :

$$EF = \frac{n_e \times F \times p \times d_m}{I} \times 100 \quad (15)$$

où n_e est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, p le pourcentage molaire du gaz obtenu de l'équation de la droite de régression, d_m le débit molaire total exprimé en mol/s et I l'intensité du courant en Ampère.

Le débit molaire total d_m est calculé selon l'expression suivante :

$$d_m = \frac{P \times d_{gaz\ vecteur}}{R \times T \times p_{gaz\ vecteur}} \quad (16)$$

avec P la pression atmosphérique en Pa, $d_{gaz\ vecteur}$ le débit du gaz vecteur qui est l'azote dans notre cas, exprimé en m³/s, R la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J/mol.K, T la température en Kelvin et $p_{gaz\ vecteur}$ le pourcentage du gaz vecteur obtenu de la courbe d'étalonnage du N₂.

2. Chromatographie en phase liquide CLHP

Une chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) a été utilisée pour analyser les échantillons liquides et déterminer la concentration des produits liquides et surtout l'acide formique HCOOH. Les échantillons ont été injectés dans une boucle d'injection de 10 µL et les analytes sont séparés sur une colonne Aminex® HPX-87H de Biorad, et puis détectés par un double système de détection en ligne (un détecteur UV à une longueur d'onde $\lambda = 210$ nm et un réfractomètre différentiel RID-10A). La phase mobile était une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (3,33 mmol.L⁻¹) à un débit de 0,6 mL.min⁻¹. Les chromatogrammes obtenus sont traités à l'aide du logiciel Chromeleon. Une droite d'étalonnage permet de déterminer quantitativement les concentrations des produits de la réduction du CO₂. Cette droite, représentée sur la figure 38, est obtenue en injectant différentes solutions étalons externes de concentrations connues de HCOOH en présence de NaHCO₃ 0,5 M et en mesurant l'aire du pic de formiate résultant.

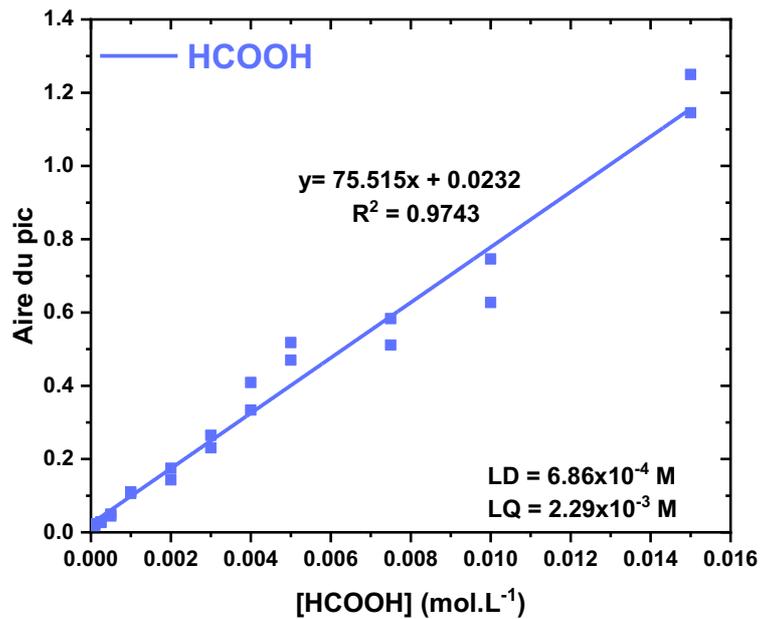


Figure 38 : Droite d'étalonnage de l'acide formique par CLHP avec les limites de détection et de quantification.

Le calcul de l'efficacité faradique du HCOOH est effectué à partir des injections de la solution de l'électrolyte récupérée en CLHP. La concentration de HCOOH est obtenue à l'aide de la courbe d'étalonnage après intégration de l'aire du pic de HCOOH en CLHP. Si la valeur est supérieure à la limite de quantification alors l'efficacité faradique est calculée comme suit :

$$EF = \frac{n_e \times F \times [HCOOH]_{HPLC} \times d_{catholyte}}{I} \times 100 \quad (17)$$

où n_e est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, $[HCOOH]_{HPLC}$ la concentration de HCOOH obtenue par CLHP en mol/L, $d_{catholyte}$ le débit volumique du catholyte en L/s et I l'intensité du courant en Ampère.

3. Résonance magnétique nucléaire RMN

Les échantillons liquides ont été quantifiés aussi par la résonance magnétique nucléaire ^1H (RMN ^1H). Les données de RMN ^1H ont été acquises en utilisant un spectromètre Bruker Ultrashield 500 MHz avec une Sonde cryogénique Prodigy et un passeur Sample Xpress de 24 échantillons et piloté par le logiciel Topspin 4. Trois échantillons pour chaque électrolyse ont été analysés par RMN, à une faible, moyenne et forte densités de courant (-4,76 ; -19,05 et -28,57 ou -33,33 mA.cm⁻²). Les tubes ont été préparés en mélangeant 392 μL de la solution à analyser avec 40 μL d'une solution de DMSO 4 mM et 48 μL de D₂O comme étalon interne ²⁵². La méthode de pré-saturation du signal de l'eau a été utilisée avec 256 scans accumulés et un temps de relaxation de 25 secondes.

Les spectres RMN ont été traités avec le logiciel Topspin, la phase est corrigée de sorte que la ligne de base soit plane autour de l'étalon interne (DMSO) et le pic qui nous intéresse. Les produits ont été identifiés en se basant sur les valeurs des déplacements chimiques, des multiplicités et du pH fournis par les travaux de Chatterjee *et al.* ²⁵² La concentration du produit dans le tube est calculée à partir de l'équation suivante :

$$[\text{produit}]_{\text{tube}} = [\text{étalon interne}]_{\text{tube}} \times \frac{I_{\text{produit}} \times H_{\text{étalon interne}}}{I_{\text{étalon interne}} \times H_{\text{produit}}} \quad (18)$$

Avec I l'intégration du pic du produit ou de l'étalon interne, H le nombre de protons de la molécule attribués au pic et $[\text{étalon interne}]_{\text{tube}}$ la concentration du DMSO dans le tube. Le nombre de protons du pic du DMSO est égale à 6 et son intégration est toujours fixée à 1. Ensuite la concentration du produit dans l'échantillon, c'est-à-dire dans l'électrolyte est obtenue en multipliant la concentration dans le tube par le volume total du tube (480 μL) et puis en divisant par le volume de la solution introduite dans le tube (392 μL). L'efficacité faradique est ensuite déterminée selon la relation 17.

Afin de pouvoir identifier les produits obtenus par électrolyse en RMN, l'eau, la solution d'électrolyte NaHCO₃ 0,5 M et une solution contenant un mélange de produits (méthanol, éthanol, isopropanol et acide formique) ont été analysés afin d'identifier les impuretés présentes dans l'eau et l'hydrogénocarbonate de sodium, et de vérifier les

déplacements chimiques et les multiplicités de la solution des standards. En raison d'une forte interaction des liaisons hydrogènes dans l'eau, aucun des protons O-H ne se distingue du signal large de l'eau à 4,79 ppm. Sur le spectre RMN de l'eau, un doublet à 1,15 ppm attribuable à l'isopropanol est observé et cela provient du lavage du tube d'analyse avec de l'isopropanol. Pour la suite les tubes seront nettoyés avec de l'acétone et séchés d'abord sous un flux de gaz N₂ et puis séchés pendant au moins 3 jours à l'air libre. Malgré cela, le singulet de l'acétone est toujours observable à 2,21 ppm et ne sera pas considéré comme produit de la réduction du CO₂. Sur les deux spectres de NaHCO₃ 0,5 M l'un réalisé après bullage avec N₂ et l'autre après bullage avec du CO₂, un pic singulet de l'acétate est identifié à 1,9 ppm. Cela peut provenir du produit NaHCO₃ solide de Sigma-Aldrich qui est pure à 99,7 %. Il sera considéré comme impureté dans la suite. Le tableau 4 regroupe les produits de l'échantillon des standards avec leur multiplicité, leur déplacement chimique ainsi que le nombre de protons de la molécule attribués au pic de RMN.

Produits	Multiplicité	Déplacement chimique (ppm)	Protons
Isopropanol	<i>Doublet</i>	1,15	6
	<i>Multiplet</i>	4,01	1
Ethanol	Triplet	1,17	3
	Quadruplet	3,63	2
Methanol	Singulet	3,34	3
Acide formique	Singulet	8,43	1
Acétate	Singulet	1,9	3
DMSO	Singulet	2,71	6

Tableau 4 : Multiplicités, déplacements chimiques et nombre de protons des produits standards identifiables par RMN ¹H.

IV. Paramétrage

Des expériences de paramétrage ont été effectuées afin d'obtenir la configuration et les paramètres les plus adéquats pour la réalisation des électrolyses du CO₂.

Parfois, le milieu électrolytique détermine le type de produits de la CO₂RR ; ainsi le choix des électrolytes est donc très important, sachant que la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse à 25 °C et 1 bar est de 0,033 M¹. Deux solutions d'électrolytes différentes ont été sélectionnées : KOH et NaHCO₃. L'électrolyte KOH avec un pH élevé (12 – 14) est favorable pour l'électrolyse du CO₂, sa performance est probablement due à l'absorption d'anion favorable sur la surface de l'électrode ou à la surtension réduite de l'anode^{253, 254}. Malgré cela, l'utilisation du KOH comme électrolyte est problématique car le KOH réagit fortement avec le CO₂ et forme du carbonate, qui est une espèce inerte et très difficile à réduire électrochimiquement à la cathode²⁵¹. Une fois dissocié, le NaHCO₃ contient des cations Na⁺ dans la solution. Lors de l'utilisation de l'électrolyte dans la cellule à flux continu, des cristallisations ont été observées au niveau des sorties de la cellule mais elles n'ont pas modifié les performances de l'électrolyseur. Donc, l'électrolyte NaHCO₃ a été choisi pour les électrolyses de CO₂ compte tenu de son faible coût, sa non-dangerosité et sa facilité à manipuler.

Le choix de la membrane échangeuse d'ions est également critique pour les performances de l'électrolyseur. Comme expliqué dans la partie précédente, la membrane choisie pour les expériences d'électrolyse est Sustainion® X37-50 grade RT.

Des premières expériences ont été réalisées pour vérifier le bon fonctionnement de l'électrolyseur et du spectromètre de masse. Une expérience avec KOH 0,1 M comme électrolyte, une plaque de platine comme cathode, une membrane anionique Fumatech et sans flux de CO₂ est effectuée pour vérifier la réponse du spectromètre de masse. Une chronopotentiométrie était réalisée en augmentant l'intensité du courant de 50 mA à chaque rampe. Le produit unique de l'électrolyse était le dihydrogène. Le figure 39 montre l'évolution de la tension de cellule en fonction du temps et du courant appliqué ainsi que l'évolution de la pression partielle du dihydrogène détectée par le spectromètre de masse. Ainsi, en

augmentant l'intensité du courant, la quantité de H₂ augmente et la valeur de la tension de cellule augmente aussi pour atteindre un maximum de 10 V (limite de détection du potentiostat) pour une polarisation de 500 mA. La durée entre le changement de l'intensité du courant et la détection du spectromètre de masse de la variation de la pression partielle de H₂ est en moyenne de 3 minutes.

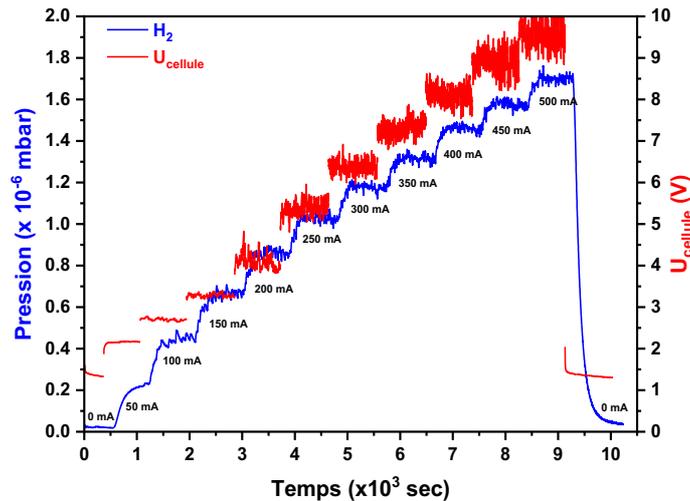


Figure 39 : Courbes montrant la variation de la pression partielle de H₂ et de la tension de cellule en fonction du temps et à des intensités de courant croissantes.

La détection des produits gazeux par le spectromètre de masse a été abandonnée au cours de la thèse après plusieurs expériences d'électrolyse qui ne montraient aucune variation de la pression partielle du CO₂ et des différents produits gazeux (H₂, CO, C₂H₄ et CH₄). Un exemple de l'analyse des gaz réalisée avec le spectromètre de masse est présenté sur la figure 40. Aucune variation importante des pressions partielles des gaz n'est observée. À noter les baisses soudaines de la pression observées pour les différents gaz sont dues à l'échantillonnage manuel par la seringue de gaz pour des analyses par micro-GC.

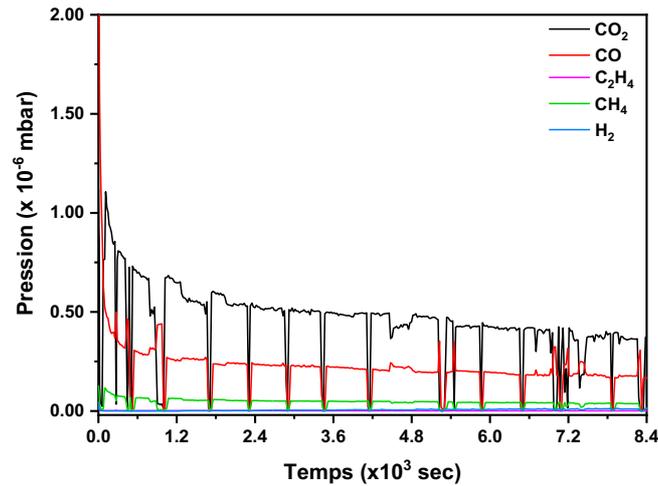


Figure 40 : Courbes montrant la variation des pressions partielles des gaz CO₂, H₂, CO, CH₄ et C₂H₄ en fonction du temps lors d'une expérience d'électrolyse.

V. Conclusion

L'électroréduction du dioxyde de carbone peut être réalisée dans des réacteurs en phase gazeuse, en phase liquide ou en phase solide. Dans ce chapitre, nous avons décrit l'électrolyseur sous flux développé au cours de cette thèse. L'influence des composants non catalytiques (GDL, membrane échangeuse d'ions, électrolyte) sur les performances globales de la cellule électrochimique a été soulignée. Ainsi une GDL est nécessaire pour une diffusion améliorée du CO₂ et une densité de courant améliorée par rapport aux électrolyseurs à cellule de type H.

Toutes les configurations d'électrolyseurs suivent les mêmes principes électrochimiques et ont toujours les trois composants suivants : une cathode sur laquelle se réduit le CO₂, un flux de réactifs et de produits de réaction et une anode sur laquelle se produit du dioxygène. Parmi ces composants, la cathode porte la plus grande attention en raison des catalyseurs utilisés. Par conséquent, les produits de la CO₂RR dépendent du catalyseur.

Il convient de noter qu'il existe d'autres considérations pour le développement d'électrolyseurs à CO₂ comme par exemple, la conception de configurations de réacteurs à base de GDE et AME, qui favorisent le transport des produits et réactifs; le développement

des membranes échangeuses d'ions, afin d'améliorer la conductivité des électrodes ; le développement de nouveaux matériaux nanostructurés hautement actifs en tant que catalyseurs, capables d'augmenter la sélectivité des produits désirés; l'étude de différentes solutions électrolytiques, y compris les liquides ioniques, dans le but de supprimer la réaction d'évolution de l'hydrogène.

CHAPITRE IV

CATALYSEUR BIMETALLIQUE

Ni-Sn

I. État de l'art

En raison de la complexité de la réaction de réduction du CO₂ (CO₂RR), qui implique plusieurs électrons et protons, le développement d'électrocatalyseurs qui soient écoénergétiques, sélectifs et stables présente un grand défi. Comme décrit dans le chapitre 1, diverses électrodes monométalliques ont été étudiées de manière approfondie comme électrocatalyseurs pour la CO₂RR. Selon la nature de la structure électronique de surface, chaque métal présente des énergies de liaison différentes pour les intermédiaires de la CO₂RR, ce qui conduit à une activité de l'électrode et une sélectivité de produits différentes. Par exemple, la CO₂RR à la surface des électrodes de Zn, Ag et Au, conduit à la formation de CO tandis que le formiate est le produit majoritaire avec les électrocatalyseurs à base de Sn, In, Bi et Pb. Pour une utilisation dans des applications pratiques, il est nécessaire de développer des catalyseurs pour la réduction du CO₂ à base des éléments peu coûteux et abondants sur terre. Dans nos travaux, nous nous intéressons à l'utilisation de l'étain et du nickel comme électrocatalyseurs pour la réaction de réduction du CO₂. Nous présentons d'abord les méthodes de synthèse et de caractérisation d'un catalyseur bimétallique à base de Sn et Ni supporté sur une poudre de carbone poreux. Ensuite, les performances électrocatalytiques de ces catalyseurs seront évaluées dans une cellule à trois électrodes et puis dans le montage de l'électrolyseur sous flux.

1. Étain

L'étain est un matériau d'électrode prometteur pour la CO₂RR en raison de son faible coût et de sa sélectivité élevée pour la formation de formiate dans les électrolytes aqueux mais il présente une surtension élevée ^{1, 105, 255-258}. Le métal simple, les oxydes et les alliages de Sn peuvent être appliqués comme catalyseurs pour l'électro-réduction du CO₂ et peuvent généralement être utilisés comme électrodes massives ou catalyseurs supportés. Li *et al.* ont synthétisé un catalyseur composite bidimensionnel SnS₂ supporté sur de l'oxyde de graphène réduit rGO. Ce catalyseur est capable de fournir une efficacité faradique maximale de 84,5 %

et une densité de courant de $13,9 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour la production de formiate avec une surtension de $0,68 \text{ V}$ dans un milieu aqueux hydrogénocarbonate ²⁵⁹. Del Castillo *et al.* ont réussi à synthétiser des nanoparticules de Sn pures ¹⁰⁵. Ces nanoparticules ont été supportées sur du carbone Vulcan et ont ensuite été utilisées pour préparer des électrodes de diffusion de gaz (Sn/C – GDE). Les GDE ont été testées sur un système d'électrolyseur sous flux continu de CO_2 avec une cellule de type filtre-pressé en solution aqueuse. Les résultats montrent que ces Sn/C – GDE ont pu fonctionner à des densités de courant élevées conduisant à des concentrations élevées de formiate. Ainsi, par exemple, à 150 mA.cm^{-2} , une efficacité faradique de 70% a été obtenue avec une concentration en formiate de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$. En augmentant la densité de courant à 200 mA.cm^{-2} , une concentration supérieure à 16 g.L^{-1} a été atteinte. Chen et Kanan ont préparé un catalyseur à couche mince par électrodéposition simultanée de Sn^0 et SnO_x sur une électrode de Ti ²⁶⁰. En utilisant un réacteur cellulaire de type H et une solution aqueuse de NaHCO_3 saturée en CO_2 , la réaction sur catalyseur Sn^0/SnO_x présente une densité de courant partielle jusqu'à huit fois plus élevée et une efficacité faradique quatre fois plus élevée pour la réduction du CO_2 que sur une électrode de Sn avec une couche de SnO_x naturelle. Ils ont suggéré que les matériaux composites métal-oxyde métalliques sont des catalyseurs prometteurs pour la synthèse durable des carburants. L'oxyde d'étain mésoporeux SnO_2 a été synthétisé par Ge *et al.* pour la réduction électrocatalytique du CO_2 ²⁶¹. Les tailles de pores très ordonnées et uniformes de l'électrocatalyseur mésoporeux SnO_2 facilitent l'adsorption et la réduction électrochimique du CO_2 à l'intérieur des mésopores et favorisent la formation de monoxyde de carbone et de formiate. Les rendements faradiques combinés du CO et du formiate atteignent une valeur maximale de 80% à une densité de courant de 5 mA.cm^{-2} à $-0,8 \text{ V vs ERH}$. Bashir *et al.* ont étudié les électrocatalyseurs de SnO_2 supporté sur des nanotubes de carbone à parois multiples pour la CO₂RR dans une solution d'électrolyte de NaHCO_3 $0,5 \text{ M}$ ²⁶². Une efficacité faradique pour le formate de $27,2 \%$ est obtenue avec une densité de courant de 80 mA.cm^{-2} à un potentiel de $-1,7 \text{ V vs ECS}$. Cette activité relativement élevée est attribuée à la dispersion uniforme et à une plus grande disponibilité des sites actifs pour la réduction du CO_2 et cela, grâce à l'utilisation des nanotubes de carbone qui présentent une conductivité électrique élevée et une grande surface spécifique.

2. Nickel

Selon *Hori et al.*, la réduction de CO₂ conduit dans les électrolytes aqueux sous 1 atm et à température ambiante, à la formation de CH₄ et du formiate avec de très faibles rendements faradiques. Un dégagement d'hydrogène dû à la réduction du solvant se produit essentiellement lors de l'utilisation d'une électrode de Ni en milieu aqueux ²⁸. Le CO₂ se transforme électrocatalytiquement sur Ni en CO adsorbé (CO_{ads}) dont le recouvrement de la surface de l'électrode empêche une réduction supplémentaire du réactif initial. Le CO adsorbé est progressivement réduit à faible taux par polarisation cathodique.

Des études récentes ont montré une sélectivité exceptionnelle de la réduction du CO₂ à la surface de catalyseurs monoatomiques en inhibant la réaction (parallèle) de dégagement d'hydrogène, principal obstacle au développement de la réduction du CO₂. *Lu et al.* ont développé une méthode de synthèse pour la préparation des mono-atomes de Ni dispersés sur des nanotubes de carbone ²⁶³. Ce catalyseur présente une efficacité faradique élevée d'environ 97 % pour l'électroréduction de CO₂ en monoxyde de carbone à - 0,9 V vs ERH avec une densité de courant de 43,5 mA.cm⁻². Une autre étude montre la synthèse de catalyseurs de mono-atomes de Ni sur du noir de carbone et qui ont ensuite été testés pour la CO₂RR dans un réacteur d'électrolyse en phase gazeuse et dans des conditions ambiantes ²⁰⁵. Les sites atomiques de Ni présentent une performance extraordinaire dans la réduction du CO₂ en CO, donnant une densité de courant supérieure à 100 mA.cm⁻², avec une sélectivité de presque 100 % pour le CO et d'environ 1 % vers la réaction secondaire de dégagement d'hydrogène.

3. Système bimétallique Nickel – Étain

En général, les électrodes à base de Sn, qu'elles soient utilisées comme matériau massif ou nanoparticulaire, doivent fournir une activité catalytique et une sélectivité de produit élevées. L'amélioration de la densité de courant de réduction du CO₂ et la diminution de la surtension sont essentielles pour développer des catalyseurs pratiques à base de Sn.

Ainsi, les catalyseurs bimétalliques ont attiré une attention considérable dans une large gamme d'applications dans la production d'énergie en raison de leurs propriétés chimiques et physiques réglables. En passant des catalyseurs monométalliques aux catalyseurs bimétalliques, un degré de liberté supplémentaire est introduit. Les effets de synergie proviennent souvent d'un catalyseur bimétallique où chaque composant chimique à la surface du catalyseur aide à contrôler l'adsorption et l'activation du réactif et la désorption du produit ²⁶⁴. Les avantages de l'utilisation de catalyseurs bimétalliques pour la réduction du CO₂ ne sont pas encore bien explorés. La raison principale réside dans la préparation et la sélection de systèmes bimétalliques appropriés. Un catalyseur bimétallique hautement efficace nécessite une dispersion uniforme des deux composants métalliques et une taille de particules petite pour fournir suffisamment de sites catalytiquement actifs ²⁶⁴.

Le but de cette étude est de développer des catalyseurs bimétalliques à base de Sn et de Ni avec des performances améliorées pour la CO₂RR. Il n'existe pas beaucoup d'exemples dans la littérature sur l'utilisation d'un catalyseur à base de Ni et Sn pour la réaction de réduction du CO₂. Lang *et al.* ont synthétisé des catalyseurs de nanoparticules de structure cœur/coquille de Ni-Sn@C pour la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) ²⁶⁵. Les électrocatalyseurs préparés avec des couches de carbone creuses et poreuses ont une conductivité élevée et une grande surface active, qui présentent une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de la HER. La méthode de synthèse peut être étendue pour préparer des catalyseurs avec des structures cœur/coquille pour d'autres réactions d'oxydation et de réduction catalytiques.

Dans leur étude récente, Xie *et al.* ont développé un électrocatalyseur à paire atomique NiSn ancrée avec précision sur un réseau de nanofeuilles de carbone ²⁶⁶. Cet électrocatalyseur présente un effet de synergie en favorisant simultanément l'activité et la sélectivité de la CO₂RR pour le formiate. La paire atomique NiSn se compose d'atomes de Ni et Sn adjacents coordonnés avec quatre atomes d'azote (N₄-Ni-Sn-N₄) respectivement. Le catalyseur montre une activité exceptionnelle vis-à-vis de la CO₂RR avec une productivité de formiate de 36,7 mol.h⁻¹.g_{Sn}⁻¹. Ce catalyseur fournit un modèle réussi pour la conception et la préparation d'électrocatalyseurs à paire atomique avec des performances largement améliorées pour la CO₂RR.

II. Préparation des catalyseurs bimétalliques Ni-Sn

1. Synthèse polyol avec PVP

Le premier catalyseur à base de nanoparticules de Ni et de Sn a été préparé par synthèse polyol en utilisant la polyvinylpyrrolidone (PVP) comme agent encapsulant. La méthode de synthèse est basée sur un protocole décrit dans la littérature par Bobadilla *et al*²⁶⁷. Dans la méthode polyol, un polyalcool est utilisé pour agir à la fois comme solvant et comme agent réducteur. L'ajout de la PVP favorise l'isolement des particules, réduit leur taille et diminue la force d'interaction interparticulaire²⁶⁸.

Dans un premier temps, 2,5922 mmol d'acétate de nickel tétrahydraté $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99 %) et 0,8533 mmol de chlorure d'étain II SnCl_2 (Sigma Aldrich, $\geq 99,99\%$) sont dissous dans un ballon tricol de 250 mL contenant 70 mL d'éthylène glycol EG (Sigma Aldrich, 99,8 % anhydre). Après dissolution totale des solides, une masse de 1 g de PVP (Sigma Aldrich) est ensuite ajoutée à la solution sous agitation magnétique avec une olive aimantée. La solution est chauffée entre 50 et 60 °C jusqu'à l'obtention d'une solution complètement homogène. La température de la solution est vérifiée avec un thermomètre introduit sur le troisième col du ballon. Après homogénéisation, 9,0563 mmol de l'agent réducteur, le borohydrure de sodium NaBH_4 (Acros Organics, 99 %) est ajouté rapidement pour réduire les cations métalliques. Les particules ainsi obtenues sont chauffées à reflux à 200 °C pendant 3 heures grâce à un bain d'huile afin d'assurer la formation du composé intermétallique Ni-Sn. Après refroidissement à la température ambiante, 0,375 g de carbone Vulcan XC72-R calciné est mélangé avec la solution colloïdale tout en agitant pendant 15 minutes afin d'obtenir une teneur de 40 % en poids de métal supporté. Le solide est récupéré par filtration sur Büchner avec un filtre Millipore de taille de pore 0,22 μm et de type GVWP et lavé avec de l'eau milli-Q plusieurs fois. Le produit final est séché à l'étuve à 100 °C pendant une nuit. Le catalyseur métallique supporté sur du carbone Vulcan obtenu sera désigné par NiSn-C40.

2. Synthèse polyol utilisant le citrate de sodium

Une deuxième méthode de synthèse polyol inspirée du mode opératoire de Chattot *et al.* est utilisée pour préparer des catalyseurs bimétallique Ni-Sn ²⁶⁹⁻²⁷¹. D'abord, les premières synthèses réalisées concernent les nanoparticules monométalliques supportées sur du carbone Vulcan afin de s'assurer de l'obtention du métal sous forme de nanoparticules.

a) Synthèse polyol des nanoparticules monométalliques

Les nanoparticules de nickel supportées sur du carbone Vulcan ont été préparées comme suit : 442 mg de chlorure de nickel II anhydre NiCl₂ (Alfa Aesar, 99,99 %) et 1,5 g de citrate de sodium dihydraté (Sigma Aldrich, 99 %) sont dissous dans 100 mL d'éthylène glycol sous agitation magnétique pendant 30 minutes (solution bleu verdâtre). L'EG agit comme solvant, stabilisant et agent réducteur, ainsi l'oxydation de l'EG en acide glycolique produit des électrons qui sont utilisés pour réduire les précurseurs des sels métalliques ²⁶⁹. Le citrate de sodium joue le rôle d'agent tensioactif permettant l'obtention de particules monodispersées. Après dissolution totale des solides, 300 mg de carbone Vulcan XC72-R prétraité est ajouté à la solution et agité pendant 15 minutes. La fraction massique de Ni ciblée est de 40 % en masse du produit final. Ensuite, le pH de la solution est ajusté à une valeur ~ 10 par ajout goutte à goutte d'une solution à 5 % en poids de KOH dans de l'éthylène glycol sous agitation vigoureuse. La fixation du pH à une valeur proche de 10 permet la déprotonation de l'acide glycolique et la formation d'ions glycolate qui empêche l'agglomération des nanoparticules ²⁶⁹. Le mélange est ensuite chauffé à reflux entre 170 et 175 °C sous agitation pendant 20 heures à l'aide d'un chauffe-ballon et en utilisant de la laine de verre pour isoler thermiquement le système. Le produit final est récupéré par filtration après refroidissement, et lavé avec de l'eau milli-Q plusieurs fois puis séché dans une étuve à 110 °C pendant 45 minutes. Le produit final est désigné par Ni-C40.

Pour la synthèse du Sn supporté sur du carbone Vulcan, 320 mg de SnCl₂ anhydre a été dissous dans 99 mL d'éthylène glycol et 1 mL d'eau ultrapure. La charge métallique massique visée est de 40 % ; pour cela 300 mg de carbone Vulcan prétraité a été ajouté à la

solution tout en agitant pendant 15 minutes. Le pH de la solution a été ajusté à pH = 4 par ajout goutte à goutte d'une solution de NaOH de concentration 1 mol.L⁻¹. Par la suite, le mélange est chauffé à reflux entre 165 et 175 °C pendant 40 minutes tout en barbotant la solution avec du dioxygène afin d'assurer la formation des nanoparticules de SnO₂. Après refroidissement, le produit a été récupéré par filtration et lavage avec de l'eau milli-Q et puis séché à 110 °C pendant 45 minutes. Le matériau est noté Sn-C40.

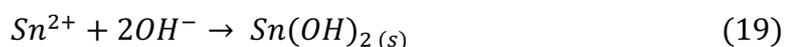
b) Synthèse polyol des matériaux bimétalliques

Deux catalyseurs bimétalliques supportés ont été synthétisés par la méthode polyol avec des rapports massiques Ni/Sn de 50/50 et 40/60. La charge métallique massique des deux catalyseurs par rapport au support carboné est de 40 %. Le protocole expérimental est le suivant : une première étape consiste à préparer les nanoparticules de Sn non supportées selon le protocole décrit précédemment et en les conservant dans leur solution d'EG. Ensuite, une quantité de citrate de sodium est dissoute dans 100 mL d'EG sous agitation magnétique ; après dissolution totale, une quantité appropriée du sel métallique NiCl₂ anhydre est ajoutée à la solution tout en gardant l'agitation pendant 15 minutes. Un volume approprié de la solution des nanoparticules de Sn dans l'EG est introduit dans le ballon. Après homogénéisation, 480 mg de carbone Vulcan prétraité est ajouté à la solution et l'ensemble est soumis aux ultrasons pendant 30 minutes. Par la suite, le pH de la solution est ajusté à 10 par ajout goutte à goutte d'une solution à 5 % en poids de KOH dans de l'EG en maintenant l'agitation. Le mélange est ensuite chauffé à reflux à 180 °C pendant 20 heures et sous agitation. Après refroidissement naturel, le produit final est récupéré par filtration et plusieurs lavages à l'eau milli-Q et enfin séché à l'étuve à 90 °C pendant une nuit. Les catalyseurs obtenus sont désignés par PNiSn-C40 et Ni₄Sn₆-C40 pour les rapports massiques Ni/Sn de 50/50 et 40/60 respectivement.

3. Synthèse de nanoparticules Ni@Sn supportées :

Des nanoparticules de Ni-Sn non supportées et supportées sur du carbone Vulcan ont été synthétisées via une méthode polyol originale décrite ici pour la première fois. D'abord, une synthèse polyol est réalisée pour synthétiser des nanoparticules de nickel selon le protocole déjà décrit précédemment. 1,5 g de citrate de sodium et 1 g de nitrate de nickel II hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99,999 % à base de métaux) sont mélangés dans 100 mL d'éthylène glycol et puis soumis aux ultrasons pendant 30 minutes jusqu'à dissolution totale des solides. Après avoir réglé le pH à 10 par addition d'une solution à 5 % en poids de KOH dans de l'EG goutte à goutte, la solution est chauffée à reflux tout en agitant à 195 °C pendant 20 heures. Pour les nanoparticules supportées, l'ajout d'une masse de 1,2 g de carbone Vulcan prétraité est effectué avant l'étape de chauffage et en agitant pendant 15 minutes. La charge métallique massique par rapport au support carboné est de 40 %.

L'étape cruciale de cette synthèse est de pouvoir synthétiser des nanoparticules de Sn. Ainsi, une étude pH-métrique pour déterminer le pH de début de précipitation et le pH de fin de redissolution de l'hydroxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OH})_2$ est réalisée afin de pouvoir ajuster le pH du mélange réactionnel (éthylène glycol et nanoparticules de Ni) qui était basique (pH=10). Un titrage pH-métrique d'une solution acidifiée de Sn^{2+} 0,1 M par une solution de NaOH 2 M est effectué et la courbe d'évolution du pH en fonction du volume de l'hydroxyde de sodium versé est représenté dans la figure 41. La réaction de précipitation de Sn^{2+} en hydroxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (précipité blanc) prédomine dans le domaine compris entre les deux équivalences (V_{e1} et V_{e2}) selon l'équation :



Le pH de début de précipitation et le pH de redissolution du $\text{Sn}(\text{OH})_2$ sont respectivement $\text{pH}_p = 2,15$ et $\text{pH}_r = 12,67$. Afin de précipiter 99,9 % de Sn^{2+} en $\text{Sn}(\text{OH})_2$ le pH de la solution doit être supérieur ou égal à 2,87 ; pour cela pour notre synthèse et afin de s'assurer que la majorité des ions Sn^{2+} se trouvent sous forme d'hydroxyde d'étain, le pH du mélange réactionnel est ajusté à pH = 4. De plus, cette valeur de pH ne permet pas la dissolution des nanoparticules de Ni déjà présentes dans la solution, cela était vérifié en ajoutant une solution

d'acide nitrique HNO_3 0,2 M à un échantillon de la solution contenant les nanoparticules de Ni qui ne sont pas dissoutes même à un $\text{pH} = 1$.

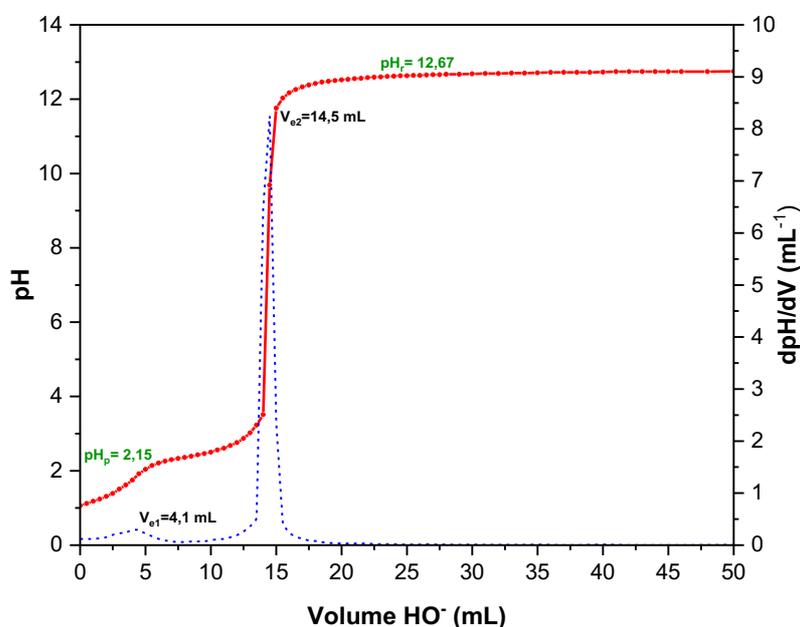


Figure 41 : Courbe $\text{pH} = f(V_{\text{HO}^-})$ et courbe dérivée $\text{dpH/dV} = f(V_{\text{HO}^-})$ du titrage pH-métrique d'une solution acidifiée de Sn^{2+} 0,1 M par une solution de soude 2 M avec les volumes aux équivalences.

Ensuite, après le chauffage à reflux pendant 20 heures et le refroidissement de la solution, le pH est ajusté à 4 par ajout de quelques gouttes d'une solution d'acide nitrique HNO_3 0,2 M. Après chauffage à $50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures sous agitation magnétique, 100 mL d'une solution de SnCl_2 0,04 M est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée isobare puis le mélange est agitée toute la nuit à $40\text{ }^\circ\text{C}$. Le matériau final est obtenu après filtration sur Büchner et plusieurs lavages à l'eau ultra pure et à l'éthanol. Finalement, il est séché à l'étuve à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant toute la nuit. Le catalyseur non supporté est désigné par Ni@Sn et celui supporté sur carbone est noté par Ni@Sn-C40. Une photographie du montage expérimental est représentée dans la figure 42.

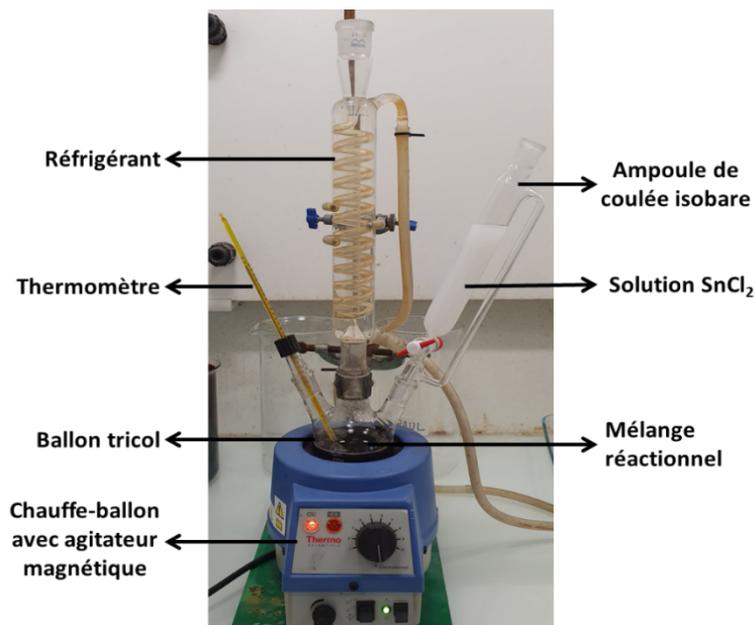


Figure 42 : Montage expérimental légendé de la synthèse des nanoparticules Ni-Sn.

Afin de faciliter la distinction des trois méthodes de synthèses pour la suite, la synthèse polyol utilisant la PVP sera notée **Synthèse A**, celle avec du citrate de sodium sera désignée par **Synthèse B** et finalement la dernière méthode de synthèse sera notée **Synthèse C**.

III. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs métalliques

Dans cette partie, nous abordons les caractérisations physico-chimiques réalisées sur les catalyseurs synthétisés dans le but d'étudier leur morphologie, leur structure et leur composition chimique tout en comparant aussi les différentes méthodes de synthèse utilisées.

1. Caractérisation par ATD-ATG

Comme mentionné dans la partie synthèse, un taux de charge métallique de 40 wt. % a été adopté dans le but de réduire la quantité des métaux utilisée dans les catalyseurs. Des analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle ont été réalisées afin de vérifier ce taux de charge métallique pour chaque catalyseur. Les graphiques ATG-ATD des catalyseurs monométalliques sont représentés dans la figure 43 alors que ceux des catalyseurs bimétalliques sont représentés dans la figure 44.

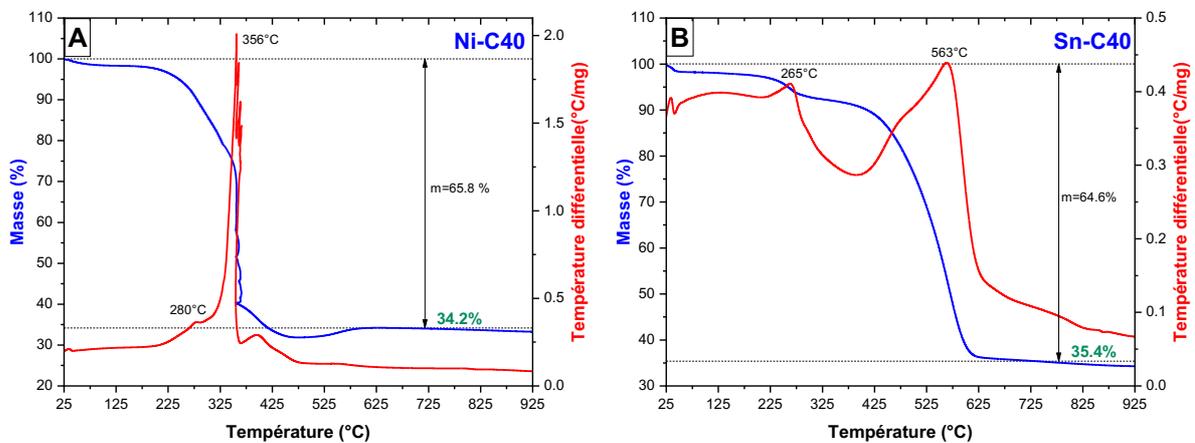


Figure 43 : Analyses thermogravimétrique et thermo-différentielle (ATG-ATD) des matériaux monométalliques Ni-C40 (A) et Sn-C40 (B).

L'analyse thermogravimétrique du carbone Vulcan montre une perte de masse entre 500 et 700 °C et cela correspond à la combustion du carbone qui se traduit par un pic exothermique vers 650 °C sur la courbe ATD^{191, 272, 273}. Les courbes ATG des matériaux monométalliques Ni-C40 (figure 43-A) et Sn-C40 (figure 43-B) montrent chacune trois domaines de pertes de masse. Le premier domaine étant entre 25 et 185 °C est attribué à la désorption des molécules d'eau et les impuretés adsorbées physiquement à la surface du matériau. Le deuxième domaine entre 200 et 330 °C pour le Ni-C40 et 200 et 375 °C pour le Sn-C40 correspond à la perte en masse des espèces intermédiaires de la synthèse et de la désorption des atomes d'oxygène. Pour le matériau Ni-C40, la perte de masse dans ce

domaine marque la présence de la phase Ni(OH)₂ et cette perte est attribuée à la réaction²⁷⁴⁻²⁷⁶ :



Pour le matériau Sn-C40 cette perte de masse correspond à la réaction de décomposition de l'hydroxyde d'étain en oxyde d'étain²⁷⁷. Le troisième domaine compris entre 330 et 380 °C pour le Ni-C40 et 380 et 625 °C pour le Sn-C40, est associé à la combustion du carbone qui est accompagnée par un pic exothermique en ATD à 356 °C pour le Ni-C40 et 563 °C pour le Sn-C40. On suppose qu'après ces expériences, le nickel et l'étain seront présents sous leurs formes oxydes NiO et SnO₂ respectivement. Une légère augmentation de masse est observée autour de 525 °C pour le Ni-C40 associée à l'oxydation du Ni⁰. Au-delà de 750 °C, la combustion du carbone est achevée et la masse restante correspond aux oxydes métalliques. Les valeurs des charges métalliques obtenues, 34,2 et 35,4 % pour Ni-C40 et Sn-C40 respectivement, sont proches de la valeur nominale qui est 40 wt.%.

En comparant les courbes des deux matériaux, une modification de la température de dégradation du carbone Vulcan est observée. Ainsi, la température du pic exothermique du Ni-C40 est de 356 °C alors que celle du pic du Sn-C40 est 563 °C ; dans les deux cas, cette température est plus faible que celle du carbone Vulcan (650 °C). Donc la présence des nanoparticules métalliques (Ni et Sn) catalyse la combustion du carbone^{278, 279}.

Comme le montre la figure 44, pour les cinq différents catalyseurs bimétalliques, une première perte de masse pour une température inférieure à 185 °C est systématiquement observée et est attribuée à la perte d'eau adsorbée sur le substrat. Ensuite, une seconde perte de masse dans la gamme de 200 - 330 °C correspond à la désorption des groupements oxygénés et la combustion des résidus de synthèse. Une dernière perte de masse attribuée à la combustion du carbone est observée au-delà de 330 °C.

Pour le NiSn-C40 (figure 44-A), entre 200 et 330 °C et en plus de la désorption des atomes d'oxygène, on observe la décomposition de la polyvinylpyrrolidone PVP résiduelle de la synthèse qui se traduit par un pic exothermique en ATD vers 324 °C²⁶⁷. Le catalyseur Ni@Sn non supporté (figure 44-D) montre trois pics exothermiques sur la courbe ATD correspondant certainement à la combustion des résidus de la méthode de synthèse C et la décomposition des hydroxydes métalliques.

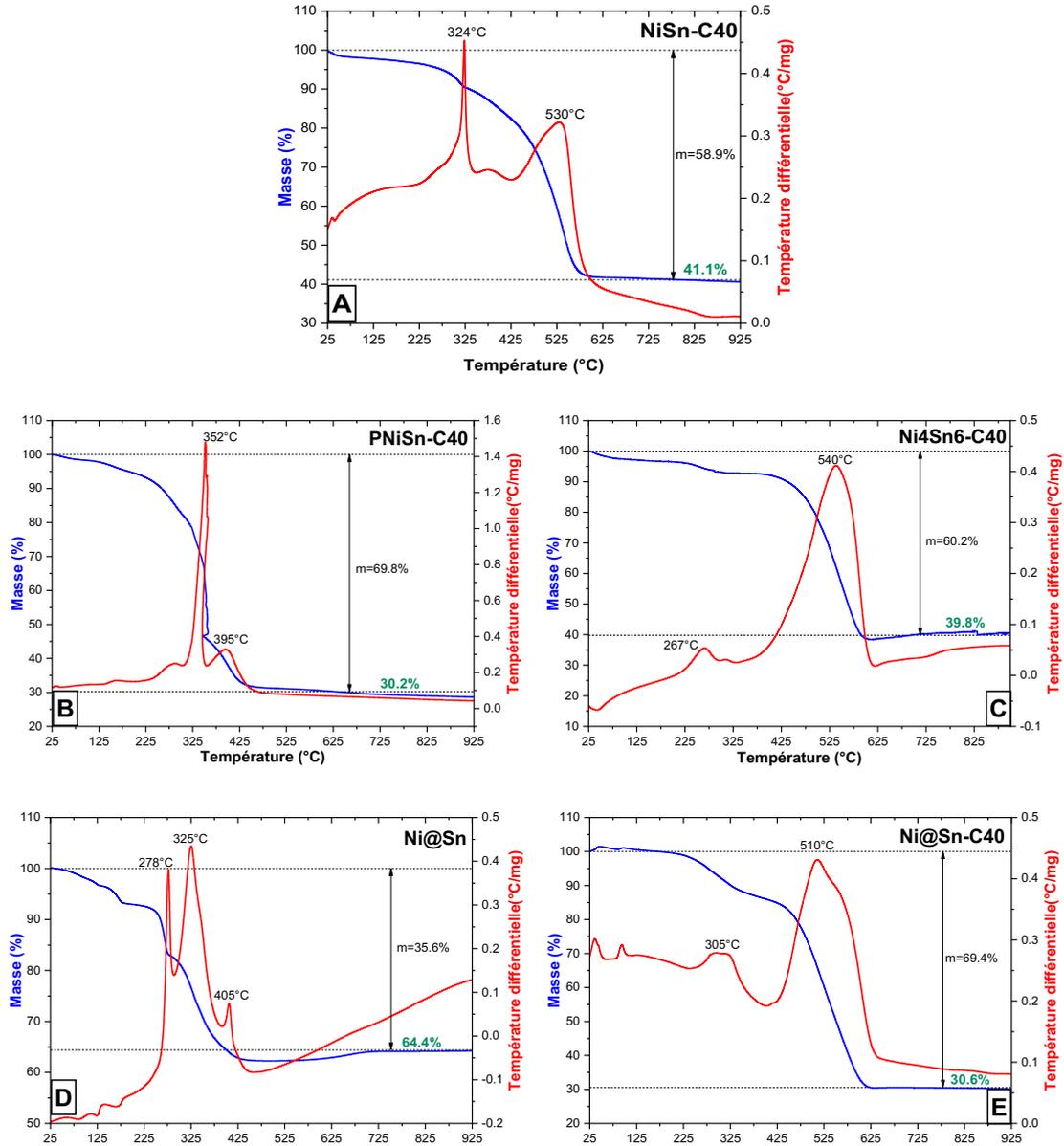
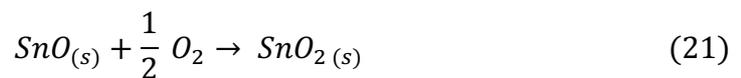


Figure 44 : Analyses thermogravimétrique et thermo-différentielle (ATG-ATD) des catalyseurs bimétalliques NiSn-C40 (A), PNiSn-C40 (B), Ni₄Sn₆-C40 (C), Ni@Sn (D) et Ni@Sn-C40 (E).

Un gain de masse vers 650 °C peut être associé à l'oxydation du Ni⁰ ou à l'oxydation thermiquement induite du SnO_(s) selon ²⁸⁰:



La charge métallique pour ce matériau est de 64,4 %, ce qui montre que des résidus de la méthode de synthèse n'ont pas été éliminés lors de l'étape de lavage du matériau.

À des températures supérieures à 650 ° C, toutes les espèces carbonées sont calcinées et la masse restante correspond aux métaux. Les différentes teneurs en métal pour les catalyseurs bimétalliques supportés NiSn-C40, PNiSn-C40, Ni₄Sn₆-C40 et Ni@Sn-C40 sont respectivement 41,1 ; 30,2 ; 39,8 et 30,6 %. Ces valeurs sont plus ou moins en accord avec la teneur nominale 40 wt.% visée au départ. Les faibles valeurs du pourcentage massique des catalyseurs PNiSn-C40 (30,2 %) et Ni@Sn-C40 (30,6 %) peuvent être dues à une réduction non complète des précurseurs métalliques lors de la synthèse.

2. Caractérisation par microscopie électronique et analyses élémentaires par EDX et ICP-OES

a) Morphologie des catalyseurs

Les propriétés morphologiques des matériaux monométalliques ont été examinées par microscopie électronique à balayage. La figure 45 montre des images MEB des monométalliques supportés sur du carbone Vulcan synthétisés par la méthode de synthèse B.

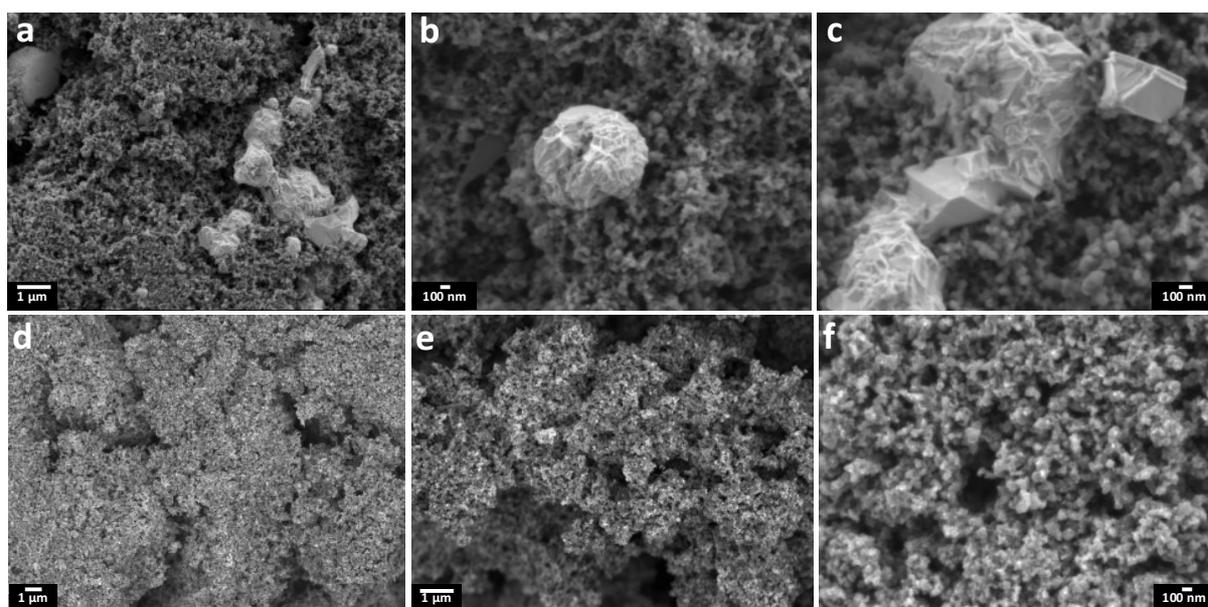


Figure 45 : Images MEB des matériaux monométalliques Ni-C40 (a, b et c) et Sn-C40 (d, e et f) synthétisés par la méthode B.

Les clichés MEB du Ni-C40 (figures 45-a, b et c) montrent des zones claires de Ni qui se présente sous forme d'amas de quelques microns de taille, alors que ceux du Sn-C40 (figures 45-d, e et f) montrent des nanoparticules de Sn interconnectées et dispersées sur le support carboné avec une taille approximative d'une dizaine de nanomètres.

Des caractérisations morphologiques ont été réalisées par MET sur les catalyseurs bimétalliques. Dans le but de déterminer le diamètre moyen des nanoparticules, les images ont été traitées en utilisant le logiciel ImageJ. En général et pour que les résultats soient pertinents, il est nécessaire de considérer au moins 300 particules pour faire les calculs ; mais étant donné que tous les catalyseurs synthétisés présentent plutôt des agrégats de nanoparticules difficiles à isoler, les mesures de diamètre sont réalisées manuellement sur un nombre de particules entre 20 et 30. Ces mesures sont effectuées afin d'avoir une idée sur la taille des nanoparticules obtenues pour chaque méthode de synthèse. Le diamètre moyen D_m des particules est obtenu selon la relation suivante :

$$D_m = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (22)$$

où n_i représente le nombre de particules ayant un diamètre d_i et N le nombre total de particules. L'incertitude sur la moyenne est donnée par $s_{(D_m)}$, écart-type expérimental de la moyenne :

$$s_{(D_m)} = t \times \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (23)$$

avec s l'écart-type et t le facteur d'élargissement dépendant du nombre de particules et du niveau de confiance souhaité (dans notre cas il est de 95 %). Les valeurs de t sont 2,06 ; 2,08 ; 2,06 ; 2,1 et 2,05 pour NiSn-C40, PNiSn-C40, Ni₄Sn₆-C40, Ni@Sn et Ni@Sn-C40 respectivement. Les résultats sont exprimés sous la forme : $D_m \pm s_{(D_m)}$. Le tableau 5 regroupe les valeurs de la taille moyenne ainsi que le nombre de particules utilisées pour chaque catalyseur bimétallique.

Synthèse	Catalyseur	D_m (nm)	Nombre de particules
Synthèse A	NiSn-C40	$8,5 \pm 0,3$	26
Synthèse B	PNiSn-C40	$40,5 \pm 2,5$	22
	Ni ₄ Sn ₆ -C40	$31 \pm 3,9$	27
Synthèse C	Ni@Sn	$145,3 \pm 8,7$	20
	Ni@Sn-C40	$27 \pm 2,7$	30

Tableau 5 : Diamètres moyens des particules pour les catalyseurs bimétalliques selon la méthode de synthèse.

La figure 46 montre les clichés MET représentatifs du catalyseur NiSn-C40 synthétisé selon la méthode A. Les nanoparticules sont présentes sous forme de petits agglomérats sur le support carboné (figure 46-a). A un plus fort grossissement (figures 46-b, c et d), des particules isolées peuvent être détectées. D'après la taille moyenne de ces particules qui est estimée à 8,5 nm, ces particules sont relativement petites et cela est dû à l'utilisation de la PVP comme agent encapsulant lors de la synthèse polyol, ce qui favorise l'obtention de nanoparticules isolées de petite taille ²⁶⁸.

Les catalyseurs PNiSn-C40 et Ni₄Sn₆-C40 synthétisés selon la méthode B ont été également caractérisés par MET (figure 47). Les clichés MET du catalyseur PNiSn-C40 (figures 47-a, b et c) montrent des particules formant des agrégats et d'autres isolées sur le carbone Vulcan. Pour le catalyseur Ni₄Sn₆-C40, deux aspects sont observés : des particules bien dispersées sur le support carbone (figures 47-d et f) et des agglomérats de 200 nm (figures 47-d et e). La taille moyenne des particules est de 40,5 et 31 nm pour le PNiSn-C40 et Ni₄Sn₆-C40 respectivement. L'augmentation de la taille des particules par rapport au catalyseur NiSn-C40 (synthèse A) provient probablement de l'utilisation du citrate de sodium qui est un tensioactif qui permet d'obtenir des particules dispersées mais n'a pas de rôle d'encapsulation comme la PVP pour arrêter la croissance des particules.

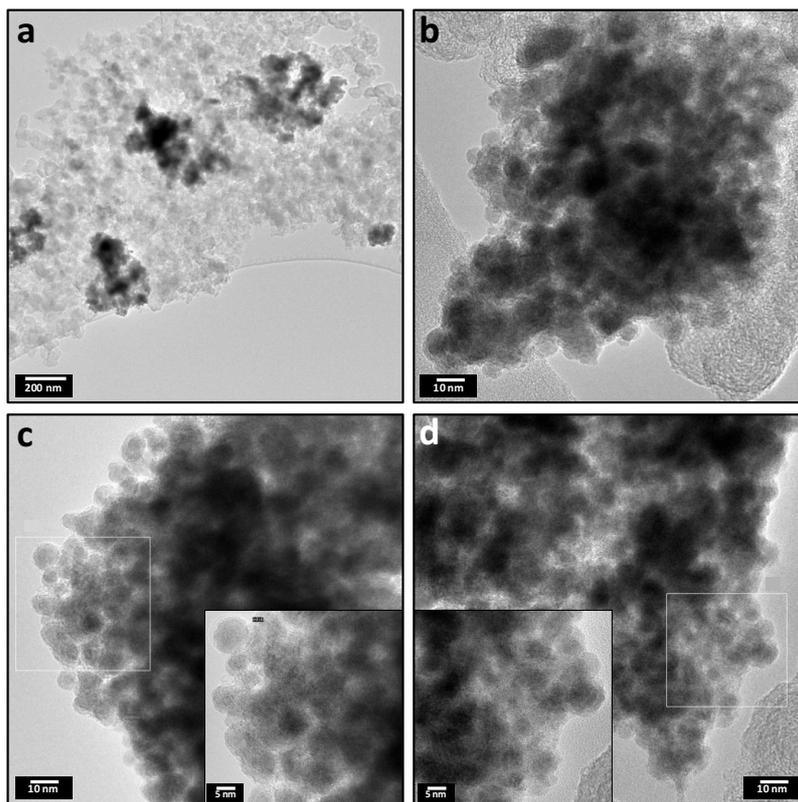


Figure 46 : Images MET du nanocatalyseur NiSn-C40 préparé par la méthode de synthèse A.

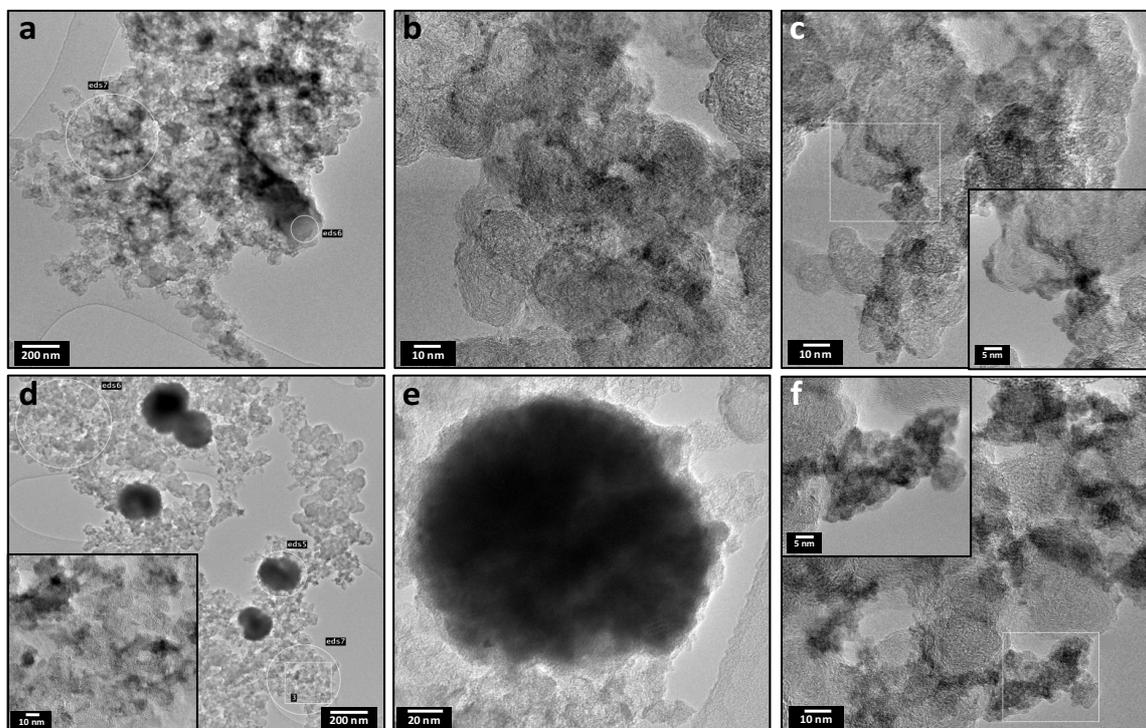


Figure 47 : Images MET des nanocatalyseurs PNiSn-C40 (a, b et c) et Ni₄Sn₆-C40 (d, e et f) préparés par la méthode de synthèse B.

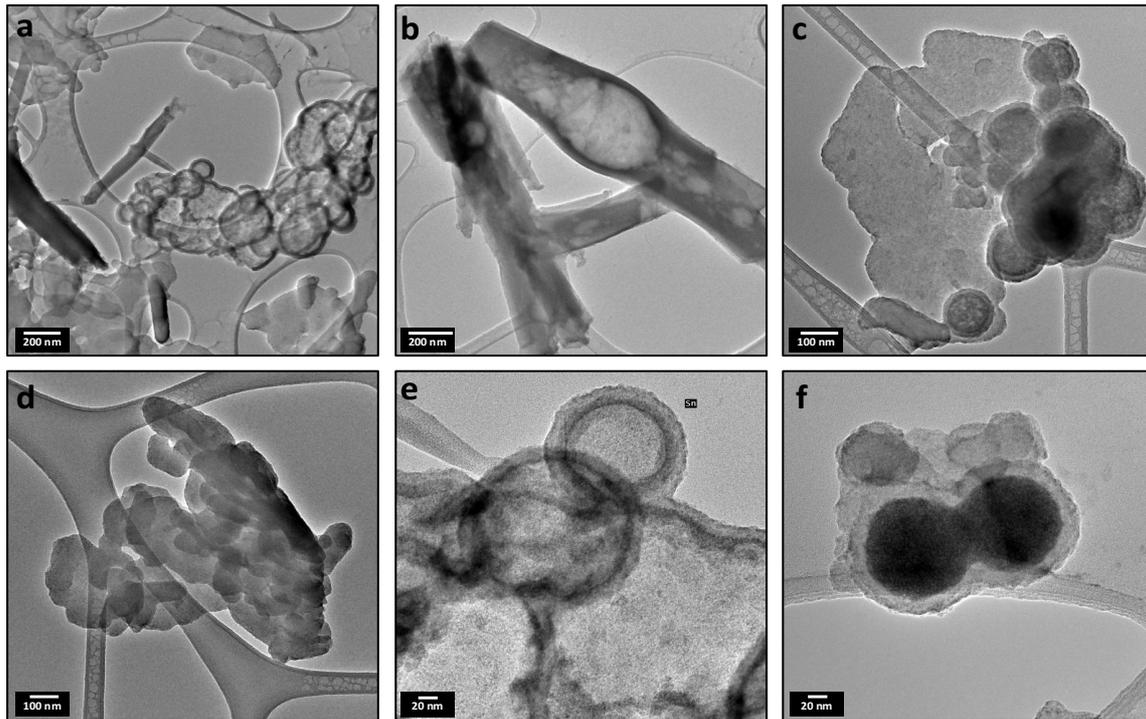


Figure 48 : Images MET du nanomatériau Ni@Sn préparé par la méthode de synthèse C.

La figure 48 présente les images MET du catalyseur Ni@Sn non supporté et synthétisé selon la méthode C. Sur ces clichés, on observe plusieurs morphologies : des bâtonnets (figures 48-a et b), des agrégats de particules (figure 48-d) et des particules cœur-coquille (figures 48-a, c, e et f). Le but de la méthode de synthèse C était de pouvoir synthétiser des particules de type cœur-coquille avec un cœur Ni et une coquille de Sn. Malgré la difficulté de les obtenir et de déterminer la nature cœur-coquille d'un catalyseur bimétallique²⁸¹, à partir des caractérisations MET on peut dire qu'on a pu synthétiser des particules cœur-coquille Ni@Sn et d'autres structures indésirables comme le montre la figure 48-b. Le diamètre moyen externe des particules cœur-coquille est de 145,3 nm avec une épaisseur moyenne de la coquille de 16,1 nm. L'augmentation de la taille des particules par rapport aux deux autres méthodes de synthèse A et B prouve aussi que des nanoparticules cœur-coquille ont été synthétisées. Et cette augmentation est attribuée aussi à la synthèse en deux étapes, la première étant la synthèse des nanoparticules de Ni puis la synthèse de la coquille par réduction des ions Sn^{2+} sur le Ni^0 .

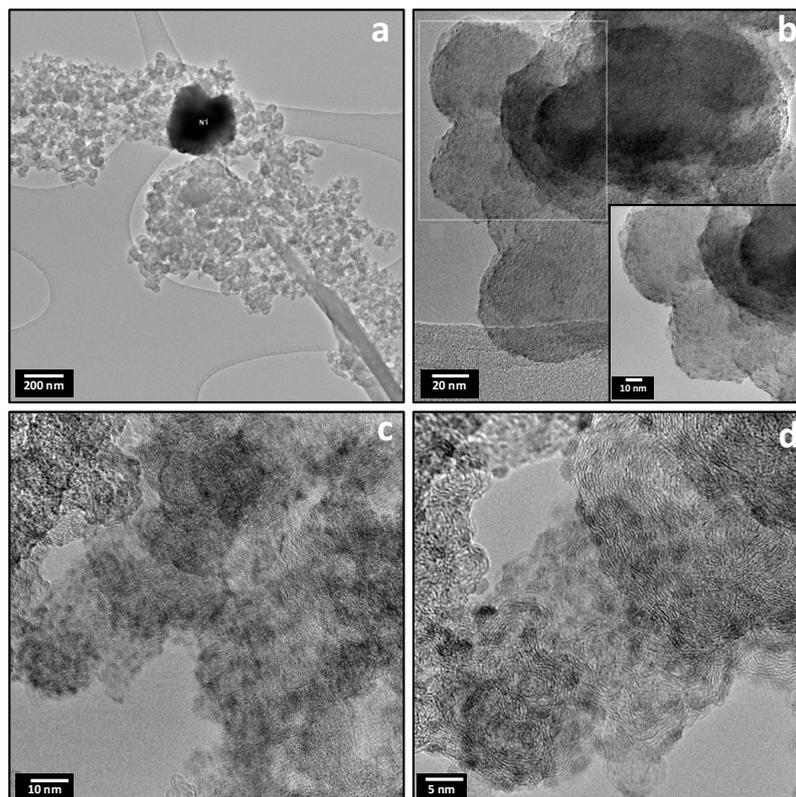


Figure 49 : Images MET du nanocatalyseur Ni@Sn-C40 préparé par la méthode de synthèse C.

Les images MET du catalyseur Ni@Sn-C40 sont représentées sur la figure 49. Ce catalyseur a été synthétisé selon la méthode C dans le but d'obtenir des matériaux cœur-coquille supportés sur du carbone Vulcan. Les images MET montrent des particules bien dispersées sur le support carboné de taille moyenne de 27 nm ainsi que des agglomérats d'une taille presque de 0,5 μm (figure 49-a). Bien que la méthode de synthèse soit la même que celle du catalyseur Ni@Sn, des structures cœur-coquille n'ont pas pu être observées pour ce matériau. Cela peut être attribuable à l'ajout du carbone Vulcan ou bien en considérant que la solution a été acidifiée pour la synthèse de Sn (deuxième étape), des nanoparticules de Ni ont probablement été dissoutes.

b) Analyse des catalyseurs bimétalliques par EDX et ICP-OES

La caractérisation par EDX a été réalisée sur les catalyseurs bimétalliques dans le but d'analyser leur composition chimique et l'homogénéité des particules. Les raies métalliques Ni K α et Sn L α ont été utilisées pour les analyses quantitatives.

Les spectres EDX du NiSn-C40 synthétisé selon la méthode A (figure 50) indiquent des compositions atomiques du Ni et du Sn très homogènes sur la majorité de l'échantillon avec un rapport de Ni/Sn = 2,45. Ce rapport est légèrement différent du rapport nominal de ce catalyseur Ni/Sn = 3 dont la composition atomique nominale est Ni₇₅Sn₂₅.

La caractérisation par EDX du catalyseur PNiSn-C40 synthétisé selon la méthode B (figure 51), a montré une composition atomique différente de la composition nominale. Ainsi le rapport Ni/Sn obtenu par EDX est égal à 1 tandis que celui de la composition atomique nominale est égal à 2. Les analyses des spectres EDX montrent une hétérogénéité dans le rapport Ni/Sn due à des phases qui n'ont pas assez mixé entre elles. Les analyses sur les agglomérats de particules ont donné un rapport Ni/Sn = 1,2 alors que celles réalisées sur les particules isolées indiquent un rapport Ni/Sn = 0,8 ce qui indique que la composition atomique n'est pas homogène pour tout le catalyseur et différentes phases sont présentes. Selon le diagramme de phase de Ni-Sn, cela indique la présence des deux phases Ni₃Sn₂ et Ni₃Sn₄²⁸². A noter la présence de sodium (Na) détecté par EDX et provenant du citrate de sodium de la méthode de synthèse ; les analyses par ICP montrent aussi la présence du sodium pour ce catalyseur.

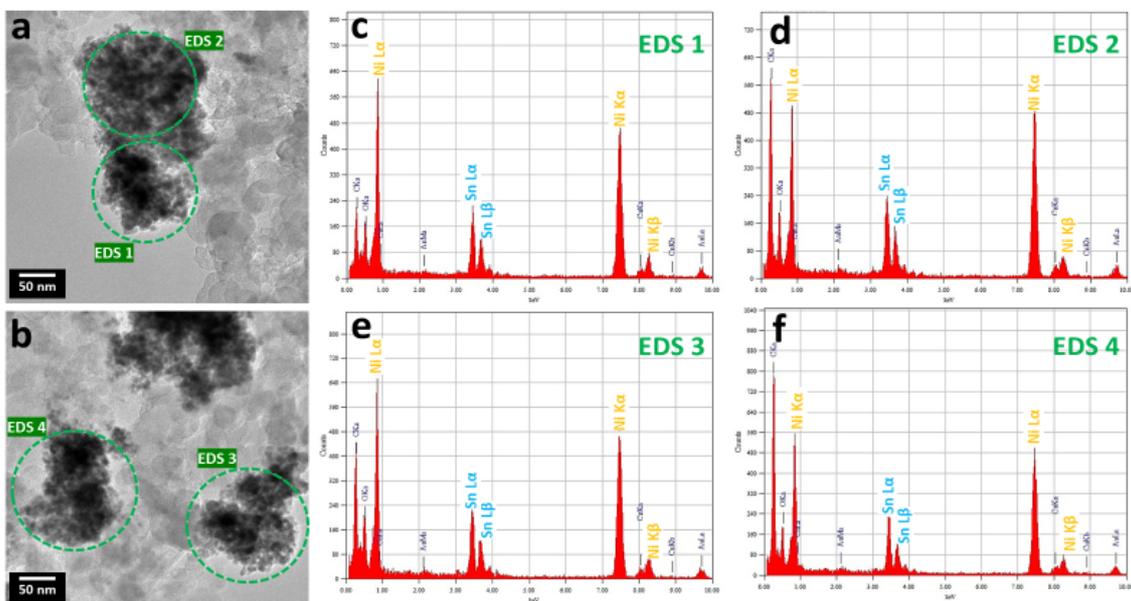


Figure 50 : Images MET du catalyseur NiSn-C40 (a et b) et spectres EDX des zones analysées (c, d, e et f).

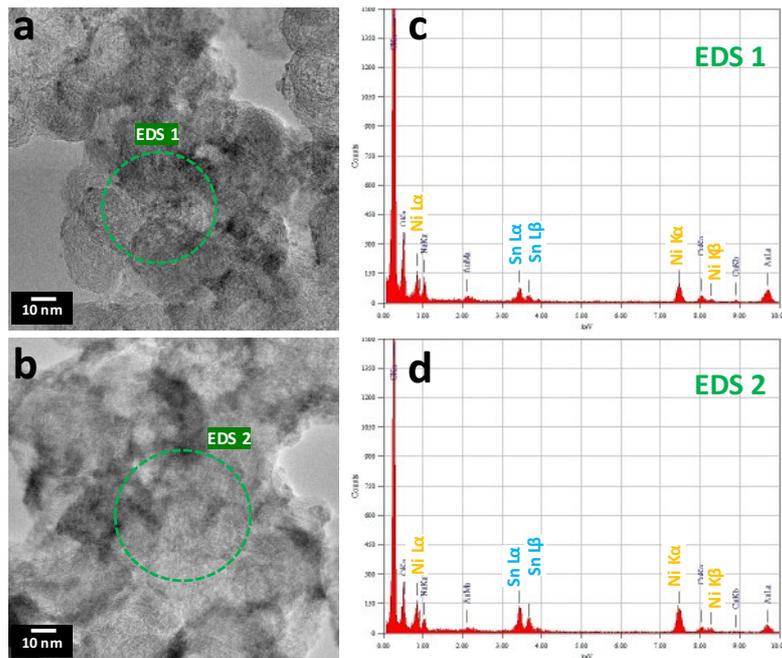


Figure 51 : Images MET du catalyseur PNiSn-C40 (a et b) et spectres EDX des zones analysées (c et d).

La figure 52 montre un cliché de MET du catalyseur Ni₄Sn₆-C40, sur lequel quatre zones ont été analysées en EDX. La composition chimique de ce catalyseur mesurée par EDX sur un grand volume d'échantillon, correspond relativement à la valeur nominale. Plus précisément, un rapport Ni/Sn de 1,2 est obtenu pour le catalyseur Ni₄Sn₆-C40 dont le rapport Ni/Sn nominal est égal à 1,3. Cependant, l'analyse EDX des nanoparticules agglomérées (figures 52-b et d) montre un rapport Ni/Sn = 1,5 alors que pour les nanoparticules bien dispersées sur le support carboné (figures 52-c et e), un rapport Ni/Sn = 1 est observé. Par conséquent, d'après le diagramme de phase du Ni-Sn, l'analyse EDX pointe vers l'obtention d'un matériau où la phase Ni₃Sn₂ prédomine vu que la phase « NiSn » équiatomique est une extension de la gamme de composition de Ni₃Sn₂ et non une phase d'équilibre à basse température²⁸²⁻²⁸⁴.

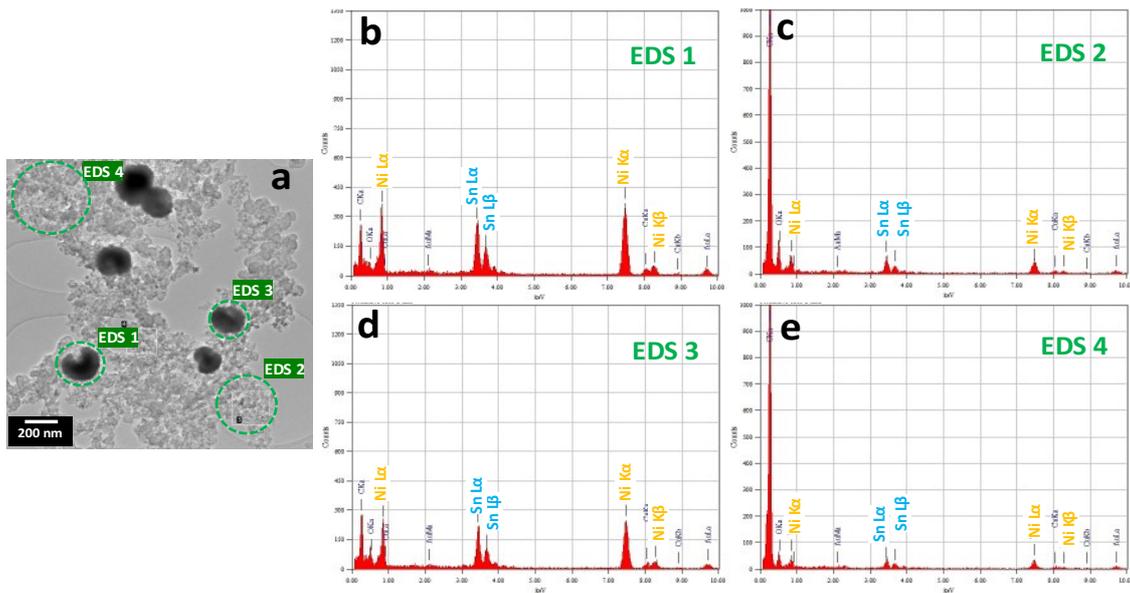


Figure 52 : Image MET du catalyseur Ni₄Sn₆-C40 (a) et spectres EDX des zones analysées (b, c, d et e).

Donc on peut constater que pour les deux catalyseurs PNiSn-C40 et Ni₄Sn₆-C40 synthétisés selon la méthode B, les matériaux sont hétérogènes avec des particules de compositions différentes.

Les spectres EDX correspondants aux deux matériaux synthétisés selon la méthode C, le Ni@Sn et le Ni@Sn-C40, sont représentés sur les figures 53 et 54 respectivement. Pour le Ni@Sn, les analyses EDX montrent que les particules cœur-coquille sont constituées de 95 % d'atomes de Sn et 5 % d'atomes de Ni (figures 53-a et d). Certaines particules cœur-coquille sont constituées exclusivement de Sn (figures 53-b et e). Quant aux agrégats, ils sont composés de 88 % d'atomes de Sn et 12 % d'atomes de Ni (figures 53-c et f). Le catalyseur Ni@Sn-C40 présente aussi une hétérogénéité dans la composition atomique de ces particules.

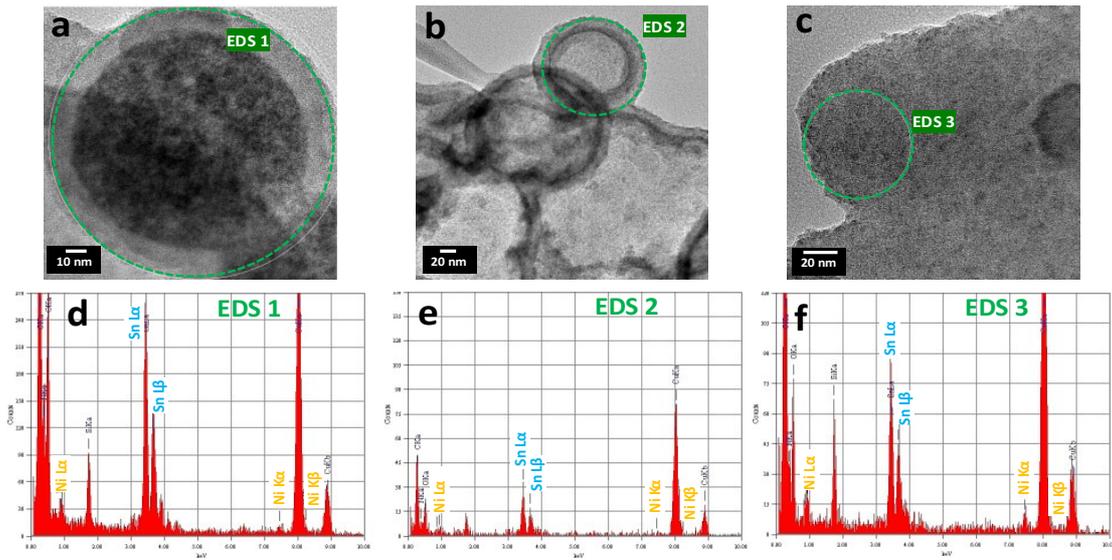


Figure 53 : Images MET du catalyseur Ni@Sn (a, b et c) et spectres EDX des zones analysées (d, e et f).

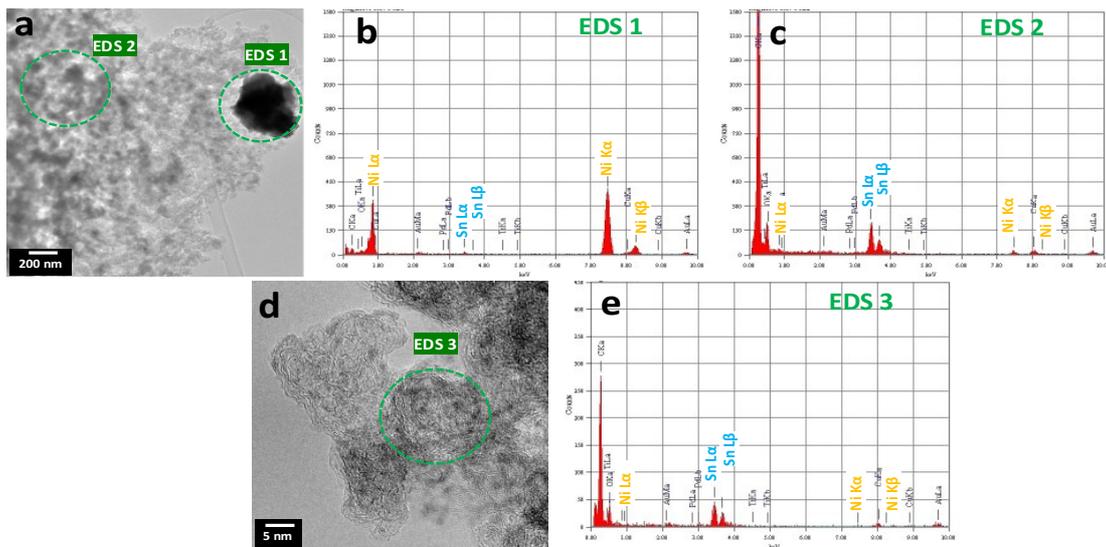


Figure 54 : Images MET du catalyseur Ni@Sn-C40 (a et d) et spectres EDX des zones analysées (b, c et e).

Ainsi, les particules dispersées sont composées de 100 % d'atomes de Sn (figures 54-a, c, d et e) alors que les agglomérats sont constitués de 100 % d'atomes de Ni (figures 54-a et b). Cette hétérogénéité sur ces deux catalyseurs s'explique par la méthode de synthèse employée qui consiste à réduire en une première étape le Ni^{2+} en Ni et puis une deuxième étape de réduction du Sn^{2+} en Sn. De plus, la réductibilité du Ni^{2+} dans les conditions de la

synthèse (réduction par l'EG) est plus facile que celle du Sn²⁺, ce qui favorise la formation d'abord de particules et d'agglomérats riche en nickel (figure 54-a) ^{268, 285}.

Afin de valider les compositions atomiques nominales des catalyseurs bimétalliques, des analyses par ICP-OES ont été réalisées. Les résultats sont regroupés dans le tableau 6. Les compositions atomiques obtenues par ICP-OES pour les catalyseurs NiSn-C40 et Ni₄Sn₆-C40 sont en accord avec les valeurs nominales attendues et les valeurs obtenues par EDX. Pour le PNiSn-C40, la composition atomique obtenue par ICP-OES (Ni₆₉Sn₃₁) est proche de celle attendue (Ni₆₇Sn₃₃), cependant la valeur obtenue par EDX (Ni₅₀Sn₅₀) est différente et cela est dû à la distribution des phases et l'hétérogénéité des particules comme déjà évoqué précédemment. Pour les catalyseurs synthétisés selon la méthode C, Ni@Sn et Ni@Sn-C40, la composition atomique obtenue par ICP-OES est différente de la composition nominale. Le pourcentage atomique du Sn est plus élevé que celui du Ni avec un rapport Ni/Sn proche de 0,4 pour les deux catalyseurs. Cette différence s'explique par la morphologie cœur-coquille des particules et par la méthode de synthèse en deux étapes de réduction, la première étant la réduction du Ni²⁺ et ensuite intervient la réduction du Sn²⁺.

Catalyseur	Composition atomique	ICP (% atomique)	EDX (% atomique)
NiSn-C40	Ni ₇₅ Sn ₂₅	Ni ₇₃ Sn ₂₇	Ni ₇₁ Sn ₂₉
PNiSn-C40	Ni ₆₇ Sn ₃₃	Ni ₆₉ Sn ₃₁	Ni ₅₀ Sn ₅₀
Ni₄Sn₆-C40	Ni ₅₇ Sn ₄₃	Ni ₅₉ Sn ₄₁	Ni ₅₅ Sn ₄₅
Ni@Sn	Ni ₄₆ Sn ₅₄	Ni ₃₀ Sn ₇₀	-
Ni@Sn-C40	Ni ₄₆ Sn ₅₄	Ni ₂₆ Sn ₇₄	-

Tableau 6 : Composition atomique obtenue respectivement par ICP et EDX des catalyseurs bimétalliques.

3. Caractérisation par DRX des catalyseurs

Des caractérisations structurales par mesure de diffraction des rayons X ont été effectuées sur les catalyseurs synthétisés afin de vérifier la cristallinité et la présence d'oxyde métallique ou de métal dans les matériaux synthétisés ainsi que d'évaluer la taille des cristallites.

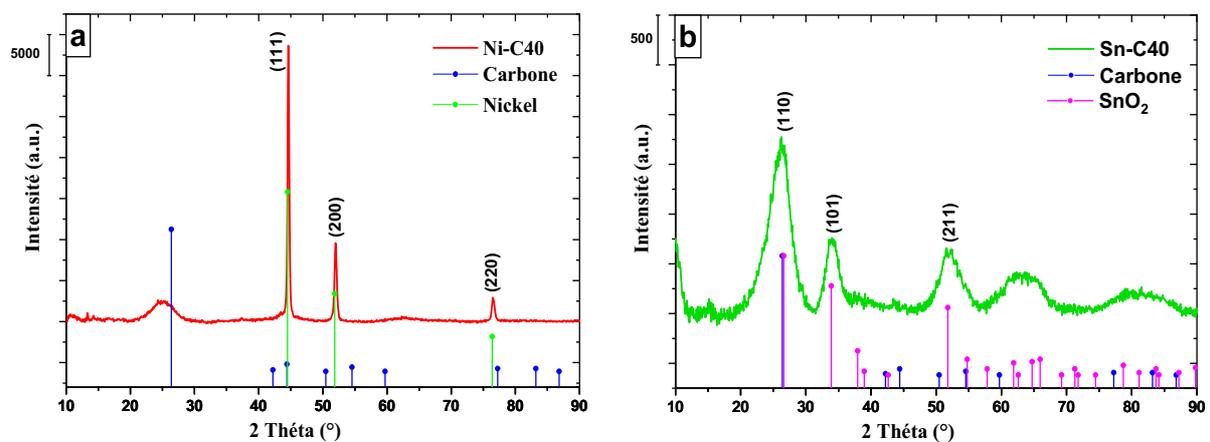


Figure 55 : Diffractogrammes DRX des matériaux monométalliques supportés sur du carbone Vulcan Ni-C40 (a) et Sn-C40 (b).

La figure 55 montrent les diffractogrammes de rayons X des matériaux monométalliques supportés sur du carbone Vulcan, le Ni-C40 et le Sn-C40. L'indexation des diffractogrammes a été effectuée avec le logiciel HighScore Plus en se référant à sa base de données des fiches JCPDS. La présence du carbone Vulcan dans le matériau est manifestée par une raie de diffraction large entre 20 et 30 ° qui correspond au plan (002) du graphite^{276, 286, 287}. Ce pic de diffraction est observé sur tous les diffractogrammes des matériaux supportés synthétisés. Sur la figure 55-a, le matériau Ni-C40 présente 3 pics correspondant à la structure cubique face centrée du Ni avec les plans cristallographiques (111), (200) et (220). Pour le matériau Sn-C40 (figure 55-b), les pics situés à 26,59 °, 33,89 ° et 51,79 ° correspondent respectivement aux plans cristallographiques (110), (101) et (211) de la structure tétragonale primitive de la cassitérite (dioxyde d'étain) SnO₂. Ce matériau présente aussi deux pics larges,

le premier entre 60 et 70 ° et le second entre 80 et 90 ° correspondant à des interférences des pics de diffraction de la structure SnO₂. A noter que ce matériau ne montre pas de raies caractéristiques d'une structure métallique Sn.

La distance inter-planaire et la taille moyenne des cristallites ont été déterminées. Ainsi, La distance inter-planaire $d_{(hkl)}$ a été calculée par la formule de Bragg :

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (24)$$

Et la taille moyenne des cristallites L_m a été calculée sur les raies les plus intenses en appliquant la relation de Debye-Scherrer définie par :

$$L_m = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (25)$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda_{Cu} = 0,15406$ nm et $\lambda_{Co} = 0,1789$ nm) ; β la largeur à mi-hauteur du plan cristallographique (hkl) exprimé en radian ; θ l'angle de diffraction en radian qui est la moitié de l'angle de déviation et k la constante de Scherrer comprise entre 0,62 et 2,08 selon la structure cristalline^{288, 289}. Dans notre cas, on va considérer que les cristallites sont sphériques et de taille uniforme et pour une structure cubique $k = 2\sqrt{\ln 2/\pi} \approx 0,94$. $d_{(hkl)}$ est exprimée en Angstrom et L_m est exprimée en nanomètre.

Les résultats pour les matériaux monométalliques sont regroupés dans le tableau 7. Les tailles moyennes des cristallites obtenues pour Ni-C40 et Sn-C40 sont respectivement 20,6 et 1,8 nm. Ces caractérisations ont été réalisées sur ces deux matériaux pour vérifier l'efficacité de la méthode de synthèse B et l'obtention de métal ou oxyde métallique.

Matériau	Ni-C40			Sn-C40		
	(111)	(200)	(220)	(110)	(101)	(211)
2θ (°)	44,617	52,017	76,477	26,405	33,977	51,893
d_{hkl} (Å)	2,03	1,76	1,24	3,37	2,64	1,76

Tableau 7 : Familles des plans (hkl) et distances inter-planaire des matériaux monométalliques.

Le diffractogramme du catalyseur NiSn-C40 synthétisé selon la méthode A est représenté dans la figure 56. L'indexation des raies de diffraction indique la présence de deux structures différentes, une cubique face centrée Ni_3Sn et l'autre orthorhombique primitive Ni_3Sn_2 ^{267, 282}. Une raie caractéristique du Sn métallique à $27,63^\circ$ et une autre raie caractéristique du Ni métallique à $52,15^\circ$ sont décalées de leurs positions ce qui peut être dû à la formation d'un alliage Ni-Sn. D'après les résultats obtenus par MET, EDX et ICP, on peut dire que la phase dominante est celle du Ni_3Sn . Le pic le plus intense est assez large ce qui se traduit par la présence de nanoparticules de petites tailles, ainsi la taille moyenne des cristallites pour ce catalyseur est de $2,2\text{ nm}$. En comparant avec la taille des particules obtenue par MET ($8,5\text{ nm}$), la taille des cristallites est plus petite ce qui indique que les particules ne sont pas des monocristaux.

La figure 57 montre le diffractogramme des rayons X du catalyseur PNiSn-C40 synthétisé selon la méthode B. Pour cette analyse DRX, la source de rayons X utilisée est une anode de Cobalt dont $\lambda = 0,1789\text{ nm}$. Pour ce matériau, plusieurs raies sont observées et l'indexation du diffractogramme était difficile à réaliser.

Comme indiqué sur la figure 57, plusieurs phases cristallines sont identifiées : Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn , et des oxydes et hydroxydes métalliques tels que SnO , SnO_2 , NiO_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$. La formation des oxydes métalliques implique la présence d'ions Sn^{2+} et Ni^{2+} n'ayant pas réagi dans la solution lors de la synthèse ²⁹⁰. La mesure de la taille moyennes des cristallites a été réalisée sur les raies les plus intenses, ainsi la valeur de la taille moyenne des cristallites est de $34,6 \pm 16,3\text{ nm}$. Les phases les plus présentes sur le diffractogramme sont celles du Ni_3Sn_2 et Ni_3Sn_4 et cela en accord avec les observations par EDX. Les raies les plus intenses vers $24,24^\circ$, $28,14^\circ$ et $36,11^\circ$ sont attribuées aux plans (011), (102) et (210) respectivement de la structure orthorhombique primitive Ni_3Sn_2 .

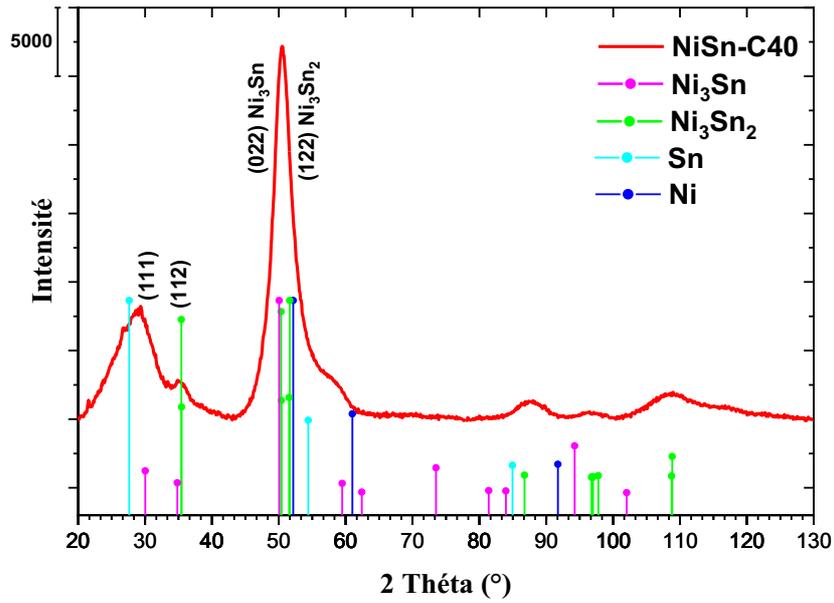


Figure 56 : Diffractogramme DRX du nanomatériau bimétallique supporté sur du carbone Vulcan NiSn-C40 synthétisé selon la méthode A.

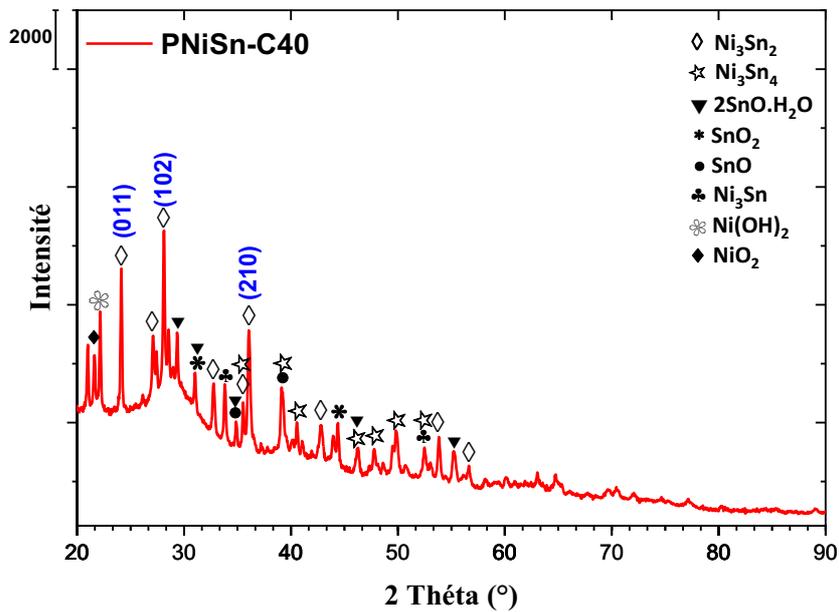


Figure 57 : Diffractogramme DRX du nanomatériau bimétallique supporté sur du carbone Vulcan PNiSn-C40 synthétisé selon la méthode B.

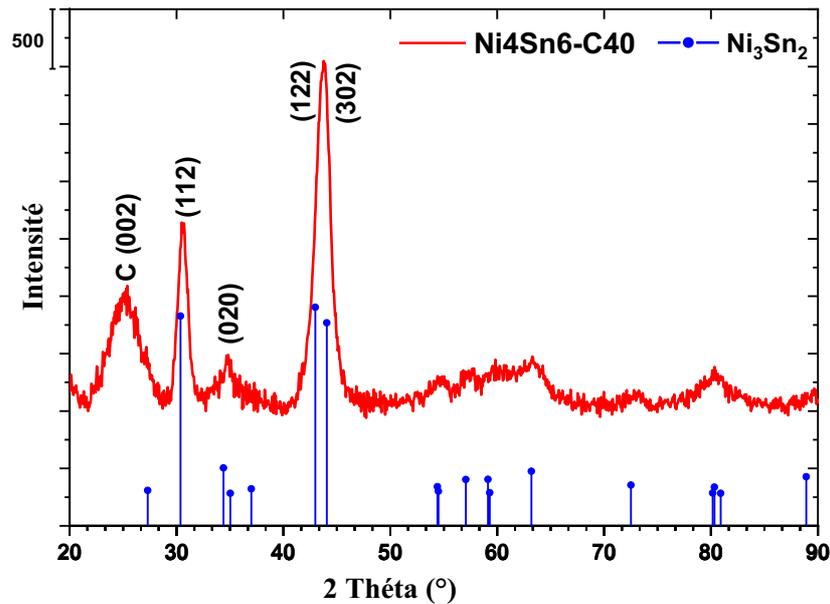


Figure 58 : Diffractogramme DRX du nanomatériau bimétallique supporté sur du carbone Vulcan Ni₄Sn₆-C40 synthétisé selon la méthode B.

Le diffractogramme des rayons X du catalyseur Ni₄Sn₆-C40 (figure 58) met en évidence la présence de la structure orthorhombique primitive Ni₃Sn₂. Les pics aux alentours de 30,37 °, 34,46 °, 43,08 ° et 44,11 ° correspondent respectivement aux plans de diffraction (112), (020), (122) et (302) de la phase Ni₃Sn₂. Les pics 43,08 ° et 44,11 ° sont confondus en un seul pic relativement large. Ce pic qui est le plus intense de cette structure, est utilisé pour le calcul de la taille moyenne des cristallites qui a été évaluée à 5,4 nm. Le pic vers 25,2 ° correspond au plan (022) du graphite du carbone Vulcan.

Les diffractogrammes des rayons X des nanocatalyseurs Ni@Sn et Ni@Sn-C40 sont représentés sur la figure 59. D’abord, en comparant les deux diffractogrammes, on remarque bien l’effet du support carboné qui se traduit par une déformation de la ligne de base entre 20 et 35 ° pour le catalyseur Ni@Sn-C40 (figure 59-b). L’indexation des diffractogrammes est identique pour les deux matériaux bien que plusieurs pics de diffraction ne soient pas en bon accord avec les fiches JCPDS de la base des données. Cela a déjà été rapporté précédemment dans la littérature^{265, 291}. Ainsi plusieurs phases sont présentes : les alliages métalliques Ni₃Sn₂, Ni₃Sn₄ et Ni₃Sn ; les oxydes d’étain SnO₂ et Sn₅O₆ ; l’hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ et l’acétate d’étain Sn(C₂H₃O₂)₂. Ce dernier se manifeste par un pic intense à 30 ° et l’acétate est

une impureté de la méthode de synthèse. La présence d'oxyde d'étain peut être attribuée à l'oxydation de l'étain métallique ou à la réduction incomplète des ions métalliques Sn^{2+} lors de la synthèse ²⁹⁰. Les pics sont fins et étroits, ce qui confirme que les catalyseurs synthétisés présentent une bonne cristallinité. Les tailles moyennes des cristallites pour les deux matériaux ont été mesurées en considérant les raies les plus intenses et on a obtenu une valeur de $37,1 \pm 18,3$ et $38,2 \pm 17,6$ nm pour Ni@Sn et Ni@Sn-C40 respectivement. Ces valeurs sont presque identiques pour les deux catalyseurs.

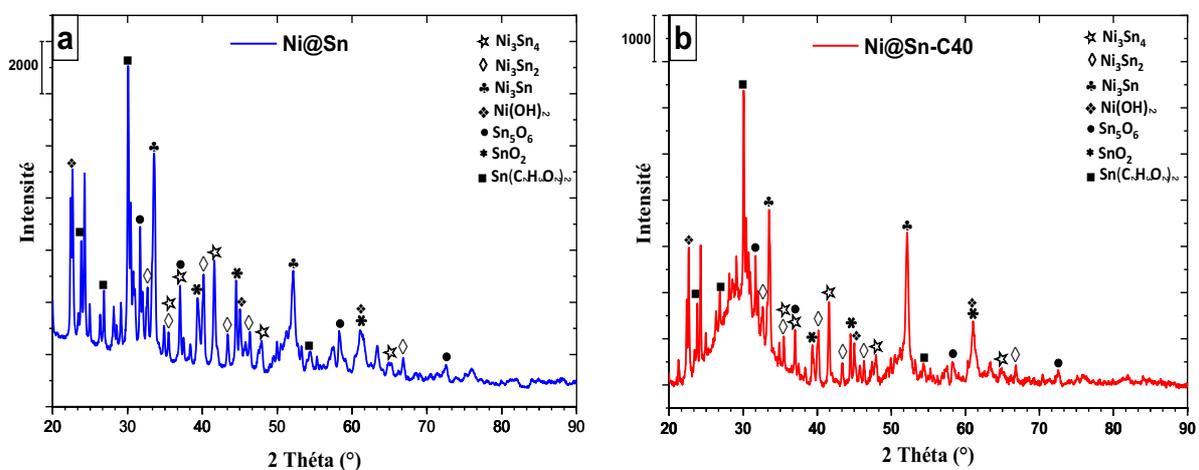


Figure 59 : Diffractogrammes DRX des nanomatériaux bimétalliques non supporté Ni@Sn (a) et supporté Ni@Sn-C40 (b) synthétisés selon la méthode C.

Pour conclure, pour tous les catalyseurs on a bien obtenu des alliages métalliques de Ni-Sn. La taille moyenne des cristallites est égale à 2,2 ; 34,6 ; 5,4 ; 37,1 et 38,2 nm pour NiSn-C40, PNiSn-C40, Ni4Sn6-C40, Ni@Sn et Ni@Sn-C40 respectivement. Comme l'a déjà démontré Holade dans ses travaux, cette taille dépend de l'agent réducteur ²⁷⁹. Ainsi, pour le catalyseur NiSn-C40 l'agent réducteur utilisé est le NaBH_4 qui est un réducteur fort et conduit à la formation de particules de petites tailles (2,2 nm), alors que pour les autres catalyseurs l'agent réducteur est l'éthylène glycol. A noter que le Ni4Sn6-C40 montre une taille de particule égale à 5,4 nm qui est relativement petite malgré l'utilisation de l'éthylène glycol comme agent réducteur : cela est dû au calcul de la taille des cristallites où le pic le plus intense a été considéré pour ce catalyseur.

IV. Caractérisations électrochimiques des catalyseurs métalliques

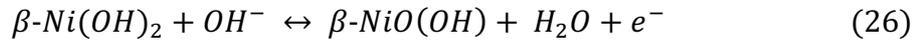
Le comportement et l'activité électrochimiques des catalyseurs métalliques ont fait l'objet d'une caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique. Les résultats obtenus seront détaillés dans cette partie. D'abord, une étude sur les matériaux monométalliques sera décrite et puis les catalyseurs bimétalliques seront abordés.

Afin de connaître le caractère redox d'un catalyseur, une voltammétrie cyclique sous atmosphère inerte (gaz N_2) a été réalisée d'abord dans une cellule électrochimique à trois électrodes, décrite dans le chapitre II. Ensuite, le catalyseur est étudié en présence de gaz CO_2 et le courant est mesuré en fonction du potentiel appliqué dans le but de déterminer le potentiel de réduction du CO_2 .

1. Voltammétrie Cyclique des monométalliques

Les matériaux monométalliques ont été caractérisés par voltammétrie cyclique afin de déterminer l'empreinte électrochimique du nickel et de l'étain dans un milieu modèle. Ainsi, le voltammogramme du Ni-C40 enregistré dans un milieu NaOH 0,1 M à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et après un dégazage avec du N_2 , est représenté dans la figure 60-a. L'électrode de référence utilisée dans le milieu basique est une électrode à l'oxyde mercurique Hg/HgO dans du NaOH 0,1 M avec un potentiel standard de 0,0977 V vs ESH. Le pH de la solution d'électrolyte est mesuré après dégazage avec N_2 et il est égal à 13,23. Les valeurs de potentiels sont converties par rapport à ERH. Les mesures sont enregistrées entre 0,1 et 1,5 V vs ERH. Les données de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été enregistrées en appliquant une perturbation sinusoïdale de 10 mV dans la gamme de fréquences 0,1 – 100 kHz. Par conséquent, la chute ohmique a été évaluée au potentiel en circuit ouvert (OCP) et sa valeur est de $48,3 \Omega$ ce qui donne une résistance surfacique de $9,46 \Omega\cdot\text{cm}^2$. La charge métallique de Ni sur la surface de l'électrode est de $0,11 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

On constate que deux pics, un anodique et un cathodique, caractéristiques du nickel sont observés entre 1,2 et 1,5 V vs ERH. Ces pics peuvent être attribués à l'oxydation et puis la réduction du $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ²⁹²⁻²⁹⁵. La réaction redox proposée peut être représentée par l'équation suivante :



La phase β de Ni(OH)_2 est l'oxyde de Ni le plus stable et le plus thermodynamiquement favorisé; c'est la couche passive qui se développe à la surface du Ni métallique au contact de l'environnement ambiant ²⁹⁴.

Une différence de potentiel de 103 mV entre le pic anodique et cathodique peut également être observée. Cela peut résulter de différentes propriétés de surface du Ni-C40 ²⁹³. Le rapport de la densité de courant du pic anodique par rapport à la densité de courant du pic cathodique est égale à 1,2, donc on peut dire que le système est relativement rapide. Pour des potentiels supérieurs à 1,5 V vs ERH, le courant anodique augmente fortement correspondant à la réaction de dégagement d'oxygène (OER).

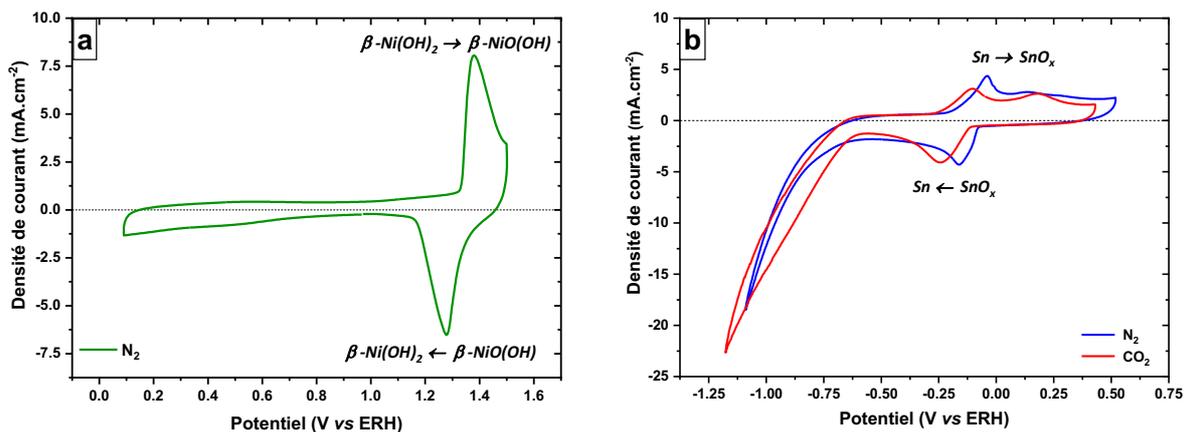
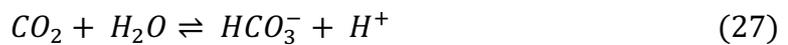
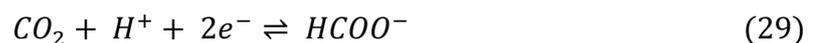


Figure 60 : Voltammogrammes de (a) Ni-C40 et (b) Sn-C40 enregistrés en milieu NaOH 0,1 M et NaHCO_3 0,45 M + KCl 0,5 M respectivement, à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figure 60-b montre le voltammogramme cyclique du matériau Sn-C40 enregistré dans un milieu NaHCO_3 0,45 M + KCl 0,5 M à une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1} et sous atmosphère inerte (voltammogramme bleu) et sous CO_2 (voltammogramme rouge). La charge métallique de Sn sur la surface de l'électrode est de $0,246 \text{ mg.cm}^{-2}$. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium ECS ayant un potentiel standard de $0,241 \text{ V vs ERH}$. Le décalage entre les deux voltammogrammes de la solution saturée en N_2 et celle en CO_2 est dû à l'effet du pH. Théoriquement, on peut prédire que le pH de la solution d'électrolyte sera abaissé si la solution est saturée en CO_2 à cause de la réaction suivante :



La solution électrolytique a été barbotée avec du N_2 et du CO_2 pendant 30 min, et les valeurs de pH sont respectivement de 8,9 et 7,41. Comme la valeur du pH affecte sérieusement les potentiels d'électrode pour la réduction de H_2O et du CO_2 (équations 28 et 29) les courbes CV sont ajustées pour exclure l'effet pH. Ainsi, les voltammogrammes cycliques sont tracés en convertissant les potentiels obtenus par ECS en ERH.



Les profils obtenus montrent des pics anodiques entre 0,36 et - 0,3 V vs ERH et des pics cathodiques entre - 0,06 et - 0,45 V vs ERH qui peuvent être attribués respectivement à la formation et à la réduction des oxydes d'étain. Cela est en accord avec les résultats précédemment rapportés dans plusieurs études ^{105, 258, 296, 297}. Du côté cathodique des voltammogrammes (figure 60-b), on peut observer des fortes augmentations de la densité de courant à partir de - 0,6 V vs ERH sous N_2 et sous CO_2 , ce qui est causé par la réduction de l'eau en H_2 (sous N_2 , courbe bleue) et du CO_2 avec l'évolution du H_2 (sous CO_2 , courbe rouge). En comparant les signaux dus à la réduction de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, on remarque que le signal du voltammogramme sous CO_2 atteint des densités de courant légèrement supérieures à celui obtenu par la réduction de l'eau sous N_2 . Cette augmentation du courant est causée par la réduction à la fois du CO_2 et de H_2O sous CO_2 .

2. Voltammétrie Cyclique des matériaux bimétalliques

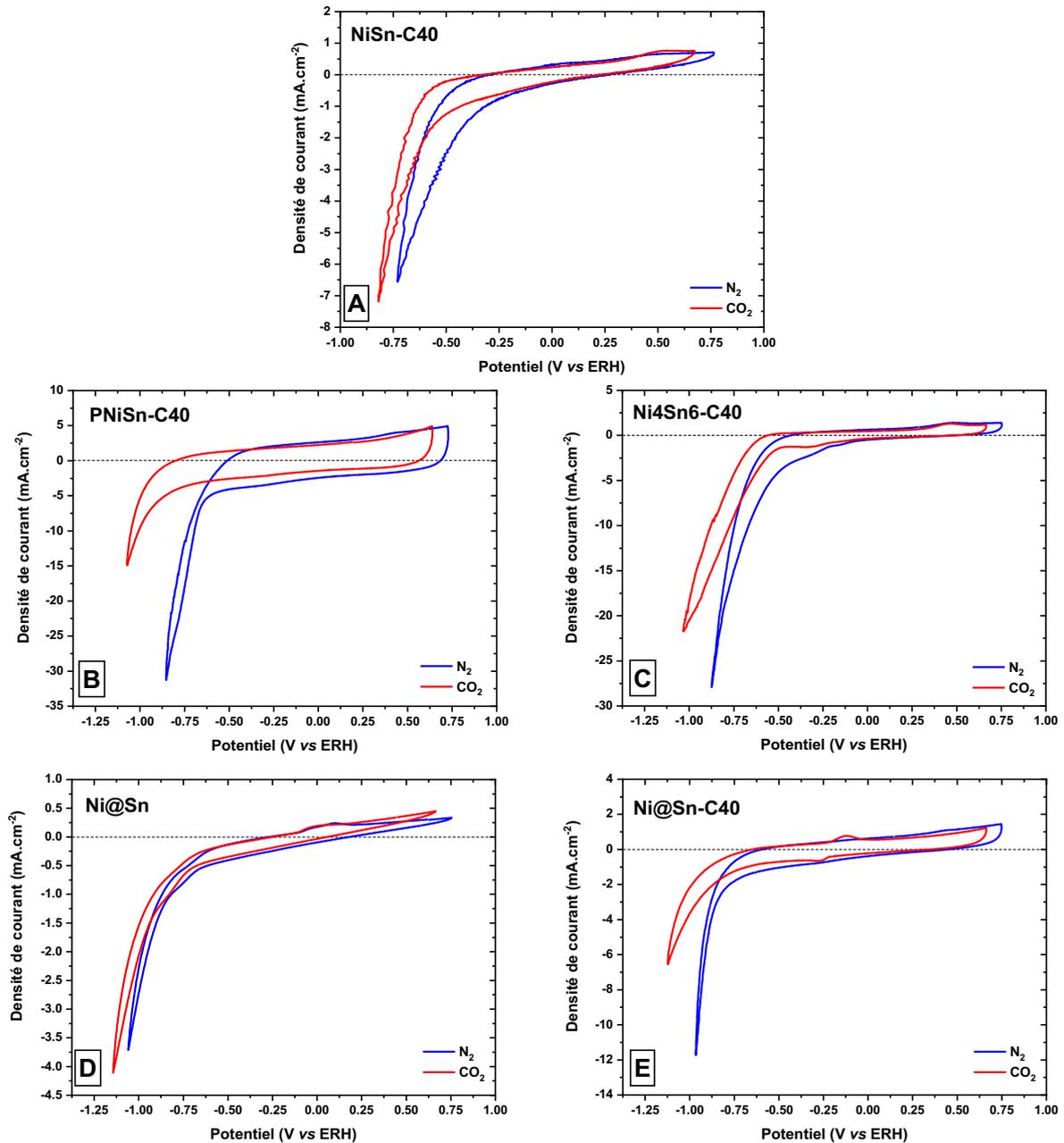


Figure 61 : Voltammogrammes de (A) NiSn-C40, (B) PNiSn-C40, (C) Ni4Sn6-C40, (D) Ni@Sn et (E) Ni@Sn-C40 enregistrés en milieu $NaHCO_3$ 0,5 M à $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ après bullage au N_2 (courbes bleues) et au CO_2 (courbes rouges).

La figure 61 représente les voltammogrammes cycliques des différents catalyseurs bimétalliques synthétisés. Tous les voltammogrammes ont été enregistrés à une vitesse de

variation linéaire de potentiel de 50 mV.s^{-1} , sous atmosphère inerte de gaz N_2 (courbes bleues), sous CO_2 (courbes rouges) et à température ambiante. L'électrode de référence utilisée dans le milieu NaHCO_3 0,5 M est une ECS et les valeurs de potentiel ont été converties par rapport à l'ERH en tenant compte du $\text{pH} = 8,88$ sous N_2 et $\text{pH} = 7,37$ sous CO_2 . Les valeurs de la résistance surfacique (sous N_2 et sous CO_2) obtenues après des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique à l'OCP, sont regroupées dans le tableau 8 avec les valeurs de la charge métallique pour chaque catalyseur. Les valeurs des résistances surfaciques pour tous les catalyseurs sont dans la gamme habituelle. Les voltammogrammes sont tracés en tenant en compte de la correction de la chute ohmique.

Catalyseur	NiSn-C40	PNiSn-C40	Ni4Sn6-C40	Ni@Sn	Ni@Sn-C40
Charge métallique Ni-Sn ($\text{mg}_{\text{NiSn}}/\text{cm}^2$)	0,057	0,789	0,819	0,592	0,792
Onset Potential (V vs ERH)	-0,44	-0,75	-0,48	-0,68	-0,69
Densité de courant max (mA.cm^{-2})	-7,19	-14,91	-21,73	-4,11	-6,55
Résistance surfacique sous N_2 ($\Omega.\text{cm}^2$)	-	7,58	7,76	8,35	10,68
Résistance surfacique sous CO_2 ($\Omega.\text{cm}^2$)	-	7,21	6,74	8,34	8,62

Tableau 8 : Valeurs de la charge métallique, du potentiel de début réaction, de la densité de courant maximale et des résistances surfaciques pour chaque catalyseur.

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, le décalage entre le voltammogramme sous N_2 et celui sous CO_2 est dû à l'effet pH qui devient légèrement plus acide après bullage de CO_2 dans la solution électrolytique. On remarque que tous les voltammogrammes sont inclinés ; cela est dû à la résistance des matériaux étudiés qui sont constitués de métaux non nobles. D'après la figure 61, les catalyseurs synthétisés selon la méthode B semblent être moins résistifs que les autres catalyseurs. Les potentiels de début de la réaction de réduction du CO_2 et de la réaction de réduction de l'eau pour tous les

catalyseurs sont indiqués dans le tableau 8. On remarque que le NiSn-C40 et le Ni₄Sn₆-C40 possèdent les plus petites valeurs (-0,44 et -0,48 V vs ERH) alors que le PNiSn-C40 a une valeur de -0,75 V vs ERH.

Pour le catalyseur bimétallique NiSn-C40 synthétisé selon la méthode A avec de la PVP (figure 61-A), un pic d'oxydation vers 0,52 V vs ERH est observé sur le voltammogramme réalisé sous CO₂, alors qu'aucun pic n'est détecté sous N₂. Ce pic peut être attribué à l'oxydation du Sn métallique en oxyde d'étain. La non apparition du pic de réduction réversible de l'oxyde d'étain peut être due à l'utilisation de la PVP dans la synthèse et à l'étape du lavage du matériau qui n'a pas été suffisante pour éliminer le reste de la PVP. Le voltammogramme du catalyseur PNiSn-C40 (figure 61-B) présente un courant capacitif de 0,799 mA correspondant à la double couche de l'électrode. Sur la figure 61-C correspondant au voltammogramme du catalyseur Ni₄Sn₆-C40, un pic anodique à 0,46 V vs ERH est observable sous N₂ et sous CO₂ ainsi qu'un pic cathodique vers -0,31 V vs ERH. Par comparaison avec le voltammogramme du Sn-C40 (figure 60-b), ces deux pics peuvent être attribués à la formation et la réduction des oxydes d'étain respectivement. Le pic de réduction de CO₂ / H₂O pour ce catalyseur atteint une densité de courant maximale par rapport aux autres catalyseurs de -21,73 mA.cm⁻². En fait, les catalyseurs synthétisés selon la méthode B, PNiSn-C40 et Ni₄Sn₆-C40 possèdent les densités de courant les plus élevées pour le pic de réduction (tableau 8). Alors la synthèse B (synthèse polyol) permet l'obtention de particules plus actives électrochimiquement. Le catalyseur non supporté Ni@Sn, présente un pic anodique à 0,05 V vs ERH et un autre petit pic cathodique vers -0,81 V vs ERH sous N₂ et sous CO₂ (figure 61-D). Ces pics sont aussi attribués à l'oxydation et la réduction du Sn / SnO_x. De même pour le catalyseur Ni@Sn-C40 (figure 61-E), les deux pics d'oxydation et de réduction sont identifiés à - 0,12 et - 0,79 V vs ERH respectivement sous CO₂ uniquement. Cela peut être dû au carbone Vulcan qui empêche l'observation du signal d'oxydation et de réduction du matériau métallique.

En effet, les intensités des pics d'oxydation et de réduction pour ces catalyseurs sont assez faibles pour plusieurs raisons. D'abord, la taille moyenne des particules obtenue en MET pour les différents catalyseurs n'est pas assez petite pour avoir une surface spécifique élevée permettant l'accès aux sites actifs du catalyseur et ainsi augmenter la surface électroactive disponible. Aussi, les nanoparticules ne sont pas bien dispersées sur le support carboné ; des

amas et des agglomérats de particules ont été observés en MET. Une autre raison est la charge en métal des catalyseurs qui est de 40 % en masse ce qui pourrait être faible et ne permet pas l'obtention des pics bien définis et intenses en voltammétrie cyclique. Le signal est donc masqué par le support carboné. Zhang *et al.* ont synthétisé des nanoparticules bimétallique de Ni-Sn et le matériau obtenu a été caractérisé électrochimiquement par voltammétrie cyclique en milieu NaHCO_3 0,5 M. Aucun pic d'oxydation ni de réduction n'est observé sous CO_2 et le catalyseur produit principalement du dihydrogène avec une efficacité faradique de 94 %²⁶⁴. L'étape suivante sera de tester ces catalyseurs à base de nickel et d'étain dans l'électrolyseur sous flux afin d'examiner leurs performances catalytiques.

V. Électroréduction du CO_2 sur les catalyseurs bimétalliques

L'activité des différents catalyseurs bimétalliques vis-à-vis de la réduction electrocatalytique du CO_2 a été évaluée dans une cellule électrochimique type filtre-presse (*cf.* chapitre 3) utilisant un électrolyte de NaHCO_3 0,5 M en circulation continue. Une encre catalytique a été préparée à partir des catalyseurs dispersés dans de l'isopropanol et du Nafion® à 5 wt. % dans des alcools aliphatiques. Cette encre a été ensuite pulvérisée sur un papier de carbone Spectracarb™ de surface $10,5 \text{ cm}^2$ pour former une électrode à diffusion de gaz (GDE). Les compositions des encres catalytiques ainsi que les charges métalliques surfaciques pour chaque matériau sont mentionnées dans le tableau 9. La charge métallique surfacique prend en considération la masse du Nafion®. Par la suite, la GDE a été introduite dans la cellule électrochimique et a servi de cathode pour la réduction du CO_2 .

La solution de NaHCO_3 0,5 M qui a servi de catholyte et anolyte, a été dégazée avec du N_2 pendant 30 minutes avant chaque électrolyse. Ensuite, pendant l'électrolyse un flux d'électrolyte de 3,96 mL/min a été envoyé vers la cellule électrochimique. Le compartiment cathodique de la cellule a été alimenté en continu avec du CO_2 gazeux à un débit de 30 mL/min. Une électrode Ag/AgCl dans du KCl 3,4 M ayant un potentiel standard de 0,197 V vs ESH est utilisée comme électrode de référence. Les potentiels ont été convertis par la suite

par rapports à ERH en considérant le pH = 7,37. Des mesures électrochimiques de chronopotentiométrie (courant imposée à la cathode) ont été réalisées. Ces conditions expérimentales sont utilisées pour les différentes électrolyses effectuées. Les produits gazeux formés, CO et H₂, sont analysés quantitativement par chromatographie en phase gazeuse, alors que les produits liquides, surtout l'acide formique sont quantifiés par chromatographie en phase liquide et par RMN ¹H comme décrit dans le chapitre 3.

	Masse catalyseur (mg)	Isopropanol (mL)	Nafion® (mL)	Charge métallique surfacique (mg _{métal} /cm ²)
NiSn-C40	180,6	10	1	5,17
PNiSn-C40	252,8	13,9	1,39	4,43
Ni4Sn6-C40	191,1	10,6	1,06	5,16
Ni@Sn	52,6	2,92	0,292	4,53
	80,7	4,45	0,445	6,98
	105,3	5,84	0,584	9,58
Ni@Sn-C40	252,4	13,9	1,39	5,86

Tableau 9 : Compositions des encres catalytiques et charges métalliques surfaciques pour les différents catalyseurs bimétalliques.

1. Quantification des produits liquides

Avant d'exploiter les résultats des électrolyses, quelques considérations sur la détection et la quantification des produits liquides seront évoquées dans ce paragraphe.

Comme mentionné dans le chapitre 3, nous avons choisi d'analyser trois échantillons pour chaque catalyseur et chaque électrolyse par RMN et par HPLC, et cela pour des échantillons à faible densité de courant (-4,76 mA.cm⁻²), à densité de courant moyenne (-19,05 mA.cm⁻²) et à densité de courant élevée (-28,57 ou -33,33 mA.cm⁻²). Ainsi, on aura une double détection pour l'acide formique ; en HPLC le pic du HCOOH est bien observable (temps de rétention = 14,5 minutes) mais la limite de quantification ne permet pas de calculer la

concentration de l'acide formique pour les faibles et moyennes densités de courant, pour cela nous allons privilégier l'identification et la quantification par RMN. Pour les densités de courant élevées, la valeur de la concentration de l'acide formique calculée par quantification par RMN est cohérente avec celle obtenue avec la méthode HPLC. Sur les graphes des efficacités faradiques, une mention « RMN » sera indiquée pour désigner ces échantillons.

Etant donné que la RMN est une méthode de quantification et de détection très sensible et précise, les spectres RMN des échantillons analysés présentent plusieurs pics de différents produits chimiques. Nous avons procédé à une sélection des produits les plus probables que nous pouvons obtenir par réduction du CO₂ en utilisant le nickel et l'étain comme catalyseur. D'abord, il faut noter que l'échantillon à analyser peut contenir des impuretés provenant du montage de l'électrolyseur (tuyauterie, cellule électrochimique, etc.), de la solution d'électrolyte, du catalyseur, de la méthode de synthèse, de l'encre catalytique et de la verrerie. La figure 62-A montre un spectre RMN d'un échantillon après électrolyse à une densité de courant de -19,05 mA.cm⁻², et la figure 62-B présente un zoom du même spectre entre 0 et 4,5 ppm. Sur ce spectre on observe :

- Un singulet à 0,14 ppm relatif à une graisse de silicone utilisée dans le montage de l'électrolyseur.
- Un doublet à 1,15 ppm et un multiplet à 4,01 ppm attribuable à l'isopropanol provenant de l'encre catalytique.
- Deux singulets à 1,9 et 2,08 ppm relatifs à l'acétate et l'acide acétique qui sont également présents dans les échantillons à blanc de NaHCO₃ et dont la quantification donne une concentration d'acétate de quelques micromolaires. C'est la raison pour laquelle l'acétate sera considéré comme impureté par la suite.
- L'acétone avec un singulet à 2,21 ppm dû au lavage des tubes de RMN à l'acétone.
- Un multiplet à 2,65 ppm attribuable au propanal (aldéhyde propanoïque) qui peut être considéré comme produit d'oxydation du propanol, un des alcools

présents dans la solution de Nafion® à 5 wt. %. Il est considéré comme impureté.

- Le singulet de l'étalon interne le DMSO à 2,71 ppm.
- Un singulet à 3,65 ppm relatif à l'éthylène glycol issu de la synthèse des catalyseurs.
- Le pic singulet du formiate HCOO^- à 8,43 ppm.

En conséquence, tous les produits cités précédemment, à part le formiate, seront considérés comme impuretés.

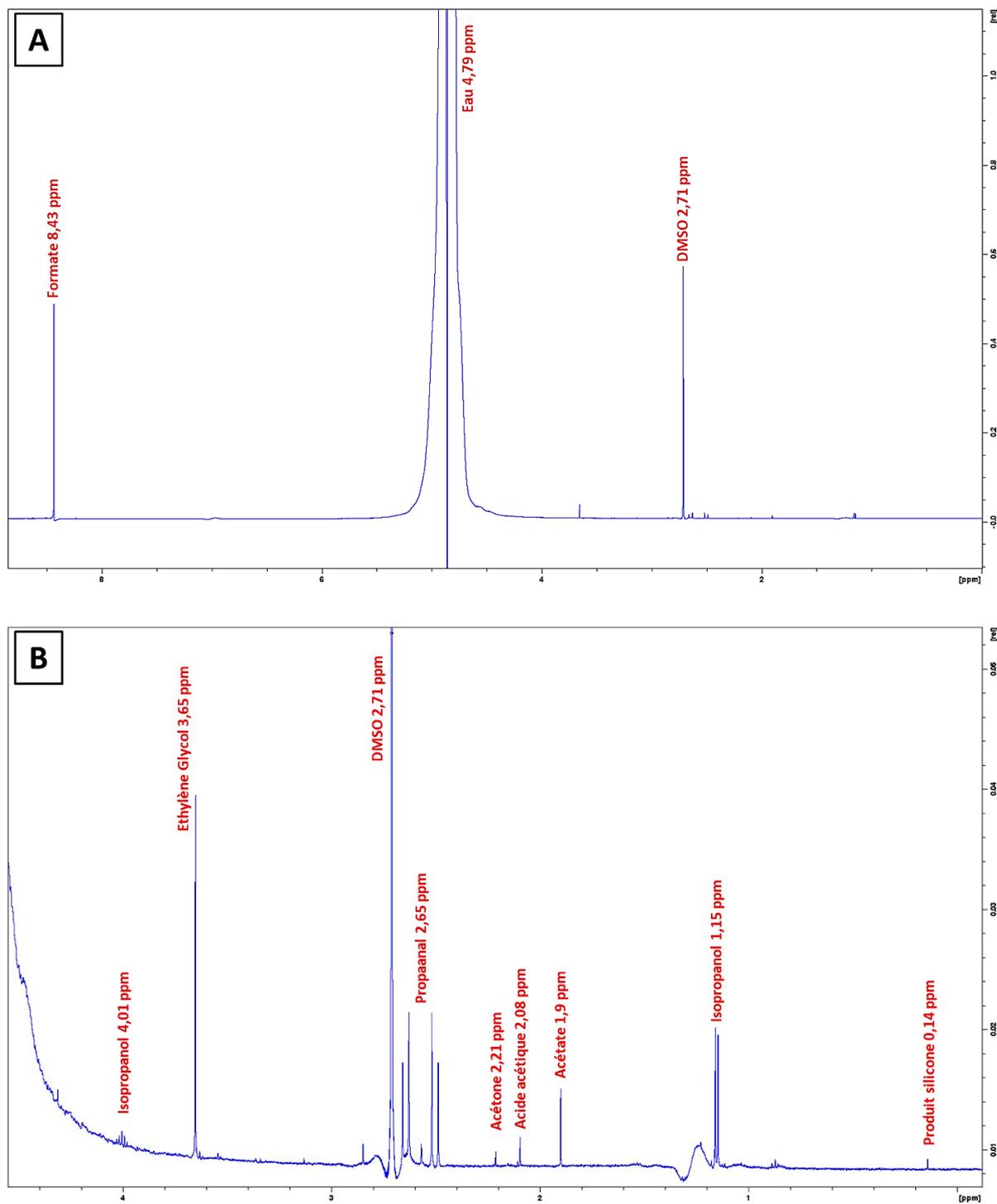


Figure 62 : Spectres RMN ^1H d'un échantillon après électrolyse à une densité de courant de $-19,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^2$.

2. Réduction du CO₂ sur le catalyseur bimétallique NiSn-C40

Des électrolyses à courant imposé sont réalisées en utilisant une GDE du catalyseur NiSn-C40 comme cathode avec une charge métallique de 5,17 mg_{métal}.cm⁻² et en appliquant des densités de courant de -4,76 ; -9,52 ; -14,29 ; -19,05 ; -23,81 et -28,57 mA.cm⁻² chacune pendant 20 minutes. Le potentiel de la cathode ainsi que la tension de cellule ont été enregistrés. La figure 63 montre l'évolution de la tension de cellule (courbe rouge) et le potentiel de la cathode (courbe bleue) en fonction du temps et pour chaque densité de courant appliquée. Pour des faibles densités de courant (< -14,29 mA.cm⁻²) le potentiel de la cathode ainsi que la tension de cellule semblent être stables. A partir de -19,05 mA.cm⁻², des variations importantes sont observées sur les deux courbes dues aux bulles de gaz qui se forment à la cathode et à l'anode.

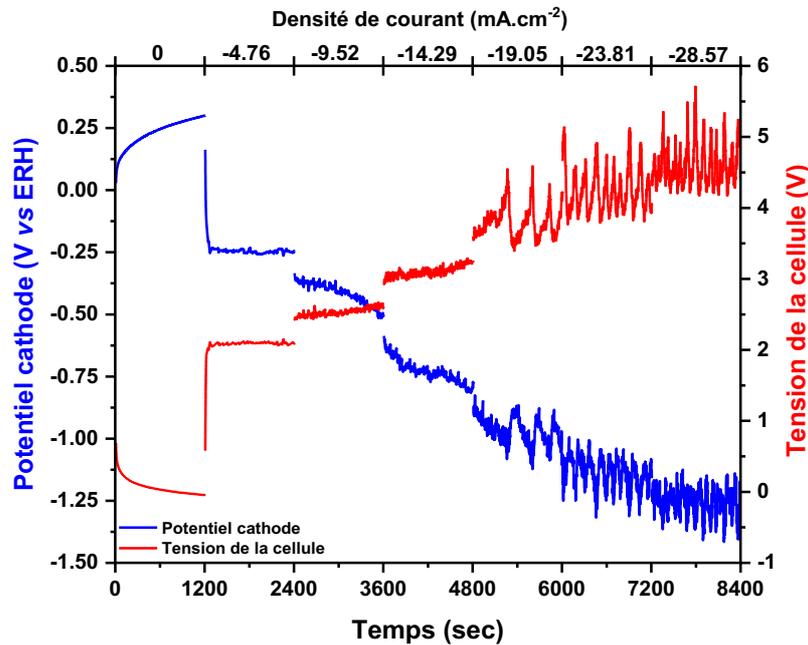


Figure 63 : Variation de la tension de cellule (courbe rouge) et du potentiel de la cathode (courbe bleue) en fonction du temps à différentes densités de courant pour le catalyseur NiSn-C40.

Avant le début de l'électrolyse, une mesure d'impédance a été effectuée à l'OCP avec une amplitude de 10 mV dans une gamme de fréquences de 0,1 à 100 kHz. La chute ohmique

était de $1,395 \Omega$ d'où une résistance surfacique de la cathode de $14,65 \Omega.cm^2$. La figure 64-A montre la variation de la tension de cellule en fonction de la densité de courant appliquée. Cette courbe permet de déterminer la résistance totale interne de la cellule électrochimique en considérant la partie linéaire et d'après la relation :

$$U = E_{anode} - E_{cathode} + \sum |\eta| + IR_{cellule} \quad (30)$$

Ainsi la pente de la droite $U = f(I)$ correspond à la résistance totale interne de la cellule. Une valeur de $112,2 \Omega.cm^2$ a été obtenue pour le catalyseur NiSn-C40. Cette valeur est légèrement élevée à cause de la présence de bulles de gaz au-delà de $-19,05 mA.cm^{-2}$ qui augmenterait la résistance surfacique ²³.

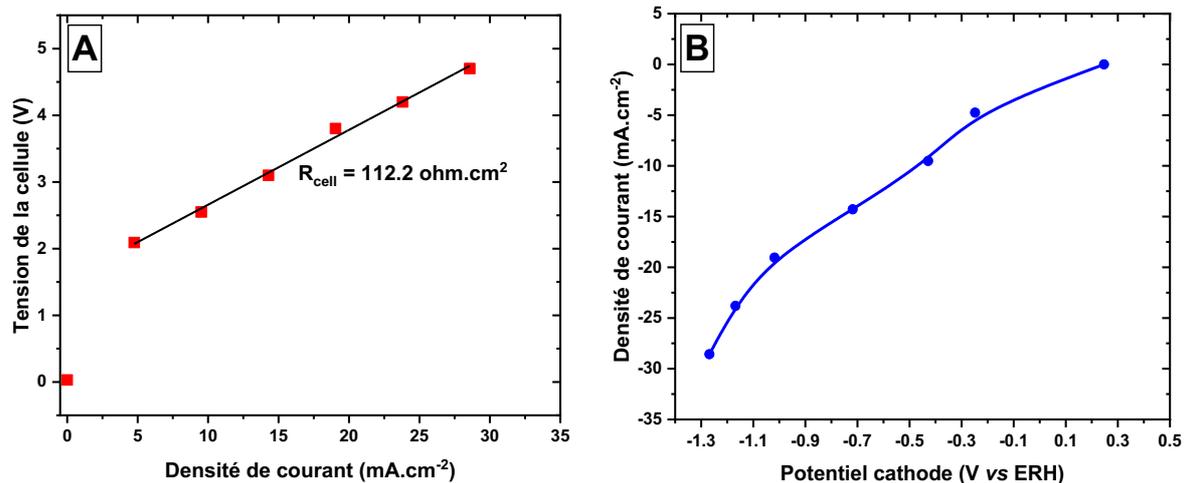


Figure 64 : A – Tension de la cellule mesurée en fonction de la densité de courant appliquée. B – Densité de courant appliquée en fonction du potentiel de la cathode pour le catalyseur NiSn-C40.

Sur la courbe de polarisation cathodique du catalyseur NiSn-C40 représentée sur la figure 64-B, quand la densité de courant appliquée augmente, le potentiel de la cathode augmente vers des potentiels plus négatifs. Ainsi, pour une densité de courant de $-28,57 mA.cm^{-2}$, le potentiel de la cathode atteint $-1,27 V$ vs ERH. Par comparaison avec le voltammogramme cyclique du NiSn-C40 (figure 61-A), l'utilisation de l'électrode à diffusion de gaz en tant que cathode permet d'atteindre des densités de courant plus élevées pour la réduction du CO_2 .

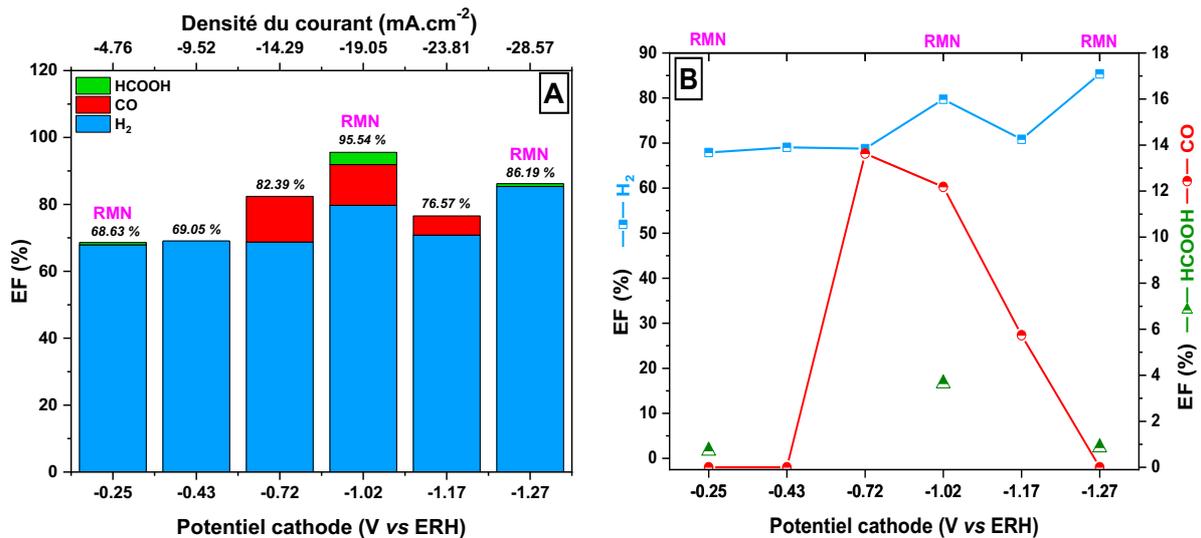


Figure 65 : Bilan faradique en fonction de la densité de courant appliquée et du potentiel de la cathode (A) et efficacités faradiques pour les produits H_2 , CO et HCOOH en fonction du potentiel de la cathode (B) obtenus par électroréduction du CO_2 sur le catalyseur NiSn-C40 ($5,17 \text{ mg}_{\text{métal}}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Les efficacités faradiques des produits obtenus lors de la réduction du CO_2 sur le catalyseur NiSn-C40 sont représentées sur la figure 65. L'efficacité faradique du H_2 reste presque constante pour les différentes densités de courant appliquées. Aucune détection de CO n'est observée à $-0,25$ et $-0,43 \text{ V vs ERH}$; à partir d'un potentiel de $-0,72 \text{ V vs ERH}$, du CO est détecté avec une valeur maximale de $13,63 \%$ à $-0,72 \text{ V vs ERH}$. Plus la surtension augmente plus l'efficacité faradique du CO diminue. Pour l'acide formique, les valeurs indiquées sur la figure 65 sont issues de la quantification par RMN ; en effet le pic de l'acide formique est bien détectable en HPLC mais la limite de quantification ne nous a pas permis de calculer sa concentration. Une très faible quantité d'acide formique ($\text{EF} < 1 \%$) est obtenue à $-0,25$ et $-1,27 \text{ V vs ERH}$. L'optimum de HCOOH est de $3,64 \%$ obtenu à $-1,02 \text{ V vs ERH}$ et pour une densité de courant de $-19,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le bilan faradique des produits d'électrolyse pour les différentes mesures est inférieur à 100% car plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées pour détecter et quantifier les produits, ce qui augmente l'erreur sur les mesures et les valeurs obtenues.

Le NiSn-C40 synthétisé selon la méthode A avec de la PVP, ne permet pas d'avoir une quantité importante d'acide formique du fait que la PVP masque l'alliage métallique ce qui le rend inaccessible pour la réduction du CO_2 . En outre, le pourcentage du nickel dans cet alliage

est plus important que l'étain ce qui explique les efficacités faradiques importantes de H₂ (> 68 %) pour les différentes densités de courant appliquées.

3. Réduction du CO₂ sur les catalyseurs bimétalliques PNiSn-C40 et Ni4Sn6-C40

Comme mentionné pour le catalyseur NiSn-C40, la conversion électrochimique du CO₂ sur les catalyseurs PNiSn-C40 (4,43 mg_{métal}/cm²) et Ni4Sn6-C40 (5,16 mg_{métal}/cm²) synthétisé selon la méthode B, a été réalisée dans une cellule à flux continu type filtre-presse à des densités de courant allant de -4,76 à -33,33 mA.cm⁻².

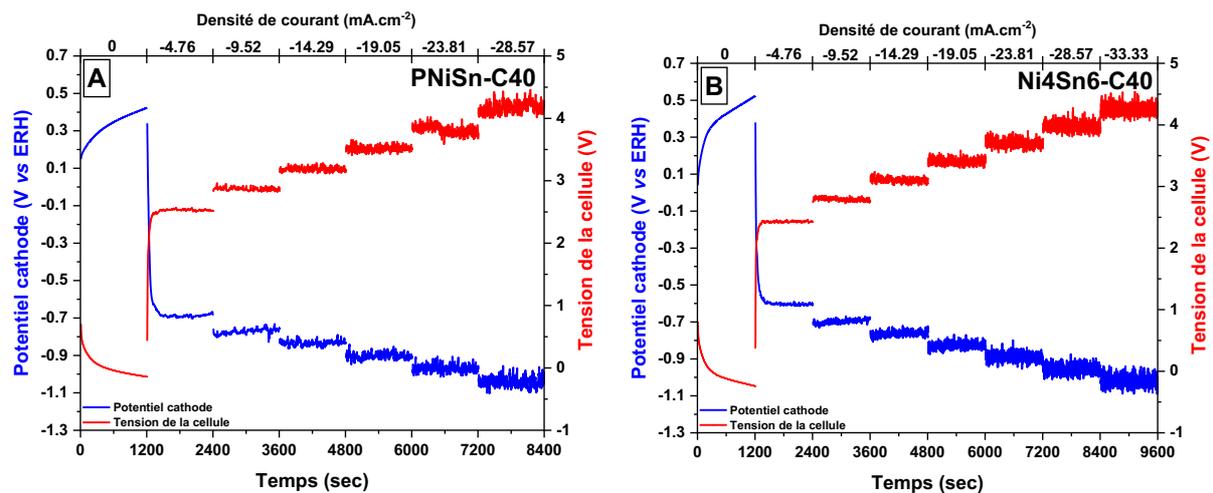


Figure 66 : Variation de la tension de cellule (courbe rouge) et du potentiel de la cathode (courbe bleue) en fonction du temps à différentes densités de courant pour les catalyseurs PNiSn-C40 (A) et Ni4Sn6-C40 (B).

La variation de la tension de cellule ainsi que du potentiel de la cathode pour les deux catalyseurs est très stable en fonction du temps et des densités de courant appliquées (figure 66 – A et B). La résistance de l'électrolyseur a été déterminée dans la partie linéaire de la courbe de la tension de cellule en fonction de la densité du courant pour les deux catalyseurs (figures 67 – A et C). Ainsi, les résistances de l'électrolyseur sont 68,6 et 63,4 Ω.cm² pour le

PNiSn-C40 et Ni4Sn6-C40 respectivement. De même la résistance de la cathode a été calculée d'après la courbe du potentiel de la cathode en fonction des densités de courant et les valeurs obtenues sont 14,82 et 14,02 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le PNiSn-C40 (figure 67-B) et le Ni4Sn6-C40 (figure 67-D) respectivement. Ces valeurs de la résistance surfacique de la cathode sont en accord avec celles mesurées par impédance à l'OCP, 14,8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour PNiSn-C40 (figure 68) et 12,16 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour Ni4Sn6-C40.

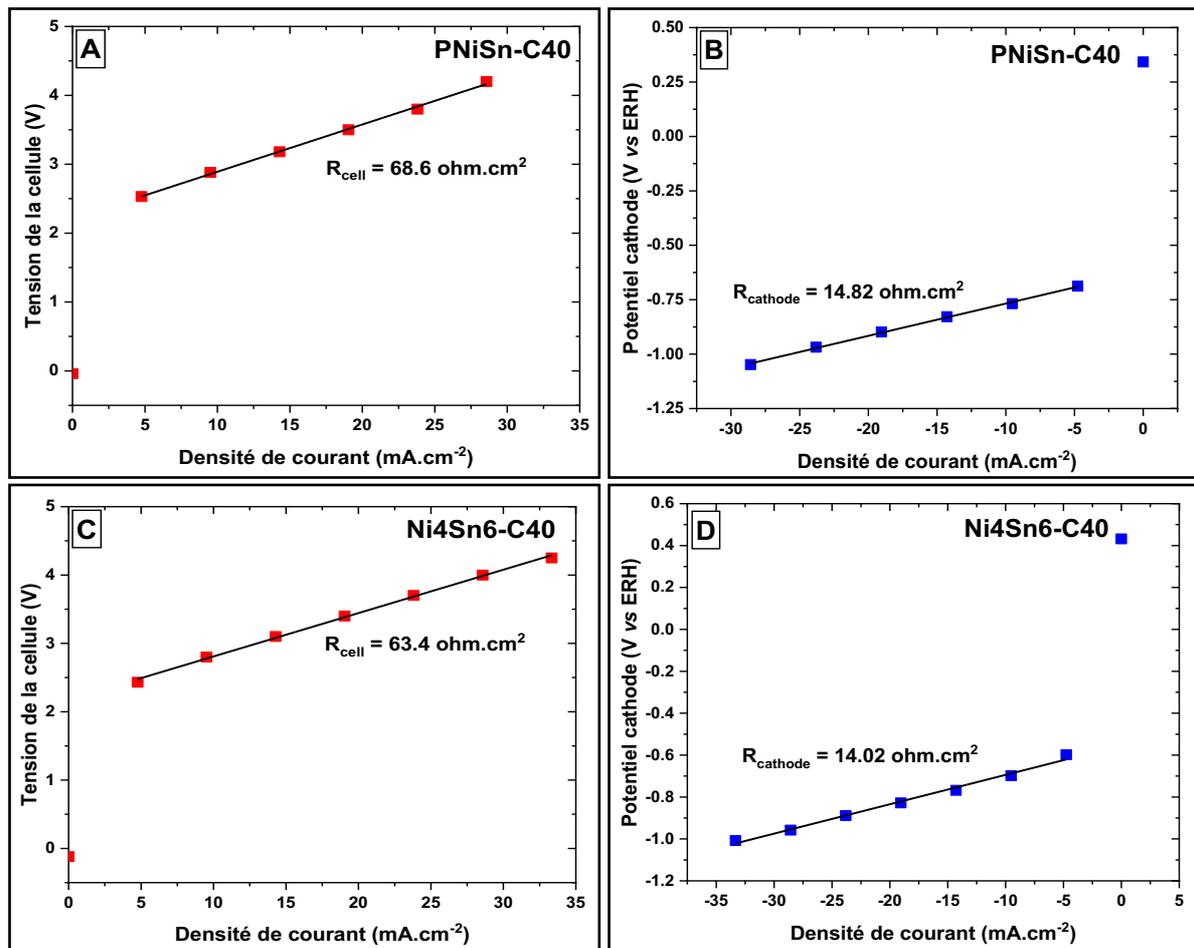


Figure 67 : Tension de cellule mesurée (A et C) et potentiel de la cathode (B et D) en fonction de la densité de courant appliquée pour les catalyseurs PNiSn-C40 et Ni4Sn6-C40.

Les courbes de polarisation tracées avec les valeurs obtenues de la chronopotentiométrie (figures 69 – A et B) ont une allure identique à la partie cathodique en allant de 0,25 vers -1,1 V vs ERH obtenue par voltammétrie cyclique sous CO_2 des deux

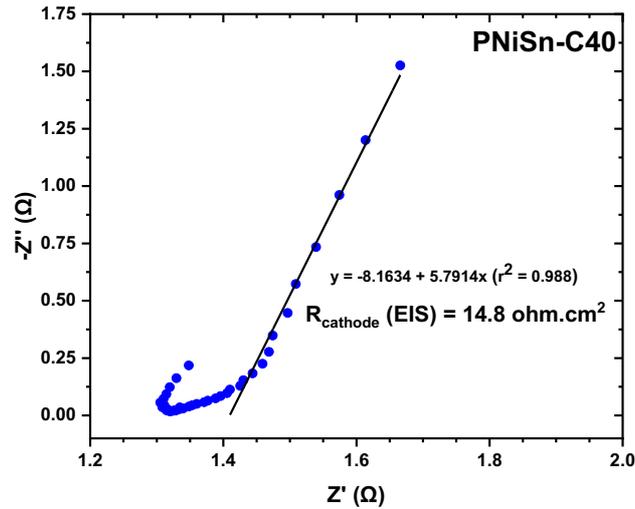


Figure 68 : Graphe de Nyquist de l'impédance mesurée à l'OCP avec une amplitude de 10 mV dans une gamme de fréquences de 0,1 à 100 kHz pour le catalyseur PNiSn-C40.

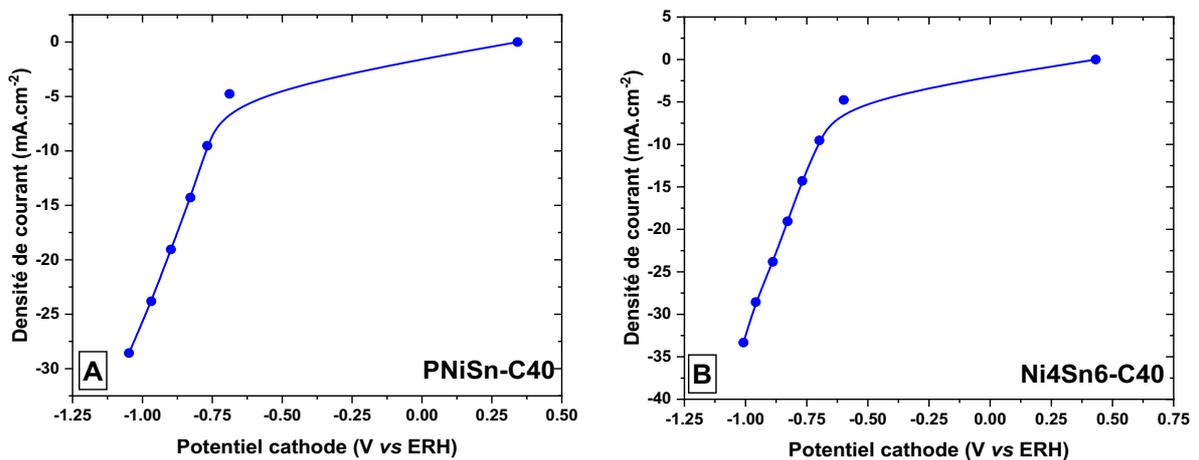


Figure 69 : Densité du courant appliquée en fonction du potentiel de la cathode pour les catalyseurs PNiSn-C40 (A) et Ni4Sn6-C40 (B).

catalyseurs PNiSn-C40 (figure 61-B) et Ni4Sn6-C40 (figure 61-C). En outre, en utilisant une GDE et une cellule sous flux continu, les densités de courant atteignables sont plus importantes que celles obtenues dans une cellule électrochimique conventionnelle (type batch). Ainsi, pour PNiSn-C40 à -1,05 V vs ERH la densité de courant est de -28,57 mA.cm⁻² en utilisant l'électrode à diffusion de gaz, et -13,08 mA.cm⁻² pour la cellule conventionnelle à trois électrodes. De même pour Ni4Sn6-C40, à -1,01 V vs ERH, la densité de courant est de -33,33 mA.cm⁻² et -20,94 mA.cm⁻² respectivement pour la GDE et la cellule à 3 électrodes.

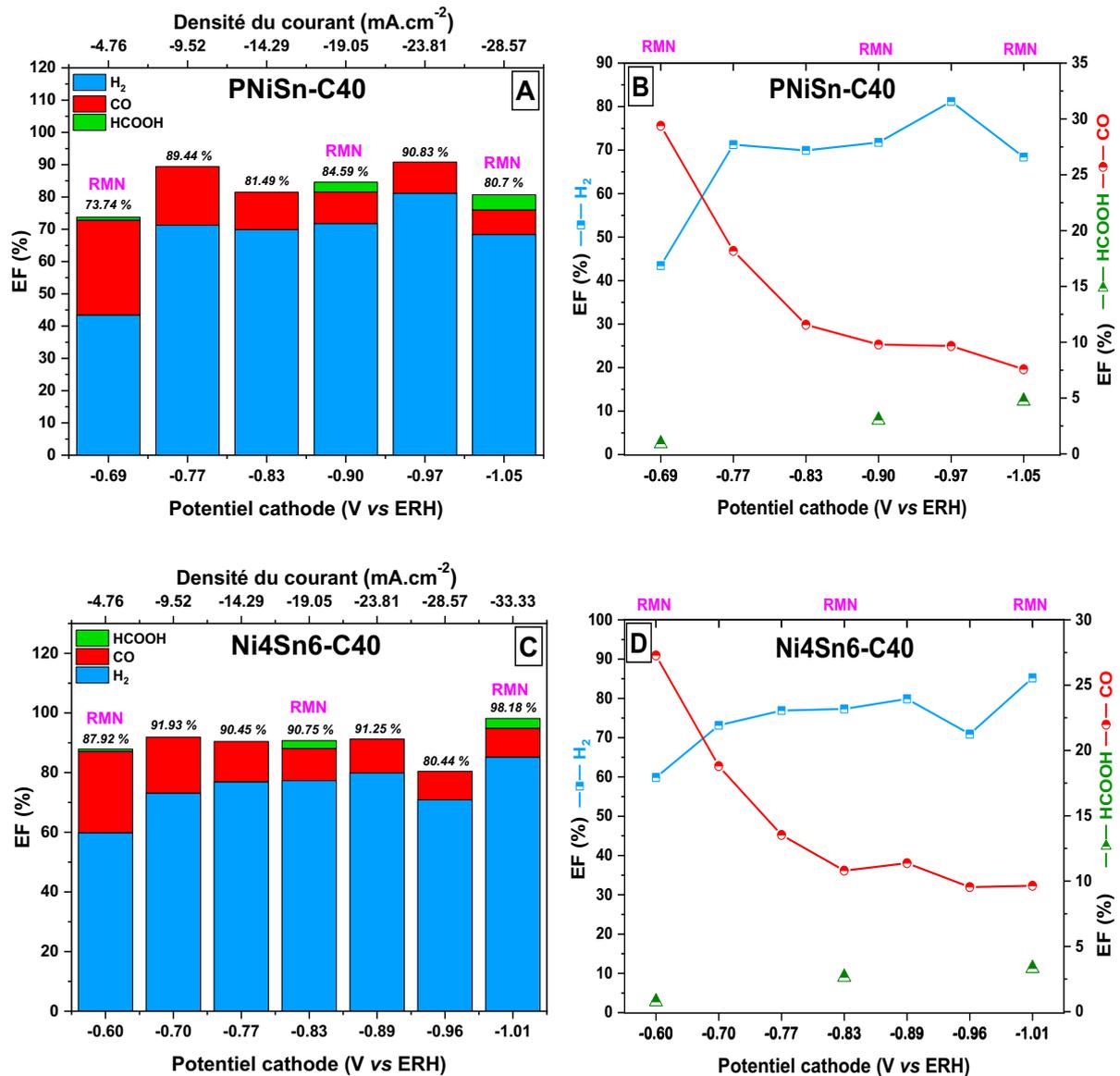


Figure 70 : Bilan faradique en fonction de la densité du courant appliquée et du potentiel de la cathode (A-C) et efficacités faradiques pour les produits H₂, CO et HCOOH en fonction du potentiel de la cathode (B-D) obtenus par électroréduction du CO₂ sur le catalyseur PNiSn-C40 (4,43 mg_{métal}.cm⁻²) et Ni4Sn6-C40 (5,16 mg_{métal}.cm⁻²).

Pour les deux catalyseurs synthétisés selon la méthode B, les efficacités faradiques des produits formés suivent une même tendance (figure 70). Ainsi, la quantité de H₂ est stable sur la gamme des densités de courant comprises entre -9,52 et -28,57 mA.cm⁻² (entre 70 et 80 %). Pour le monoxyde de carbone, l'évolution de son efficacité faradique pour les deux catalyseurs est différente de celle obtenue pour le catalyseur NiSn-C40. Des maximums de CO de 29,38 et 27,28 % à un potentiel de cathode de -0,69 et -0,60 V vs ERH sont respectivement

obtenus pour PNiSn-C40 et Ni₄Sn₆-C40. Plus le potentiel de la cathode passe à des potentiels négatifs plus la quantité de CO produite diminue pour atteindre des valeurs inférieures à 10 %.

La quantité de HCOOH produite suit une évolution à l'opposé de la quantité de CO, ainsi plus la densité de courant appliquée augmente et plus on passe vers des bas potentiels de cathode, la quantité d'acide formique augmente. L'acide formique est détecté en HPLC mais sa concentration reste toujours inférieure à la limite de quantification, pour cela la quantification a été réalisée par RMN et pour trois densités de courant différentes. L'efficacité faradique maximale de HCOOH pour le catalyseur PNiSn-C40 est de 4,73 % à -1,05 V vs ERH alors que celle du Ni₄Sn₆-C40 est de 3,32 % à -1,01 V vs ERH. Pour le catalyseur PNiSn-C40, une très faible quantité de méthanol (0,2 %) a été détectée par RMN à un potentiel cathodique de -1,05 V vs ERH. Les bilans faradiques des produits pour toutes les mesures d'électrolyse sont compris entre 80 et 98 %.

Les deux catalyseurs PNiSn-C40 et Ni₄Sn₆-C40 synthétisés selon la méthode B sont plus stables que le catalyseur NiSn-C40 synthétisé par la méthode A avec de la PVP. H₂, CO et HCOOH sont les produits principaux obtenus par électrolyse. Pour les deux catalyseurs, plus on se décale vers les bas potentiels de cathode, en d'autres termes plus la surtension augmente, plus l'efficacité faradique du CO diminue alors que celle de l'acide formique augmente. Donc un produit se forme au détriment de l'autre surtout que ce sont deux produits de réduction impliquant deux électrons.

4. Réduction du CO₂ sur les catalyseurs bimétalliques Ni@Sn et Ni@Sn-C40

Des expériences de chronopotentiométrie ont été réalisées avec une GDE pulvérisée avec le catalyseur Ni@Sn dont la charge métallique surfacique est de 4,53 mg_{métal}.cm⁻². Les variations du potentiel de la cathode et de la tension de la cellule en fonction du temps et des densités de courant appliquées sont représentées sur la figure 71-A. D'après le graphique, la cathode est stable en fonction du temps et des densités de courant. Les mêmes expériences

ont été effectuées pour le catalyseur Ni@Sn-C40 avec une charge métallique surfacique de $5,86 \text{ mg}_{\text{métal}} \cdot \text{cm}^{-2}$. Aussi, la surface de la cathode constituée du catalyseur Ni@Sn-C40 est très stable sur la durée de l'électrolyse comme le montre la figure 71-B. Ces deux catalyseurs ont été synthétisés selon la méthode de synthèse C, la seule différence est que Ni@Sn est non supporté alors que Ni@Sn-C40 est supporté sur du carbone Vulcan.

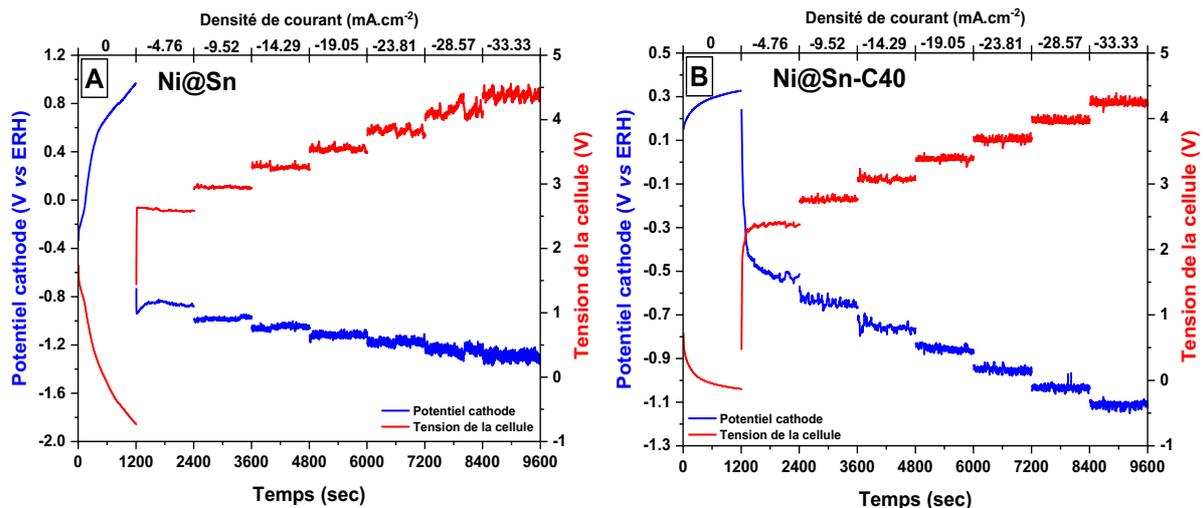


Figure 71 : Variation de la tension de cellule (courbe rouge) et du potentiel de la cathode (courbe bleue) en fonction du temps à différentes densités de courant pour les catalyseurs Ni@Sn (A) et Ni@Sn-C40 (B).

Les graphes de la tension de cellule et du potentiel de la cathode en fonction de la densité de courant appliquée sont représentés sur la figure 72. Des résistances de la cellule électrochimique de 63 et $64,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sont obtenues respectivement pour l'électrocatalyseur Ni@Sn et Ni@Sn-C40. La résistance cathodique est aussi déterminée et est égale à $15,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour Ni@Sn et à $20,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour Ni@Sn-C40. Ces valeurs sont légèrement supérieures aux valeurs obtenues par EIS à l'OCP qui sont respectivement 13,12 et $11,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le Ni@Sn et le Ni@Sn-C40. À des densités de courant élevées, on peut s'attendre à des chutes ohmiques élevées entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en raison de la charge plus importante traversant l'électrolyte ²⁴⁴.

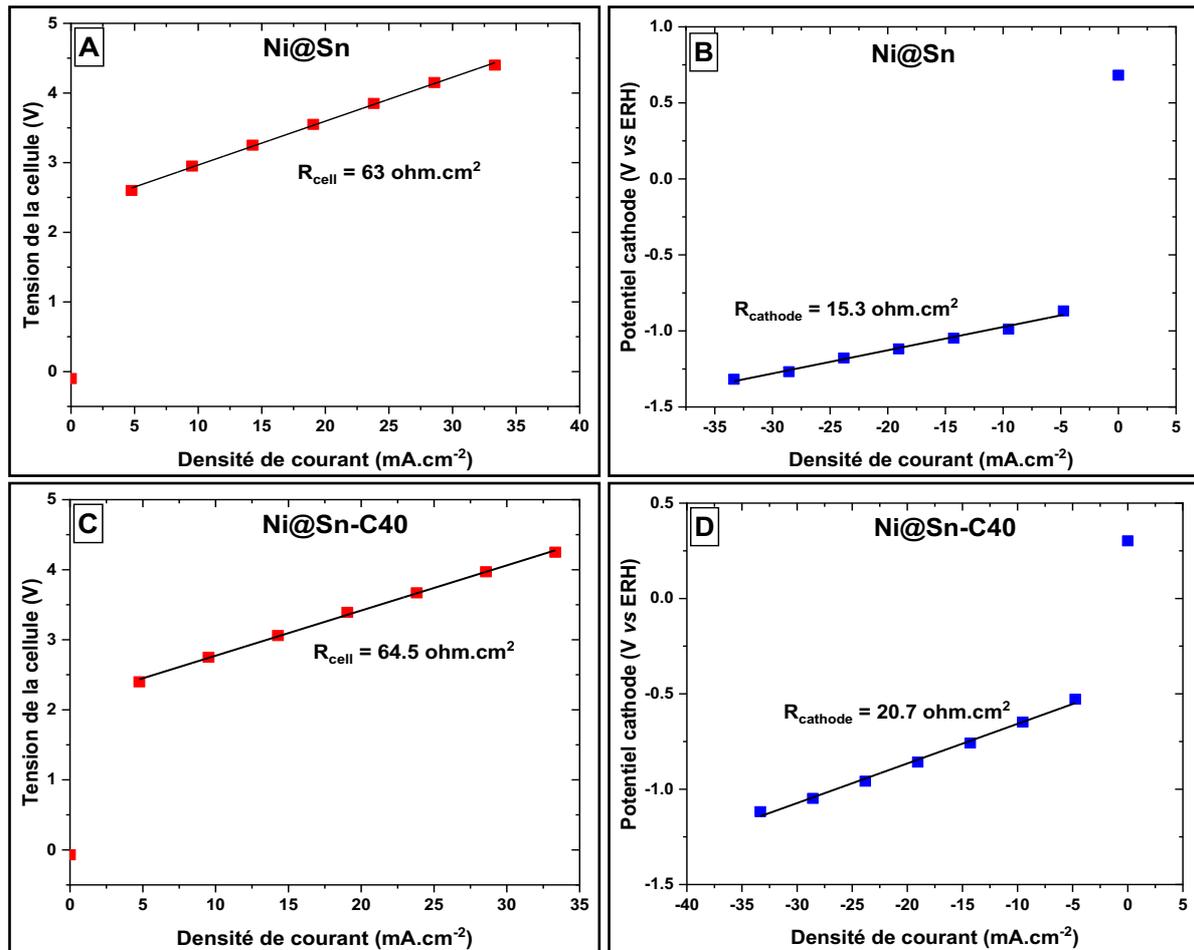


Figure 72 : Tension de cellule mesurée (A et C) et potentiel de la cathode (B et D) en fonction de la densité de courant appliquée pour les catalyseurs Ni@Sn et Ni@Sn-C40.

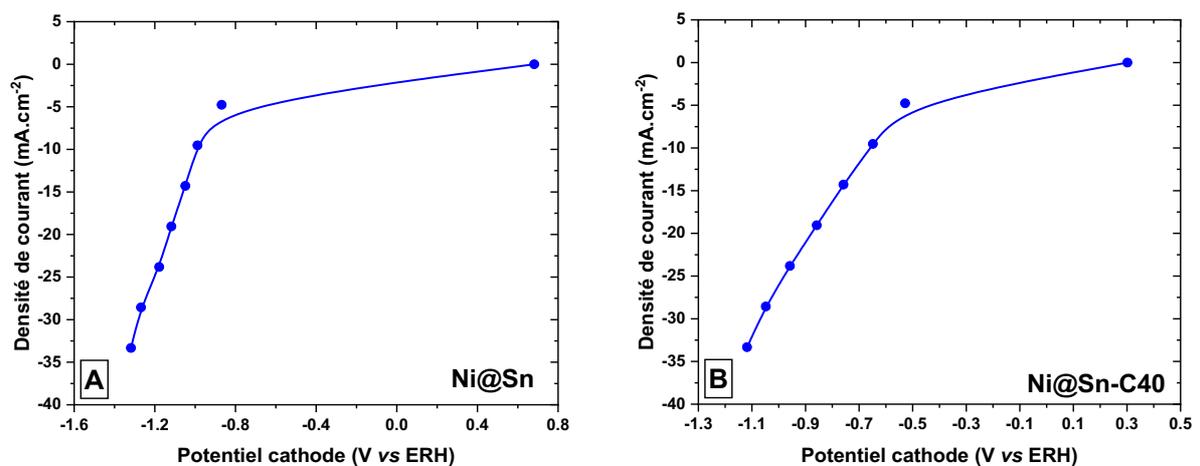


Figure 73 : Densité du courant appliquée en fonction du potentiel de la cathode pour les catalyseurs Ni@Sn (A) et Ni@Sn-C40 (B).

Les courbes de polarisation des deux catalyseurs montrent une allure similaire aux voltammétries cycliques sous CO₂ (la partie de réduction cathodique) mais en atteignant des densités de courant plus importantes (figure 73).

Le bilan faradique de Ni@Sn représenté sur la figure 74-A est proche de 100 % alors que le bilan faradique du Ni@Sn-C40 (figure 74-C) et pour des potentiels inférieurs à -0,76 V vs ERH, est compris entre 60 et 70 %. Cela est expliqué par le fait que l'acide formique est bien détectable par HPLC mais sa quantité est inférieure à la limite de détection et pour ces électrolyses, les analyses RMN n'ont pas été réalisées.

Pour le catalyseur Ni@Sn, les efficacités faradiques de H₂ augmentent à partir de -1,05 V vs ERH et deviennent stables au-delà de ce potentiel (entre 75 et 85 %). On peut voir sur la figure 74-B que l'efficacité faradique du monoxyde de carbone atteint un optimum de 23,62 % à -0,87 V vs ERH et lorsque le potentiel devient de plus en plus cathodique cette efficacité faradique diminue continuellement en raison de l'augmentation de la réaction de dégagement d'hydrogène. La quantité d'acide formique formée est plus importante que sur les autres catalyseurs cités avant. Ainsi une efficacité faradique de 14,42 % est atteinte à un potentiel de -0,87 V vs ERH et cette quantité reste constante (11 – 12 %) pour les valeurs de potentiels au-delà de -1,12 V vs ERH.

Pour le catalyseur Ni@Sn-C40, les efficacités faradiques du H₂ diminuent en augmentant la surtension alors que les efficacités faradiques du CO et du HCOOH augmentent avec la surtension. Ainsi, lorsque le potentiel de la cathode diminue de -0,53 à -1,12 V vs ERH, plus d'acide formique est produit pour atteindre une efficacité faradique de 31 % à -1,12 V vs ERH. Fait intéressant, l'efficacité faradique du CO augmente de 13,61 à -0,76 V vs ERH jusqu'à 21,29 % à -1,05 V vs ERH comme le montre la figure 74-D.

D'après la méthode de synthèse de ces deux catalyseurs la quantité d'étain est plus importante que celle du nickel et l'étain est connu comme étant un catalyseur pour la CO₂RR qui favorise la formation de l'acide formique^{102, 105, 264}, ce qui explique les efficacités faradiques du HCOOH obtenues pour le Ni@Sn et Ni@Sn-C40. De plus, la morphologie des deux catalyseurs est différente ; comme nous avons observé en MET et EDX, le Ni@Sn est constitué de nanoparticules cœur-coquille composées soit exclusivement de Sn ou bien de 95 % d'atomes de Sn, alors que le Ni@Sn-C40 quant à lui, nous avons observé sur les clichés MET

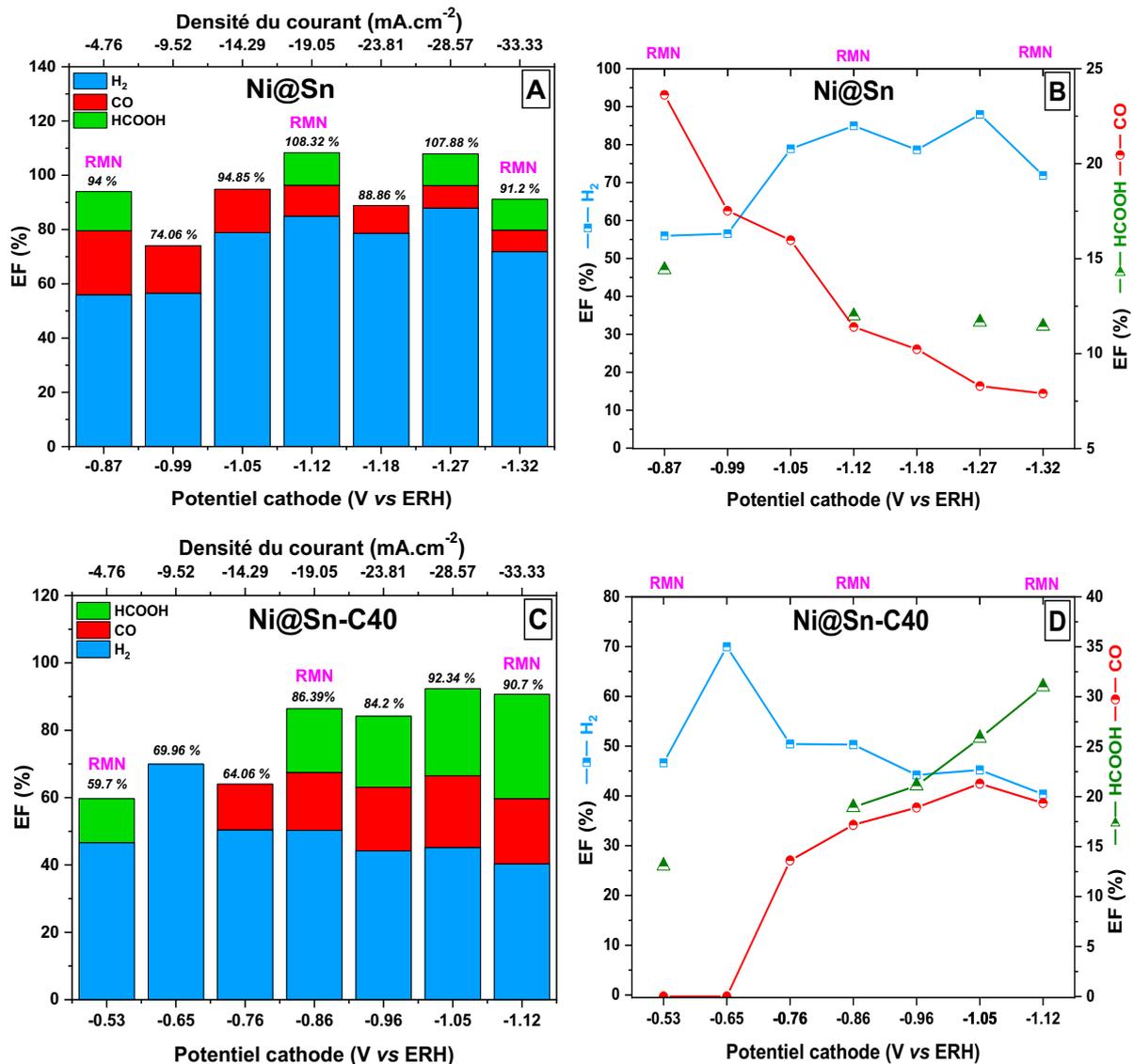


Figure 74 : Bilan faradique en fonction de la densité de courant appliquée et du potentiel de la cathode (A-C) et efficacités faradiques pour les produits H₂, CO et HCOOH en fonction du potentiel de la cathode (B-D) obtenus par électroréduction du CO₂ sur le catalyseur Ni@Sn (4,53 mg_{métal}.cm⁻²) et Ni@Sn-C40 (5,86 mg_{métal}.cm⁻²).

des agglomérats de Ni. En outre, le nickel favorise la production du CO s'il est utilisé comme catalyseur pour la CO₂RR^{195, 205, 298}. Ainsi, l'augmentation de l'efficacité faradique du CO pour le catalyseur Ni@Sn-C40 peut être due à la réduction du CO₂ sur les agglomérats de Ni.

Dans le but de vérifier l'effet de la charge métallique surfacique sur le bilan faradique, des électrolyses ont été réalisées sur le catalyseur Ni@Sn non supporté avec des taux de charge de 4,53 ; 6,98 et 9,58 mg_{métal}.cm⁻². Les électrolyses sont effectuées dans les mêmes

conditions expérimentales que précédemment, et les produits ont été analysés par chromatographies gaz et liquide et par RMN. Les résultats des densités de courant appliquées, des potentiels de cathode et des efficacités faradiques sont regroupés dans le tableau 10.

Charge métallique (mg _{métal} /cm ²)	Densité de courant (mA.cm ⁻²)	E _{cathode} (V vs ERH)	Efficacité faradique (%)		
			H ₂	CO	HCOOH
Ni@Sn (4,53 mg_{métal}/cm²)	-4,76	-0,87	55,96	23,62	14,42*
	-9,52	-0,99	56,54	17,52	-
	-14,29	-1,05	78,88	15,97	-
	-19,05	-1,12	84,94	11,4	11,99*
	-23,81	-1,18	78,63	10,23	-
	-28,57	-1,27	87,93	8,29	11,66
	-33,33	-1,32	71,86	7,9	11,44*
Ni@Sn (6,98 mg_{métal}/cm²)	-4,76	-0,77	78,31	0	11,38*
	-9,52	-0,90	88,45	18,08	-
	-14,29	-1,01	79,95	11,3	-
	-19,05	-1,09	67,38	16,02	15,01*
	-23,81	-1,18	57,64	12,08	18,87
	-28,57	-1,25	60,43	13,72	14,42*
Ni@Sn (9,58 mg_{métal}/cm²)	-4,76	-0,72	75,19	0	4,35*
	-9,52	-0,87	86,3	17,29	-
	-14,29	-0,97	87,3	17,4	-
	-19,05	-1,07	72,3	14,68	13,71*
	-23,81	-1,14	82,46	13,49	-
	-28,57	-1,22	89,74	13,07	11,84
	-33,33	-1,32	74,8	9,95	10,54*

Tableau 10 : Efficacités faradiques du H₂, CO et HCOOH à différents potentiels de cathode obtenues lors des électrolyses par chronopotentiométrie du CO₂ sur une électrode du catalyseur Ni@Sn avec différentes charges métalliques surfaciques. (* quantification par RMN ¹H).

Afin de mieux comprendre ces résultats, nous avons tracé les efficacités faradiques de H₂, CO et HCOOH en fonction du taux de charge pour trois densités de courants différentes (-4,76 ; -19,05 et -28,57 mA.cm⁻²). La figure 75 représente les courbes obtenues.

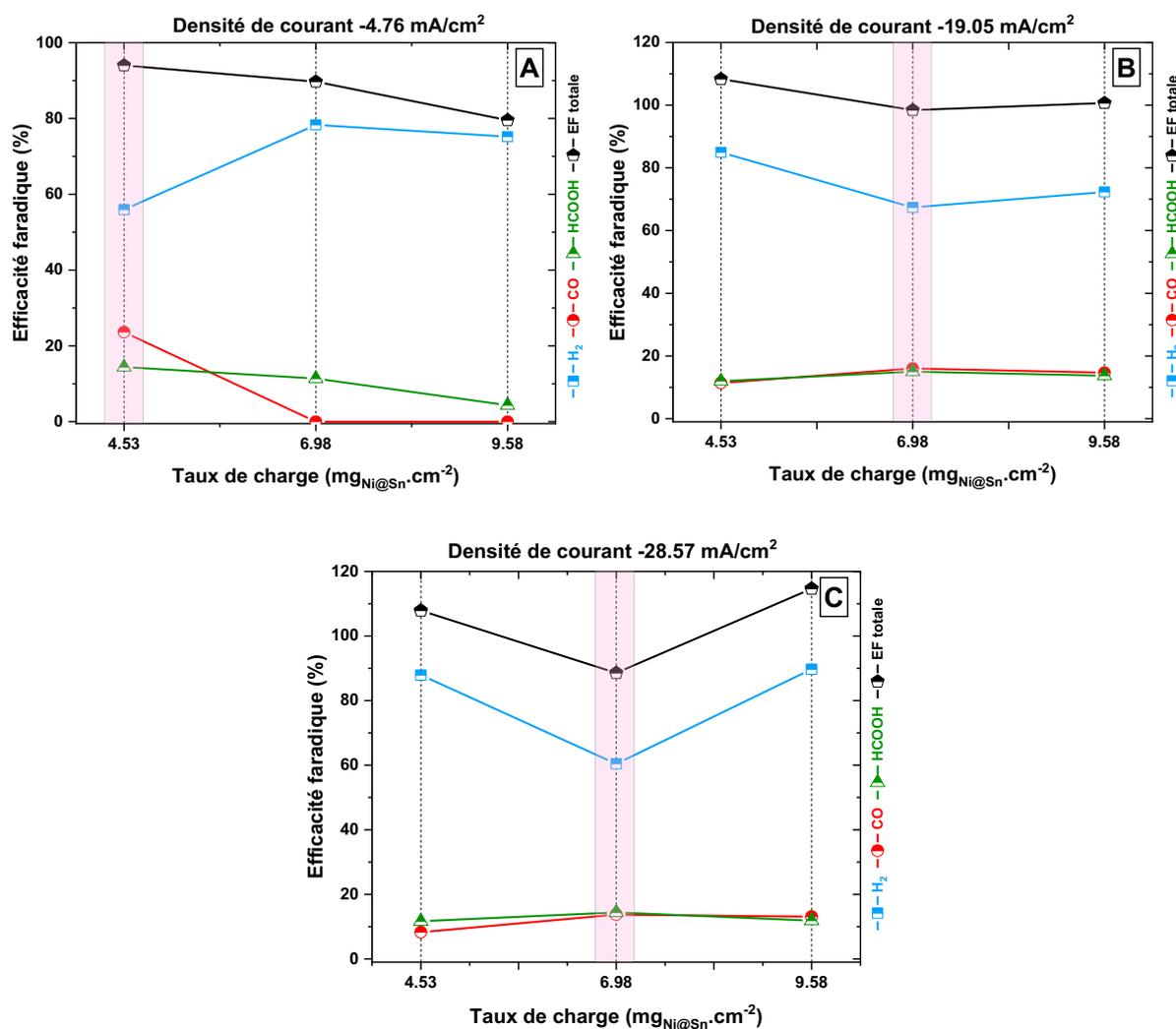


Figure 75 : Efficacités faradiques à différents taux de charge d'électrode pour l'électrocatalyseur Ni@Sn et à différentes densités de courant : -4,76 mA.cm⁻² (A), -19,05 mA.cm⁻² (B) et -28,57 mA.cm⁻² (C).

Les efficacités faradiques de CO et HCOOH suivent une même tendance pour les densités de courant -19,05 et -28,57 mA.cm⁻² et pour les différents taux de charge de catalyseurs (figure 75-B et C). A -4,76 mA.cm⁻², le CO n'est détectable que pour le taux de charge de 4,53 mg_{métal}.cm⁻² (figure 75-A). A faible taux de charge, les sites actifs du catalyseur

sont plus accessibles et ainsi les agglomérats de Ni sont plus exposés pour réduire le CO₂ en CO. L'efficacité faradique de HCOOH est la plus élevée pour un taux de charge de 6,98 mg_{métal}.cm⁻² avec une valeur maximale de 18,87 % à -1,18 V vs ERH, alors que celles obtenues pour H₂ et CO au même potentiel sont de 57,64 et 12,08 % respectivement (voir tableau 10). Ces résultats indiquent que la charge métallique surfacique du catalyseur Ni@Sn n'influence pas trop l'efficacité faradique de l'acide formique qui est relativement constante aux différents potentiels cathodiques.

5. Comparaison

La figure 76 représente les efficacités faradiques des différents produits formés lors de la réduction électrochimique du CO₂ sur les différents catalyseurs bimétalliques synthétisés et à des densités de courant de -4,76 ; -19,05 et -28,57 mA.cm⁻². Sur les trois graphiques on remarque que l'efficacité faradique de HCOOH est la plus importante pour les catalyseurs synthétisés selon la méthode C (Ni@Sn et Ni@Sn-C40). Cette efficacité faradique est légèrement supérieure à celle du CO pour les densités de courant élevées (figure 76-B et C). Les catalyseurs synthétisés selon les méthodes A et B (NiSn-C40, PNiSn-C40 et Ni₄Sn₆-C40) favorisent la production du CO. En effet, pour la synthèse du Ni@Sn et Ni@Sn-C40, le pourcentage atomique de Sn est plus élevé que le pourcentage atomique de Ni (la composition nominale étant Ni₄₆Sn₅₄) et l'étain est majoritairement exposé car lors de la synthèse, la solution de SnCl₂ a été ajoutée à la fin, ce qui a permis la formation du Sn métallique sous forme de coquille sur les particules métalliques de Ni déjà présentes en solution. En outre, l'étain est un métal qui, lorsqu'il est utilisé en tant que catalyseur pour la CO₂RR, favorise la production de l'acide formique. Ainsi, l'exposition du Sn dans les cœur-coquille ferait la tendance de former plus de HCOOH. L'obtention d'une quantité légèrement plus élevée de HCOOH avec le catalyseur Ni@Sn-C40 qu'avec Ni@Sn est probablement lié à la taille des particules des deux catalyseurs. Pour le Ni@Sn, plusieurs morphologies sont observées (cœur-coquille, bâtonnets et agglomérats). La taille des particules cœur-coquille est évaluée à 145,3 nm, tandis que pour le catalyseur Ni@Sn-C40 la taille des particules était de 27 nm et les particules sont bien dispersées sur le support carboné. Les efficacités

faradiques de H₂ formé sur Ni@Sn-C40 sont les plus faibles parmi les autres catalyseurs du fait que ce catalyseur contient moins de Ni qui favorise la réduction de l'eau en H₂ et le nickel n'est pas exposé comme l'étain.

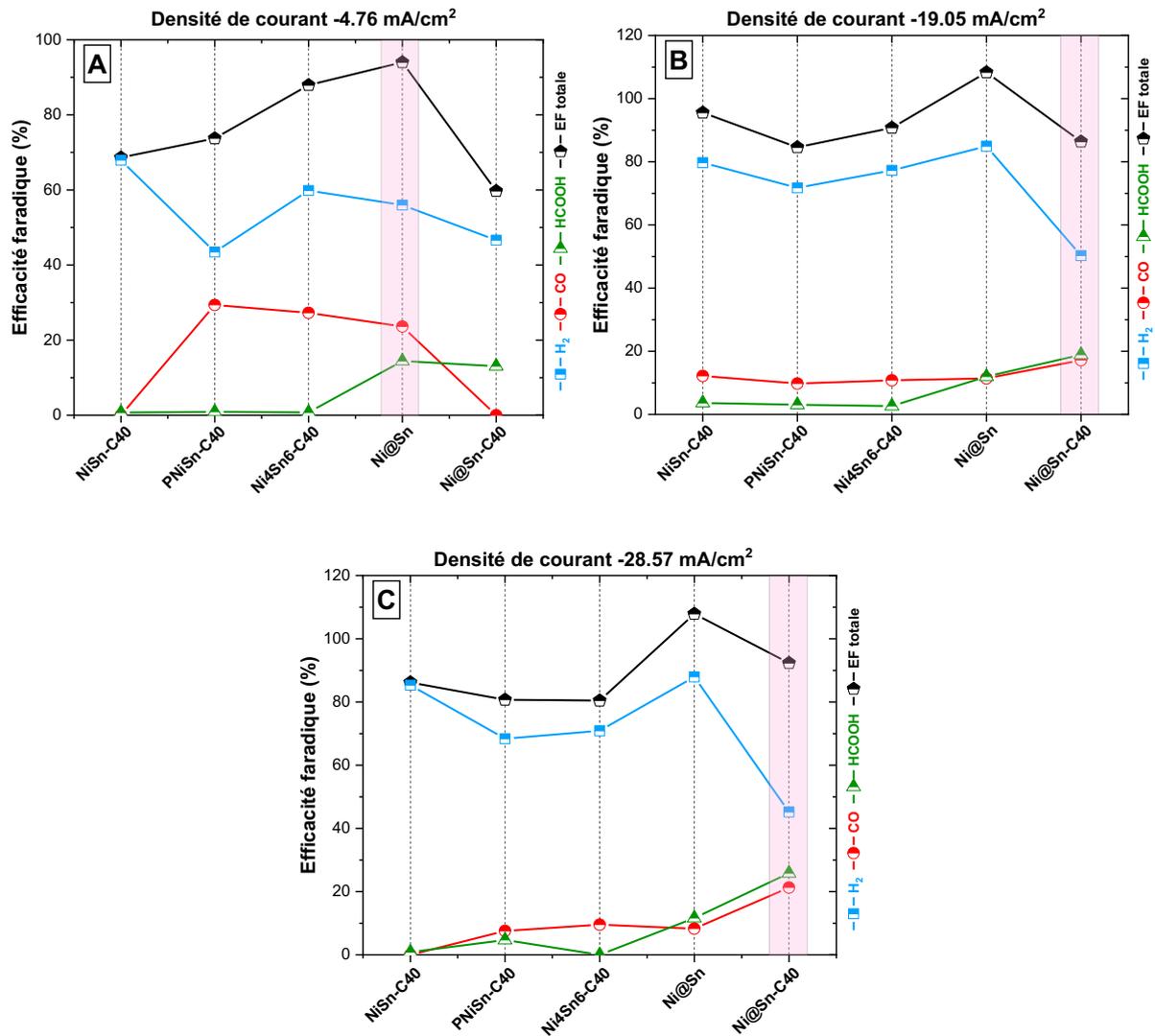


Figure 76 : Efficacités faradiques des différents catalyseurs bimétalliques à différentes densités de courant : -4,76 mA.cm⁻² (A), -19,05 mA.cm⁻² (B) et -28,57 mA.cm⁻² (C).

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, une série de catalyseurs bimétalliques Ni-Sn ont été synthétisés selon trois méthodes différentes basées sur le principe de la synthèse polyol. Dans la première méthode, nous avons utilisé NaBH_4 comme agent réducteur des ions métalliques et la polyvinylpyrrolidone PVP comme agent encapsulant afin d'obtenir des nanoparticules de petites tailles. Pour la deuxième et la troisième méthodes de synthèse, l'éthylène glycol est utilisé comme agent réducteur et le citrate de sodium a été employé en tant qu'agent tensioactif. Pour la troisième méthode de synthèse, l'ajout de l'étain a été effectué à la fin de la synthèse pour obtenir des particules cœur-coquille avec Ni comme cœur et Sn en coquille. Les catalyseurs ont été supportés sur du carbone Vulcan.

Ces catalyseurs ont été caractérisés physico-chimiquement par ATG-ATD, microscopie électronique, EDX, ICP-OES et DRX. Ainsi, selon la méthode de synthèse, chaque catalyseur présentait une morphologie et une taille de particules moyennes bien définies. Le catalyseur NiSn-C40 possède la taille des particules la plus petite (8,5 nm) du fait de l'utilisation de la PVP dans la synthèse de ce catalyseur. Des agglomérats de particules sont observés pour tous les catalyseurs bimétalliques. En DRX, plusieurs phases cristallines ont été attribuables à chacun des catalyseurs comme Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn et les oxydes métalliques d'étain et de nickel. Des tailles moyennes de cristallites de 2,2 ; 34,6 ; 5,4 ; 37,1 et 38,2 nm ont été mesurées pour les catalyseurs NiSn-C40, PNiSn-C40, Ni₄Sn₆-C40, Ni@Sn et Ni@Sn-C40 respectivement.

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique des différents catalyseurs a été réalisée en milieu NaHCO_3 0,5 M sous N_2 et sous CO_2 . Les voltammogrammes cycliques des catalyseurs Ni₄Sn₆-C40, Ni@Sn et Ni@Sn-C40 montrent des pics réversibles de l'oxydation et de la réduction du Sn / SnO_x . L'observation de ces pics sur ces catalyseurs uniquement peut être attribuable au fait que pour ces catalyseurs la quantité de Sn est plus élevée que celle de Ni. À des potentiels cathodiques élevés, la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) est en compétition avec la réduction électrochimique du dioxyde de carbone en solution aqueuse.

Des expériences d'électrolyse du CO₂ par chronopotentiométrie dans une cellule type filtre-presse à flux continu ont été effectuées en utilisant les catalyseurs bimétalliques déposés sur du papier carbone comme cathode. Les produits formés ont été quantifiés par chromatographie gaz, par HPLC et par RMN ¹H. Les catalyseurs Ni@Sn et Ni@Sn-C40 synthétisés selon la méthode C ont montré les meilleurs résultats en termes d'efficacité faradique pour la production de l'acide formique. Ainsi une efficacité faradique maximale de 31 % à -1,12 V vs ERH est obtenue pour le catalyseur Ni@Sn-C40. Pour les autres catalyseurs (NiSn-C40, PNiSn-C40 et Ni₄Sn₆-C40), le CO est produit avec des efficacités faradiques supérieures à celles de l'acide formique. Le point commun entre ces trois catalyseurs est que le Ni est présent en quantité plus importante que le Sn et le nickel favorise la réduction du CO₂ en CO. Les résultats obtenus soulignent l'intérêt d'exposer les sites actifs de l'étain pour améliorer l'électroréduction du CO₂ et la formation du HCOOH. On peut conclure que la méthode de synthèse par polyol favorise la production du CO alors que la méthode de synthèse des particules cœur-coquille privilégie la formation de l'acide formique.

CHAPITRE V

CATALYSEUR MOLECULAIRE

Coqpy

I. Etat de l'art

Outre les électrodes métalliques, les complexes de métaux de transition ont également été étudiés pour la réduction électrochimique du CO₂. Dans ce chapitre nous nous concentrerons sur les complexes moléculaires à base de cobalt et plus précisément, sur le complexe cobalt (II) quaterpyridine que l'on dénommera Coqpy.

Les catalyseurs moléculaires sont principalement actifs dans des solvants aprotiques, les produits de réaction de réduction du CO₂ étant majoritairement le monoxyde de carbone CO et rarement l'acide formique HCOOH. Les catalyseurs fonctionnant dans des conditions aqueuses restent rares, notamment en raison de la faible concentration de CO₂ dans l'eau et de la réaction compétitive de dégagement de H₂. Par rapport aux métaux de transition voisins Fe et Ni, il n'y a que quelques exemples connus où les complexes de Co constituent des catalyseurs homogènes efficaces pour l'électroréduction du CO₂ comme les complexes de phthalocyanine de cobalt adsorbés sur des nanotubes de carbone à parois multiples²⁹⁹ ou enrobés sur des électrodes de carbone³⁰⁰, ainsi que des complexes de cobalt terpyridines greffées sur du carbone vitreux^{159, 301}.

Les complexes de Co avec des ligands macrocycliques à 4 atomes d'azote s'avèrent intéressants pour la réduction du CO₂. Bien que ces complexes favorisent souvent la réduction de H⁺ par rapport à la réduction du CO₂, leur sélectivité peut être orientée vers la conversion du CO₂ comme cela a été démontré par Lacy *et al.*³⁰². Dans leur étude sur le complexe macrocyclique [Co^{III}N₄H(Br)₂]Br, les auteurs ont constaté que dans l'acétonitrile humide saturé avec du CO₂, le CO peut être produit à -2,0 V vs Ag/AgNO₃ avec une efficacité faradique de 45 % et 30 % de H₂.

Les complexes de phthalocyanine de cobalt (CoPc) sont des catalyseurs intéressants pour la réduction du CO₂, ils montrent une excellente activité pour la production de CO¹⁵⁵. Le CO est produit à de faibles potentiels de -1,0 V vs ECS lorsque le complexe est fixé sur des électrodes de carbone vitreux. Cependant, l'efficacité faradique du CO est de 20 % seulement³⁰³. Des résultats similaires ont été observés en utilisant des complexes CoPc piégés dans une membrane de polyvinylpyridine attachée à une électrode en graphite. Un rapport CO/H₂ de

6,0 est obtenu à un potentiel appliqué de -1,20 V vs Ag/AgCl. La sélectivité dépend fortement de la concentration du complexe CoPc au sein de la membrane³⁰⁴. Des électrodes à diffusion de gaz avec des complexes CoPc comme catalyseurs ont permis de produire du CO à 99 % à -1,50 V vs ESH en présence de CO₂³⁰⁵. De l'acide formique avec une efficacité de 72 % à -0,8 V vs Ag/AgCl est formé par réduction du CO₂ en utilisant le complexe CoPc supporté sur du polypyrrole (CoPc/PPy) comme catalyseur. Cela pourrait être dû à l'amélioration de l'adsorption de l'hydrogène sur les électrodes CoPc/PPy³⁰⁶. Le Co-tétra-aminophthalocyanine (Co-TaPc) peut réduire sélectivement le CO₂ en acide formique en solution aqueuse à un potentiel de -1,0 V vs Ag/AgCl³⁰⁷.

Kornienko *et al.* ont utilisé les metal-organic framework (MOF) en tant que matériaux qui fonctionnent comme des catalyseurs pour la réduction efficace et sélective du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone dans les électrolytes aqueux. Un MOF de cobalt-porphyrine, Al₂(OH)₂TCP-PP-Co (avec TCP-PP-H₂ = 4,4',4'',4'''-(porphyrine-5,10,15,20-tetra-yl) tétrabenzate) a révélé une sélectivité pour la production de CO supérieure à 76 %. Des mesures spectroélectrochimiques *in situ* ont fourni des informations sur l'état d'oxydation du cobalt au cours de la réaction et ont montré que la majorité des centres catalytiques de ce MOF sont accessibles pour la réduction et le Co^{II} est réduit en Co^I pendant la catalyse¹⁷⁰. Talukdar *et al.* ont synthétisé un ligand de type NNP, la 8-(diphénylphosphanyl)-2-(pyridin-2'-yl)quinolone et les complexes Co, Fe, Ni et Zn correspondants. Le complexe de cobalt (II) a montré une sélectivité vis-à-vis du CO avec une efficacité faradique de 23 % dans du N,N-diméthylformamide saturé en CO₂ et contenant 5 % d'eau³⁰⁸.

Le complexe macrocyclique aminopyridine de cobalt a été décrit comme étant très sélectif pour la réduction du CO₂ avec une efficacité faradique de 98 % pour la production du CO à un potentiel de -2,46 V vs Fc⁺/Fc⁰^{309, 310}. Chapovetsky *et al.* ont proposé que ce catalyseur subit une réduction métallique à deux électrons, le cobalt métallique Co⁰ étant l'espèce catalytiquement active.

Récemment, Wang *et al.* ont rapporté qu'un complexe de phthalocyanine de cobalt portant un groupe triméthylammonium chargé positivement et trois groupes tert-butyle attachés au macrocycle de la phthalocyanine, est capable de réduire le CO₂ en CO dans l'eau avec une efficacité élevée sur une large gamme de pH allant de 4 à 14³¹¹. Des électrolyses

ont été réalisées dans une cellule électrochimique à flux continu fonctionnant dans des conditions basiques (KOH 1 M). Du CO est produit avec une sélectivité d'environ 95 % à -0,92 V vs ERH et une bonne stabilité avec une densité de courant maximale de 165 mA.cm⁻².

- **Le complexe cobalt (II) quaterpyridine**

Le complexe cobalt (II) du ligand tétradenté 2,2':6',2'':6'',2''':6''',2''''-quaterpyridine, ou plus simplement cobalt (II) quaterpyridine dénommé par Coqpy et représenté sur la figure 77, s'avère être un catalyseur actif pour la réduction électrochimique du CO₂ en CO avec un rendement élevé et une bonne sélectivité dans un solvant aprotique ^{161, 182, 312}.

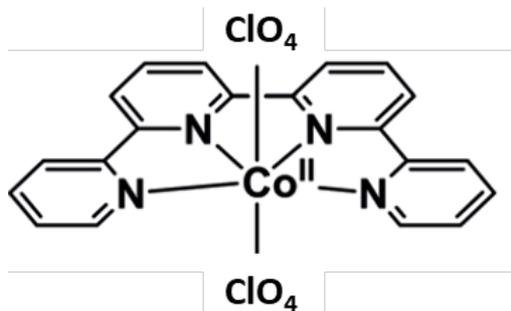


Figure 77 : Structure du complexe moléculaire cobalt (II) quaterpyridine [Co(qpy)]ClO₄ ¹⁸².

Le mécanisme de réduction du CO₂ en CO sur le catalyseur CoQpy est présenté sur la figure 78. D'abord une réduction du Co^{II} en Co^I est effectuée, c'est ce complexe de cobalt au degré d'oxydation +1 qui active la réduction électrochimique du CO₂ en CO. Selon Cometto *et al.* deux voies catalytiques ont été identifiées pour la réduction du CO₂ sur le Coqpy ^{312, 313}. Ces voies dépendent du potentiel appliqué et de la concentration du phénol présent dans l'électrolyte. Ainsi, dans une solution d'acétonitrile et en présence de phénol 3 M comme source de protons, les expériences d'électrolyse à potentiel contrôlé donnent une efficacité faradique élevée de 90 % pour le CO à une surtension très faible de 140 mV. Le Coqpy réduit à un électron se lie d'abord au phénol, puis les espèces réduites à deux électrons se lient au

CO₂. Lors de la protonation réductrice, la conversion du CO₂ en CO se produit. Ce processus est plus rapide et permet d'avoir une sélectivité élevée à faible surtension. Cependant, à une concentration en phénol inférieure à 1 M, la réduction se fait selon une autre voie catalytique (figure 78). Suite à la réduction du complexe de cobalt, l'anion formé se lie à la molécule de CO₂ qui est réduit en CO.

Le complexe Coqpy supporté sur des nanotubes de carbone multi-feuillets permet la conversion du CO₂ en CO dans de l'eau à pH = 7,3 et avec une sélectivité catalytique de 100 % et une efficacité faradique de 100 % pour une gamme de potentiel entre -0,35 et -0,58 V vs ERH¹⁸². Cette sélectivité exceptionnelle est due à la capacité du catalyseur à être réduit avec 2 électrons puis à se lier au CO₂ à des potentiels négatifs. Ces performances catalytiques sont similaires à celles des catalyseurs à base de métaux nobles.

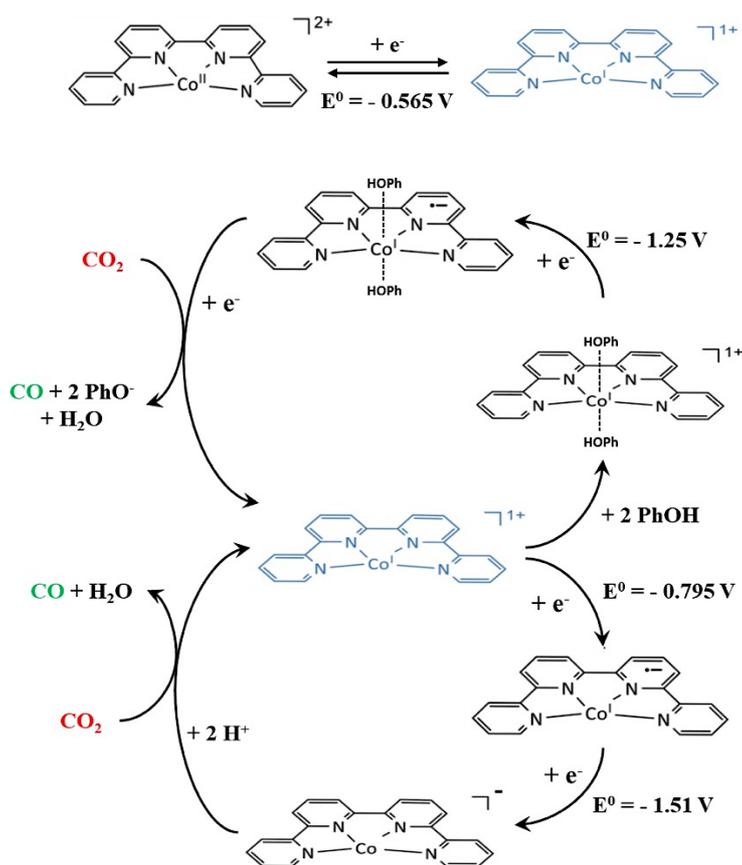


Figure 78 : Schéma du mécanisme de réduction du CO₂ en CO sur le Coqpy^{312, 313}.

D'après ces derniers résultats publiés par nos partenaires au Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire (LEM) à l'université de Paris Diderot, il semble que l'association du complexe moléculaire Coqpy avec des supports carbonés permet d'obtenir une sélectivité et une efficacité remarquables pour le CO dans un milieu aqueux. Dans ce chapitre, nous caractériserons électrochimiquement le complexe Coqpy supporté sur différents matériaux carbonés, le carbone Vulcan XC-72R, l'oxyde de graphène GO, l'oxyde de graphène réduit RGO, le RGO dopé azote (NRGO) et le RGO dopé azote et soufre (NSRGO). Une première étude de voltammétrie cyclique sera développée afin de comprendre la nature de l'interaction entre le complexe moléculaire et le support. Ensuite des expériences de voltammétrie linéaire couplée à la spectroscopie FTIR *in situ* seront réalisées afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel de la réduction du CO₂. En dernière partie, nous montrerons les résultats des expériences d'électrolyse réalisées sur le montage de l'électrolyseur sous flux en utilisant des GDE pulvérisées avec le catalyseur moléculaire Coqpy supporté.

II. Étude par voltammétrie cyclique

1. Préparation des encres catalytiques

Le complexe moléculaire de cobalt (II) quaterpyridine [Co^{II}(qpy)(ClO₄)₂].2H₂O est fourni par nos partenaires au Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire (LEM) à l'université de Paris Diderot. Il a été synthétisé par les collaborateurs à l'université de technologie de Dongguan et l'université de Hong Kong en Chine ³¹⁴.

Des encres catalytiques ont été préparées selon la procédure suivante : d'abord dans un pilulier, 1500 µL d'eau milli-Q, 500 µL d'isopropanol et 170 µL d'une suspension de Nafion® à 5 wt. % dans des alcools aliphatiques ont été ajoutés à une masse de 10 mg du support carboné. Le mélange est homogénéisé aux ultrasons pendant 30 minutes. Dans un second pilulier, une masse de 1 mg du catalyseur moléculaire CoQpy a été dispersée dans 330 µL d'isopropanol par ultrasons pendant 30 minutes. Enfin, les deux solutions ont été mélangées

sous agitation magnétique pendant une nuit avant utilisation. Les encres catalytiques ainsi préparées sont conservées sous agitation pendant plusieurs mois. Le tableau 11 regroupe les compositions des encres catalytiques préparées. Des encres catalytiques composées uniquement du support carboné ont aussi été préparées selon la même procédure sans l'ajout de la suspension contenant le catalyseur Coqpy afin d'étudier le comportement de ces supports par voltammétrie cyclique.

	<i>Coqpy-Vulcan</i>	<i>Coqpy-GO</i>	<i>Coqpy-RGO</i>	<i>Coqpy-NRGO</i>	<i>Coqpy-NSRGO</i>
Masse support (mg)	10,2	10,3	10,0	10,4	10,6
Eau Milli-Q (μL)	1500	1500	1500	1500	1500
Isopropanol (μL)	500	500	500	500	500
Nafion® (μL)	170	170	170	170	170
Masse Coqpy (mg)	1,3	1,2	1,3	1,4	1,1
Isopropanol (μL)	330	330	330	330	330
Charge massique nominale (μg_{Coqpy}/cm²)	26,53	24,49	26,53	65,31	57,14

Tableau 11 : Compositions des encres catalytiques et charge massique nominale du catalyseur Coqpy supporté sur différents matériaux carbonés.

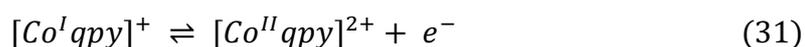
2. Voltammétrie Cyclique du Coqpy

L'activité electrocatalytique du complexe moléculaire supporté a été testée dans un milieu aqueux par voltammétrie cyclique à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s⁻¹ et dans une gamme de potentiel de 0 à -1,35 V vs ECS. Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes décrite dans le chapitre 2 avec une électrode de travail qui est un disque de carbone vitreux (0,196 cm²) sur lequel un volume spécifique de l'encre catalytique correspondante a été déposé puis séché sous N₂. Les charges massiques nominales pour chaque catalyseur sont indiquées dans le tableau 11. Une plaque de carbone vitreux a été utilisée comme contre électrode et une électrode au calomel saturé, comme référence. L'électrolyte est une solution d'hydrogencarbonate de sodium

d'une concentration de 0,5 mol.L⁻¹ dégazée avec du N₂ (pH = 8,88) et puis saturée en CO₂ (pH = 7,37). Les valeurs du potentiel ont été converties par rapport à l'ERH.

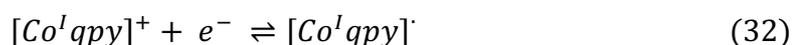
Les voltammogrammes cycliques des différents électrocatalyseurs sont représentés sur la figure 79. Des mesures de voltammétrie cyclique ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales sur les supports carbonés et sont aussi représentées sur la figure 79. Pour les voltammogrammes des supports carbonés, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est observé sous N₂ ni sous CO₂. Le NRGO semble être plus résistif que les autres supports.

Les voltammogrammes cycliques sous N₂ du Coqpy-Vulcan (figure 79-A), Coqpy-GO (figure 79-B), Coqpy-RGO (figure 79-C) et Coqpy-NSRGO (figure 79-E) montrent un pic réversible correspondant à l'oxydation et la réduction du cobalt selon la réaction ¹⁸²:



Les potentiels des pics d'oxydation et de réduction des catalyseurs Coqpy-Vulcan, Coqpy-GO, Coqpy-RGO et Coqpy-NSRGO sont respectivement (0,075 / -0,005), (0,065 / -0,098), (0,015 / -0,025) et (0,075 / -0,005) V vs ERH.

Une vague de réduction irréversible est observable également sous N₂ pour les quatre électrocatalyseurs vers -0,385 ; -0,365 ; -0,405 et -0,345 V vs ERH respectivement pour Coqpy-Vulcan, Coqpy-GO, Coqpy-RGO et Coqpy-NSRGO. Wang *et al.* et Cometto *et al.* attribuent cette vague à la réduction du ligand selon la réaction suivante ^{182, 312} :



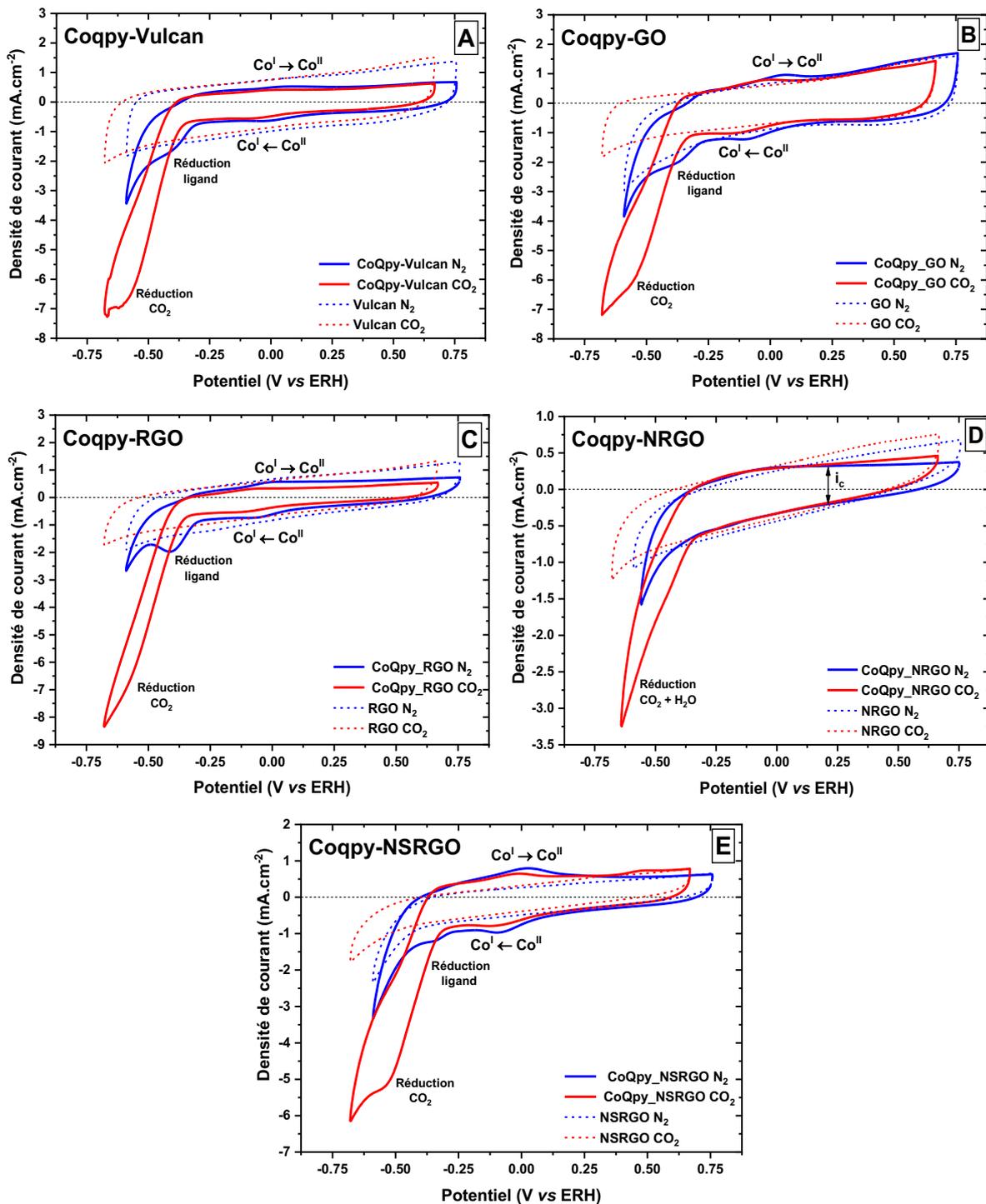
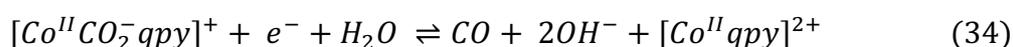
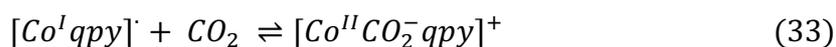


Figure 79 : Voltammogrammes cycliques du Coqpy supporté sur différents matériaux carbonés (en trait continu, Coqpy-Vulcan : A, Coqpy-GO : B, Coqpy-RGO : C, Coqpy-NRGO : D et Coqpy-NSRGO : E) et voltammogrammes cycliques des supports carbonés (en pointillés) dans une solution $NaHCO_3$ 0,5 M saturée en N_2 (bleu, pH = 8,88) et CO_2 (rouge, pH = 7,37) et à $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Après saturation de la solution électrolytique avec du CO₂, on remarque un léger décalage des pics de réduction et d'oxydation du cobalt qui semble être dû à l'effet du support carboné. Une vague de réduction catalytique apparaît pour les différents électrocatalyseurs au-delà de -0,55 V vs ERH correspondant à la réduction du CO₂ et la formation du monoxyde de carbone. Ainsi, le Coqpy doublement réduit s'associe à la molécule de CO₂ pour former un produit d'addition, le [Co^{II}CO₂⁻qpy]⁺. Puis le CO est formé suite à la protonation et à une réduction supplémentaire de l'adduit comme montré par les équations suivantes :



Le catalyseur Coqpy-NRGO n'a montré aucun pic de réduction ou d'oxydation pour le Coqpy (figure 79-D). Sous CO₂, un pic vers -0,334 V vs ERH est observé et peut être attribué à la réduction du CO₂ et de l'eau. Le Coqpy peut être masqué par le support carboné NRGO sur ce catalyseur.

Les valeurs du potentiel de début de réduction du CO₂ ainsi que le potentiel du pic de réduction du CO₂ et le courant capacitif des différents catalyseurs sont regroupés dans le tableau 12. Le catalyseur Coqpy-NSRGO présente le potentiel de début de la réaction de réduction du CO₂ le plus faible (-0,284 V vs ERH), ce qui montre que ce catalyseur est plus favorable énergétiquement pour la CO₂RR qui débute avant les autres catalyseurs. Les valeurs du rapport entre l'intensité du courant du pic de réduction sous CO₂ (i_{CO₂}) et le courant du pic sous N₂ (i_{N₂}) sont reportés dans le tableau 12. La figure 80 représente le rapport I_{CO₂} / I_{N₂} en fonction du potentiel du pic de réduction Co^{II} / Co^I sous N₂ pour les différents catalyseurs. On remarque que le Coqpy-Vulcan et le Coqpy-NSRGO ont le même potentiel de réduction du Co^{II} / Co^I mais le dernier possède la valeur la plus élevée (8,89) du rapport des intensités, ce qui prouve encore une fois que la réduction du CO₂ est plus favorisée sur ce catalyseur et une interaction existe entre le Coqpy et le support carboné NSRGO qui peut être due à la présence du soufre ou bien du soufre et de l'azote ensemble. De même, les catalyseurs Coqpy-Vulcan, Coqpy-GO et Coqpy-RGO possèdent presque la même valeur du rapport I_{CO₂}/I_{N₂} mais une valeur du potentiel du couple Co^{II}/Co^I différentes. Ainsi le potentiel du couple Co^{II}/Co^I du Coqpy-Vulcan est de -0,005 V vs ERH alors que celui du Coqpy-GO est de -0,098 V vs ERH. Cela

pourrait être lié à des interactions entre le support et la molécule de Coqpy. La réaction de réduction du CO₂ sur le Coqpy-Vulcan démarre plutôt que sur le Coqpy-RGO et Coqpy-GO.

	<i>Coqpy-Vulcan</i>	<i>Coqpy-GO</i>	<i>Coqpy-RGO</i>	<i>Coqpy-NRGO</i>	<i>Coqpy-NSRGO</i>
Onset potential (V vs ERH)	-0,334	-0,314	-0,344	-0,334	-0,284
Courant capacitif (mA)	0,142	0,266	0,117	0,103	0,169
E_{pic} réduction (V vs ERH)	-0,474	-0,454	-0,494	-	-0,434
$\frac{i_{CO_2}}{i_{N_2}}$	3,72	3,62	3,44	-	8,89
Charge (x 10⁻⁶ C)	6,49	10,8	8,32	-	12,4
Charge massique CoQpy (µg_{CoQpy}/cm²)	0,127	0,210	0,163	-	0,242
Charge massique Co (µg_{Co}/cm²)	0,0202	0,0336	0,0259	-	0,0387

Tableau 12 : Données électrochimiques relatives à chaque catalyseur et obtenues par la voltammétrie cyclique.

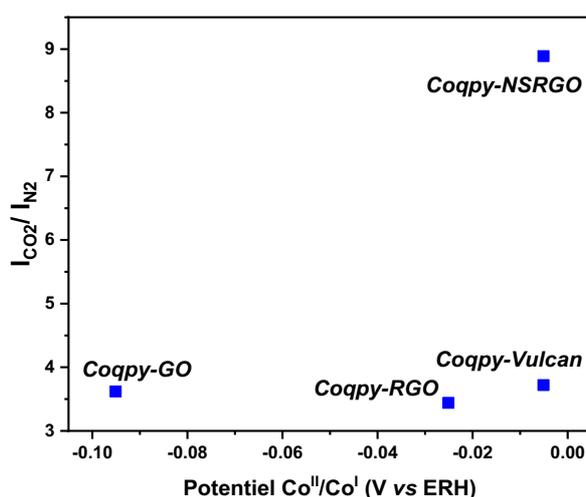


Figure 80 : i_{CO_2} / i_{N_2} en fonction du potentiel du pic de réduction Co^{II} / Co^I sous N₂ pour les différents catalyseurs.

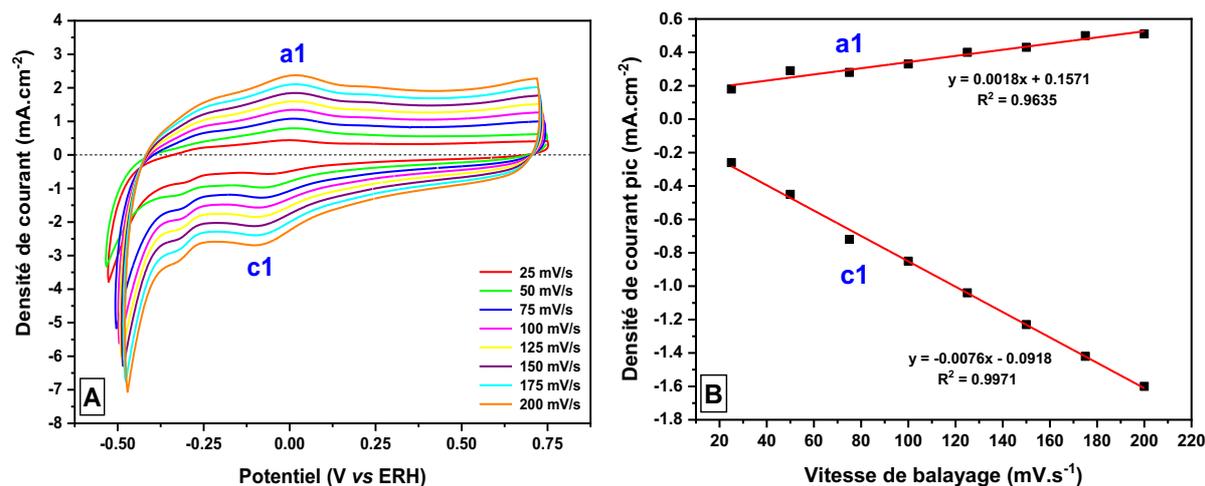


Figure 81 : Voltammogrammes cycliques de Coqpy-NSRGO déposés sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de NaHCO₃ 0,5 M saturée en N₂ à différentes vitesses de balayage (A). Variation de la densité de courant des pics d'oxydation (a1) et de réduction (c1) du couple Co^{II} / Co^I en fonction de la vitesse de balayage (B).

La figure 81-A montre des voltammogrammes cycliques du Coqpy-NSRGO dans une solution de NaHCO₃ (0,5 M) sous atmosphère N₂ à différentes vitesses de variation linéaire de potentiel (25 à 200 mV.s⁻¹). On constate que les densités de courant relatives à ces deux pics dépendent de la vitesse de balayage. Ce comportement est illustré sur la figure 81-B où les densités de courant au maximum des pics d'oxydation (a1) et de réduction (c1), sans tenir compte de la contribution du support, sont tracées en fonction de la vitesse de balayage. Une relation linéaire est établie, donc la densité de courant du pic Co^{II} / Co^I est proportionnelle à la vitesse de balayage. Le catalyseur est alors immobilisé à la surface de l'électrode.

Cela indique une activité électrochimique du couple redox de surface²¹². De ce fait, les quantités du catalyseur Coqpy et du cobalt électroactifs sur la surface de l'électrode pourront être déterminées par intégration du pic de réduction du Co^{II}/Co^I. Ainsi, la charge est obtenue et le nombre de mole de cobalt est calculé d'après $Q = n_e \times F$, avec F la constante de Faraday (96 485 C.mol⁻¹). Ensuite, la masse du cobalt électroactif ou du Coqpy est calculée en multipliant le nombre de mole par la masse molaire du cobalt ou du Coqpy. La charge massique électroactive est obtenue en divisant la charge par la surface de l'électrode (0,196 cm²). Sur la base des valeurs obtenues (voir tableau 12), la charge massique de Co électroactif dispersé sur les différents supports carbonés suit l'ordre suivant : Coqpy-NSRGO > Coqpy-GO

> Coqpy-RGO > Coqpy-Vulcan. Ces résultats montrent que les particules de cobalt dispersées sur la surface du support NSRGO peuvent fournir plus de sites actifs pour la réduction du CO₂.

D'après les résultats de cette étude, nous pouvons supposer que le catalyseur Coqpy-NSRGO présente une activité électrocatalytique significativement plus importante vis-à-vis de la réduction du CO₂ que les autres catalyseurs.

III. Étude par Spectroscopie Infrarouge de réflexion in situ

La spectroscopie FTIR *in situ* est une technique avancée et puissante pour identifier en temps réel les produits et les intermédiaires de la réaction, c'est-à-dire lors de leur adsorption ou de leur présence au voisinage de l'électrode de travail.

Des mesures de voltammétrie linéaire et de chronoampérométrie couplées à la spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* ont été réalisées pour comprendre le mécanisme réactionnel de la réaction de réduction du CO₂ sur le catalyseur moléculaire Coqpy supporté sur les matériaux carbonés.

Afin de vérifier les bandes d'absorption du CO₂ dans le milieu hydrogénocarbonate nous avons réalisé deux expériences dans le domaine spectral de travail (1000 – 4000 cm⁻¹). La première en barbotant d'abord la solution de NaHCO₃ 0,5 M avec du N₂ afin d'éliminer le dioxygène et le CO₂ dissous et provenant de l'air, puis le spectre est enregistré à la valeur de potentiel à circuit ouvert (figure 82-A). La deuxième consiste à saturer la solution de NaHCO₃ 0,5 M avec du CO₂ puis d'enregistrer le spectre toujours à circuit ouvert (figure 82-B). Sur le spectre de la figure 82-A, une seule bande observable à 1364 cm⁻¹ est caractéristique de l'ion hydrogénocarbonate HCO₃⁻ en solution (bande d'élongation symétrique de C=O)^{315, 316}. Sur la figure 82-B, en plus de la bande du HCO₃⁻ observable à 1364 cm⁻¹, une bande apparaît à 2343 cm⁻¹ correspondant à la bande d'élongation asymétrique C=O de la molécule de CO₂ dissoute dans la solution. Une autre bande à 1452 cm⁻¹ correspond à la formation d'ions carbonate CO₃²⁻, car il s'agit de la fréquence du mode d'élongation asymétrique de la liaison carbone-oxygène de cette espèce³¹⁵. L'intensité de ces bandes ne varient pas en augmentant le temps

de bullage de la solution d'électrolyte³¹⁶⁻³¹⁸. La bande large à 1648 cm⁻¹ correspond à la bande de déformation $\delta(\text{H-O-H})$ de l'eau dans ce domaine spectral³¹⁷.

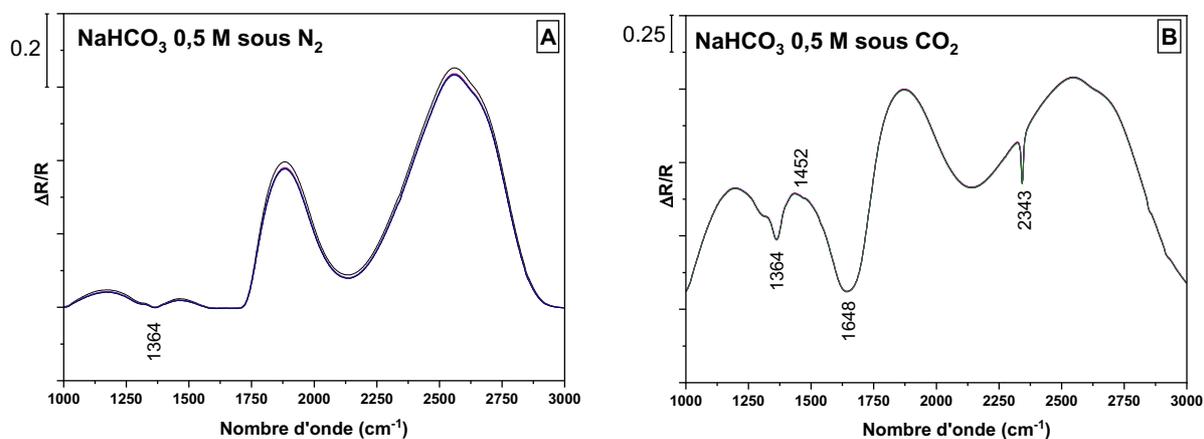


Figure 82 : Spectres infrarouge de réflexion de la solution NaHCO₃ 0,5 M sous N₂ (A) et sous CO₂ (B).

La technique SPAIRS (single potential alteration infrared reflectance spectroscopy) a été employée pour identifier les intermédiaires réactionnels et les produits formés à une valeur de potentiel donnée lors d'une lente variation linéaire de celui-ci pour les différents catalyseurs à base de Coqpy. Comme déjà mentionné dans le chapitre 2, les spectres sont enregistrés pour une gamme de potentiel comprise entre -0,4 et -1,35 V vs ECS tous les 50 mV à une vitesse de variation du potentiel de 1 mV.s⁻¹ et sur une plage de nombres d'onde comprise entre 1000 et 4000 cm⁻¹. Tous les potentiels ont été convertis par rapport à l'ERH avec pH = 7,3 qui est la valeur de la solution électrolytique NaHCO₃ 0,5 M après barbotage de CO₂. Les spectres SPAIR présentés sur la figure 83 sont obtenus par le calcul en prenant comme potentiel de référence -0,4 V vs ECS (0,27 V vs ERH), potentiel auquel aucun produit n'est présent, ce qui permet de suivre son évolution. De ce fait, une espèce consommée est représentée par une bande d'absorption positive et une espèce produite par une bande d'absorption négative. Des mesures ont été également effectuées pour l'encre catalytique ne contenant que le support carboné afin de comparer l'activité de ce dernier vis-à-vis de la réduction du CO₂.

La figure 83 montre les spectres SPAIR de la réduction du CO₂ en milieu NaHCO₃ 0,5 M sur le carbone Vulcan (figure 83-A) et le catalyseur Coqpy-Vulcan (figure 83-B et C) en

variant le potentiel linéairement de 0,27 à -0,68 V vs ERH à une vitesse de variation du potentiel de 1 mV.s⁻¹. Sur le spectre du Vulcan on observe la consommation du CO₂ avec une bande d'élongation à 2345 cm⁻¹ et la consommation du HCO₃⁻ (bandes à 1630 et 1364 cm⁻¹)³¹⁶ et la formation du CO₃²⁻ avec une bande à 1400 cm⁻¹. Sur le spectre du Coqpy-Vulcan, les différentes bandes relatives à la présence du carbonate (1400 cm⁻¹), à la consommation de l'hydrogénocarbonate (1600 cm⁻¹) et la bande relative à la vibration d'élongation asymétrique du CO₂ dissous (2343 cm⁻¹) qui augmente d'intensité en fonction du potentiel, sont présentes. Une faible bande vers 2023 cm⁻¹ est observable sur ce spectre (figures 83-B et C) et est attribuable à la présence du monoxyde de carbone (CO) adsorbé³¹⁷. Un agrandissement de l'échelle est représenté sur la figure 83-C. Sur la figure 83-B, nous avons remarqué que le CO₂ est consommé. Cette consommation du CO₂ manifestée par la bande à 2343 cm⁻¹ est accompagnée par une formation de carbonate (bande à 1400 cm⁻¹). Cela s'explique par le caractère amphotère de l'ion hydrogénocarbonate. Ainsi en milieu aqueux, le CO₂, l'acide carbonique, l'ion hydrogénocarbonate et l'ion carbonate sont en équilibre. Ce phénomène est observé pour tous les catalyseurs Coqpy.



La réduction du CO₂ sur le Coqpy-Vulcan commence à un potentiel de -0,33 V vs ERH (figure 83-B) ce qui confirme le potentiel de début de réaction de réduction obtenue par voltammétrie cyclique (-0,334 V vs ERH). La figure 83-D représente la réduction du CO₂ sur le Coqpy-Vulcan en couplant la spectroscopie à la chronoampérométrie. Ainsi, l'acquisition du spectre est réalisée au cours du temps en imposant un potentiel de -0,48 V vs ERH à l'électrode de travail. Le choix de ce potentiel est déterminé en voltammétrie cyclique (potentiel du pic de réduction). Par cette méthode d'analyse nous pouvons suivre l'évolution du CO et du CO₂ au cours du temps. Malheureusement, le CO n'est pas détecté et observé par cette méthode. Mais deux bandes apparaissent à 2845 et 2918 cm⁻¹ correspondant respectivement aux élongations symétrique et asymétrique des C-H du ligand quaterpyridine.

De plus, un équilibre est remarqué entre les bandes de l'hydrogencarbonate et le carbonate. En comparant le spectre A et le spectre D, la bande de l'hydrogencarbonate à 1364 cm^{-1} est observable sur les deux spectres. En outre, une bande présente à 1400 cm^{-1} sur le spectre D correspond à la formation du carbonate.

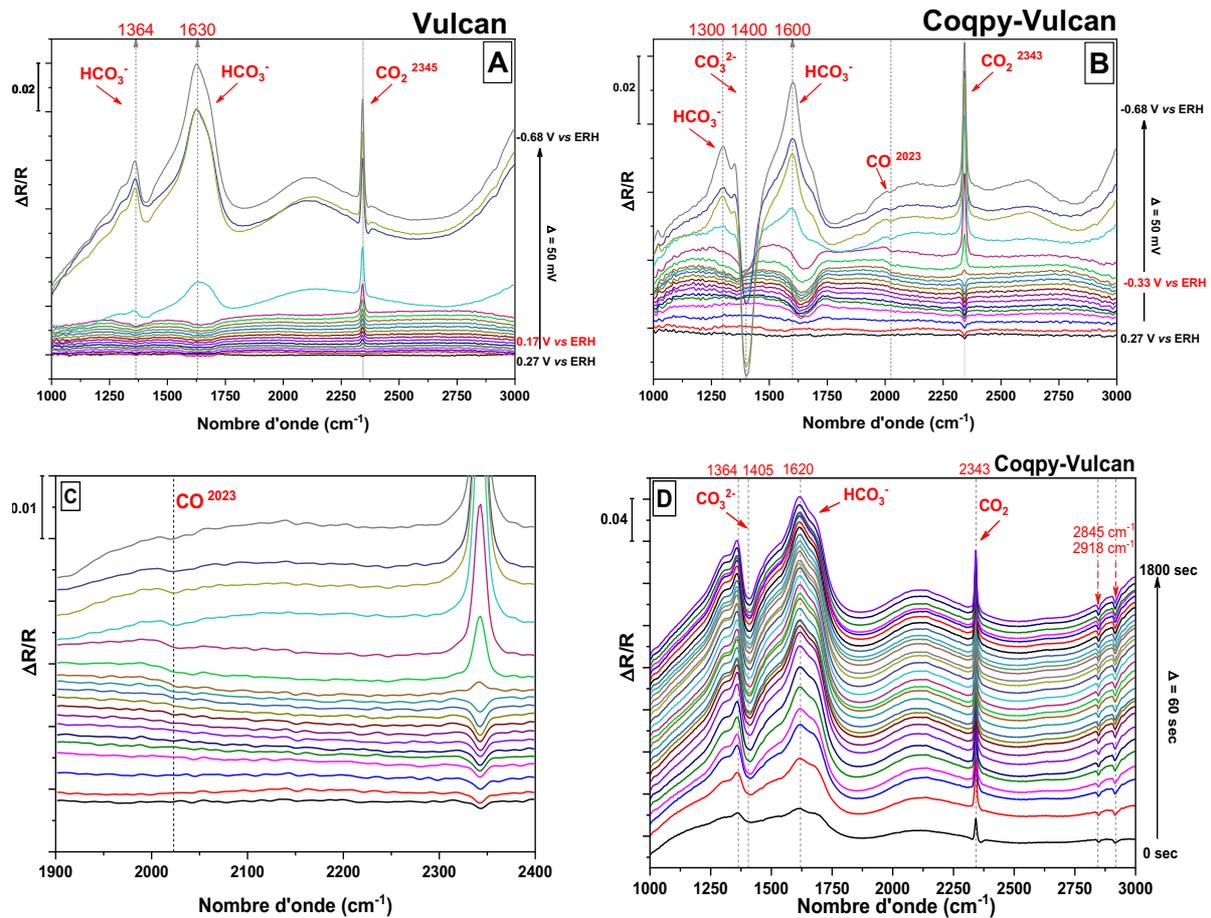


Figure 83 : Spectres SPAIR de la réduction du CO_2 en milieu NaHCO_3 0,5 M sur Vulcan (A) et Coqpy-Vulcan (B, C et D) avec voltampérométrie à variation linéaire de potentiel de 0,27 à -0,68 V vs ERH (A, B et C : agrandissement d'échelle) et avec chronoampérométrie à -0,48 V vs ERH (D).

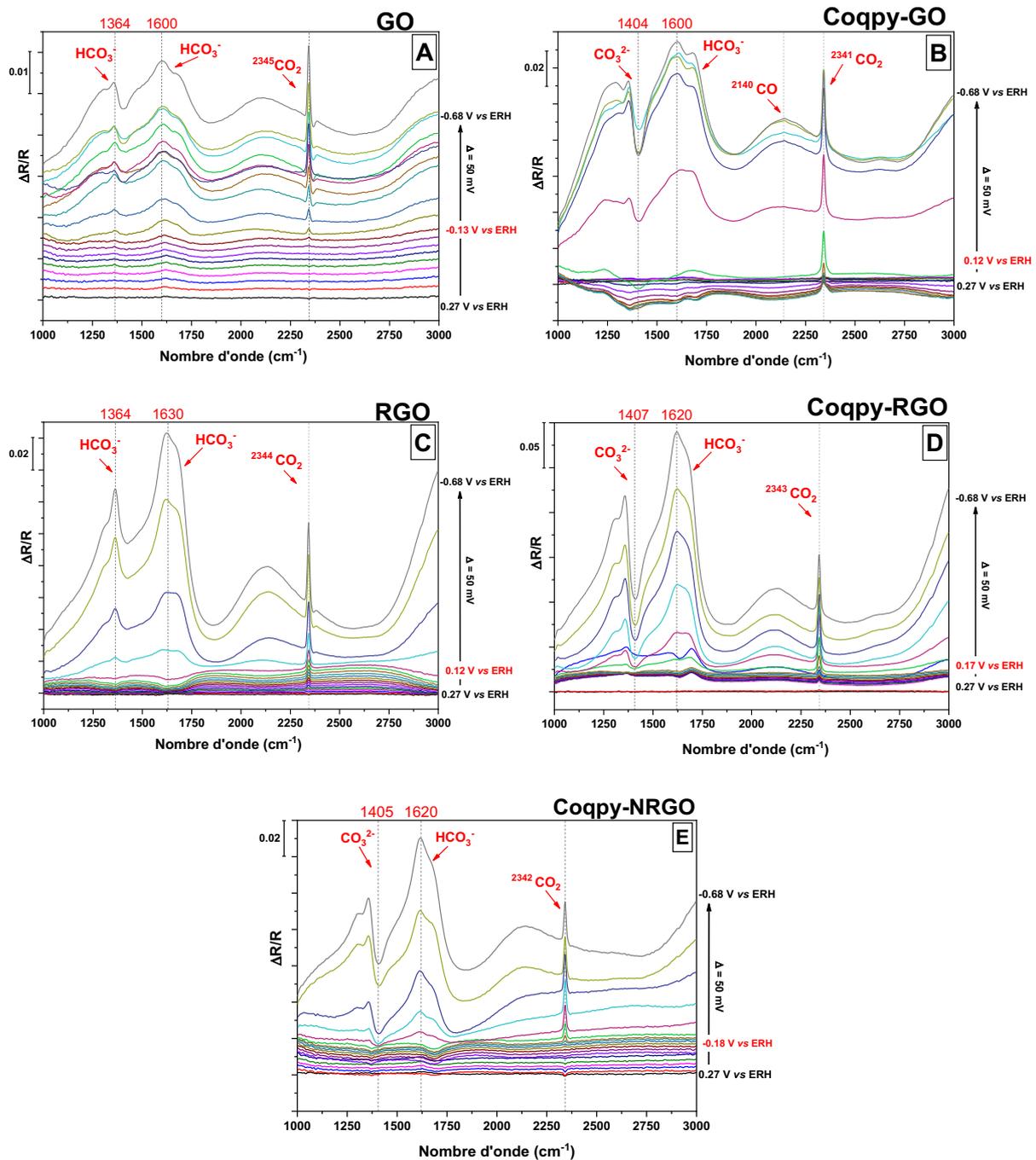


Figure 84 : Spectres SPAIR de la réduction du CO_2 en milieu NaHCO_3 0,5 M sur GO (A), Coqpy-GO (B), RGO (C), Coqpy-RGO (D) et Coqpy-NRGO (E) avec voltampérométrie à variation linéaire de potentiel de 0,27 à -0,68 V vs ERH.

La figure 84 représente les spectres SPAIR des catalyseurs Coqpy-GO (figure 84-B), Coqpy-RGO (figure 84-D) et Coqpy-NRGO (figure 84-E) avec voltampérométrie à variation linéaire de potentiel de 0,27 à -0,68 V vs ERH. Les mêmes bandes principales observées sur le catalyseur Coqpy-Vulcan ont été identifiées sur ces catalyseurs. Ainsi, la bande caractéristique

du CO_2 vers 2342 cm^{-1} , les bandes de l'ion HCO_3^- vers 1360 et 1600 cm^{-1} et la bande du CO_3^{2-} vers 1400 cm^{-1} sont observées sur tous les catalyseurs. La bande caractéristique du CO dissous correspondant à l'élongation de la triple liaison carbone-oxygène est observée à 2140 cm^{-1} pour le catalyseur Coqpy-GO (figure 84-B) uniquement. Elle est absente pour le Coqpy-RGO et le Coqpy-NRGO. Les spectres des supports carbonés présentent tous les bandes de CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} . Le potentiel de début de réduction du CO_2 est de $0,12$; $0,17$ et $-0,18 \text{ V}$ vs ERH pour le Coqpy-GO, Coqpy-RGO et Coqpy-NRGO respectivement.

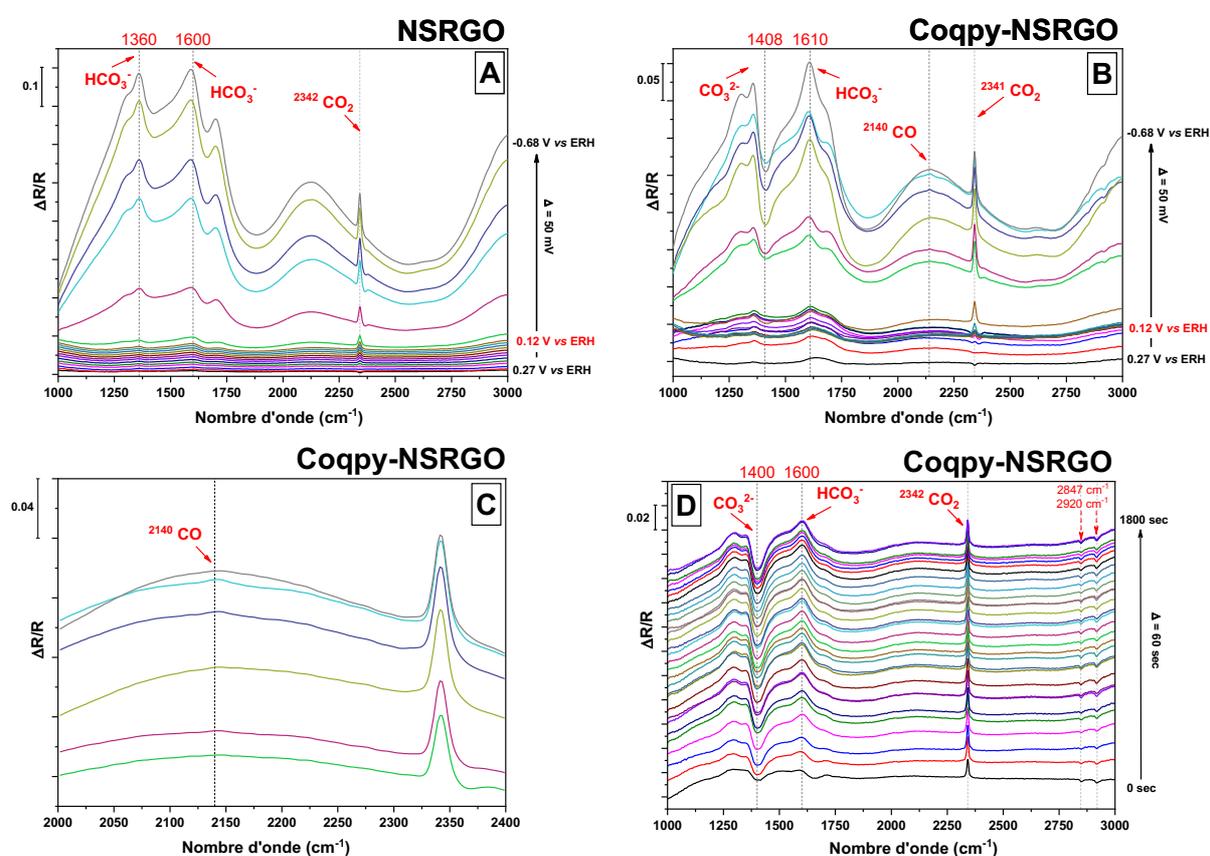


Figure 85 : Spectres SPAIR de la réduction du CO_2 en milieu NaHCO_3 0,5 M sur NSRGO (A) et Coqpy-NSRGO (B, C et D) avec voltampérométrie à variation linéaire de potentiel de $0,27$ à $-0,68 \text{ V}$ vs ERH (A, B et C : agrandissement d'échelle) et avec chronoampérométrie à $-0,48 \text{ V}$ vs ERH (D).

Le Coqpy-NSRGO présente une bande d'élongation du CO faiblement adsorbé à la surface de l'électrode à 2140 cm^{-1} (figure 85-B et agrandissement figure 85-C). Les spectres SPAIR du support carboné NSRGO (figure 85-A) et du Coqpy-NSRGO (figure 85-B) montrent également les bandes caractéristiques du CO_2 dissous (2341 cm^{-1}), du HCO_3^- (1600 cm^{-1}) et du

CO_3^{2-} (1400 cm^{-1}). La chronoampérométrie couplée à la FTIR *in situ* à un potentiel de $-0,48\text{ V}$ vs ERH a été effectuée pour ce catalyseur, le spectre est représenté sur la figure 85-D. A part les bandes de CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} qui sont stables au cours du temps, les deux bandes relatives aux élongations symétrique et asymétrique des C-H du ligand quaterpyridine sont observables à 2847 et 2920 cm^{-1} respectivement. La bande correspondant au CO n'a pas été observée.

Pour conclure, l'étude par spectroscopie FTIR *in situ* nous a permis de mettre en évidence la formation de CO (2140 cm^{-1}) sur les catalyseurs à base de Coqpy et d'identifier les bandes caractéristiques du CO_2 (2342 cm^{-1}), de l'hydrogénocarbonate (1360 et 1600 cm^{-1}) et du carbonate (1400 cm^{-1}). Les spectres SPAIR des catalyseurs Coqpy-Vulcan, Coqpy-GO et Coqpy-NSRGO ont montré la bande relative à la molécule de CO avec un nombre d'onde de 2023 , 2140 et 2140 cm^{-1} respectivement. La valeur du nombre d'onde de la bande de vibration du CO du catalyseur Coqpy-Vulcan est légèrement différente de celles de Coqpy-GO et Coqpy-NSRGO ce qui peut conduire à dire que le support carboné influe électroniquement le catalyseur moléculaire Coqpy.

IV. Électroréduction du CO_2 sur les catalyseurs moléculaires

Les performances électrocatalytiques du catalyseur moléculaire Coqpy supporté sur les matériaux carbonés ont été déterminées par chronopotentiométrie avec le montage de l'électrolyseur sous flux décrit dans le chapitre 3. La procédure de préparation des GDE est la même que celle décrite pour les catalyseurs bimétalliques Ni-Sn dans les chapitres 3 et 4. En bref, les encres catalytiques ont été pulvérisées sur un papier de carbone Spectracarb™ de surface $10,5\text{ cm}^2$ et séchées pour obtenir les électrodes à diffusion de gaz. Les taux de charge en catalyseur moléculaire Coqpy obtenus sont $61,37$; $33,79$; 160 ; $31,64$ et $75,21\text{ }\mu\text{g}_{\text{Coqpy}}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivement pour le Coqpy-Vulcan, Coqpy-GO, Coqpy-RGO, Coqpy-NRGO et Coqpy-NSRGO. Par manque de quantité du catalyseur Coqpy, l'étude sur l'effet du taux de charges sur les performances catalytiques n'a pas été réalisée. Une mesure de voltammétrie cyclique

réalisée avant le lancement de l'électrolyse à une vitesse de variation linéaire du potentiel de 50 mV.s⁻¹ a confirmé la présence du catalyseur sur le papier de carbone.

L'électroréduction du CO₂ a été réalisée dans les conditions ambiantes à l'aide d'une cellule électrochimique filtre-presse à flux continu. Le compartiment cathodique constitué d'une GDE préparée par nos soins est alimenté en CO₂ gazeux à un débit de 30 mL.min⁻¹. Une solution aqueuse de NaHCO₃ 0,5 M utilisée à la fois comme catholyte et anolyte, a été pompée des réservoirs de catholyte et d'anolyte vers la cellule par une pompe péristaltique à un débit de 3,96 mL.min⁻¹. Les expériences ont été réalisées à plusieurs courants imposés à la cathode chacune pendant 20 minutes. A la sortie de l'électrolyseur, les produits gazeux sont analysés et quantifiés par chromatographie gazeuse et les produits liquides, par chromatographie liquide. Trois échantillons à trois densités de courant différentes (-4,76 mA.cm⁻², -19,05 mA.cm⁻² et -28,57 ou -33,33 mA.cm⁻²) pour chaque catalyseur et chaque électrolyse ont été doublement analysés et quantifiés par RMN et par HPLC. Les mêmes méthodes de calcul des efficacités faradiques utilisées pour les catalyseurs bimétalliques sont utilisées pour le Coqpy.

Les performances électrochimiques de chaque catalyseur seront détaillées par la suite et enfin une comparaison des activités des différents catalyseurs sera exploitée.

1. Électroréduction du CO₂ sur le Coqpy-Vulcan

La figure 86-A montre le voltammogramme cyclique réalisé avant les expériences d'électrolyse sur la cathode (GDE – Coqpy-Vulcan) dans la cellule électrochimique à flux continu sur une gamme de potentiel entre 0,62 et -0,72 V vs ERH et à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s⁻¹. L'allure du voltammogramme obtenu est identique à celle obtenue dans une cellule électrochimique conventionnelle. Les pics d'oxydation et de réduction du couple Co^{II}/Co^I sont bien présents et le potentiel de début de réaction de réduction du CO₂ est égale à -0,34 V vs ERH. Le maximum de densité de courant atteint pour le pic de réduction du CO₂ sur l'électrode GDE est de -10,1 mA.cm⁻² alors que pour l'électrode de carbone vitreux, ce maximum était de -7 mA.cm⁻².

Les évolutions de la tension de cellule et du potentiel de la cathode en fonction du temps et pour chaque densité de courant appliquée sont représentés par la figure 86-B. A partir d'une densité de courant de $-9,52 \text{ mA.cm}^{-2}$, le potentiel de la cathode ainsi que la tension de cellule subissent des fluctuations importantes et cela, à cause de la formation des bulles de gaz au niveau de la cathode et de l'anode. Le potentiel de la cathode atteint des valeurs de $-3,5 \text{ V vs ERH}$ qui est une valeur très élevée provenant peut-être de fissurations de la GDE à l'intérieur de la cellule lors des mesures d'électrolyse.

La chute ohmique mesurée à l'OCP par impédance était de $1,09 \Omega$ d'où une résistance surfacique de la cathode de $11,52 \Omega.\text{cm}^2$.

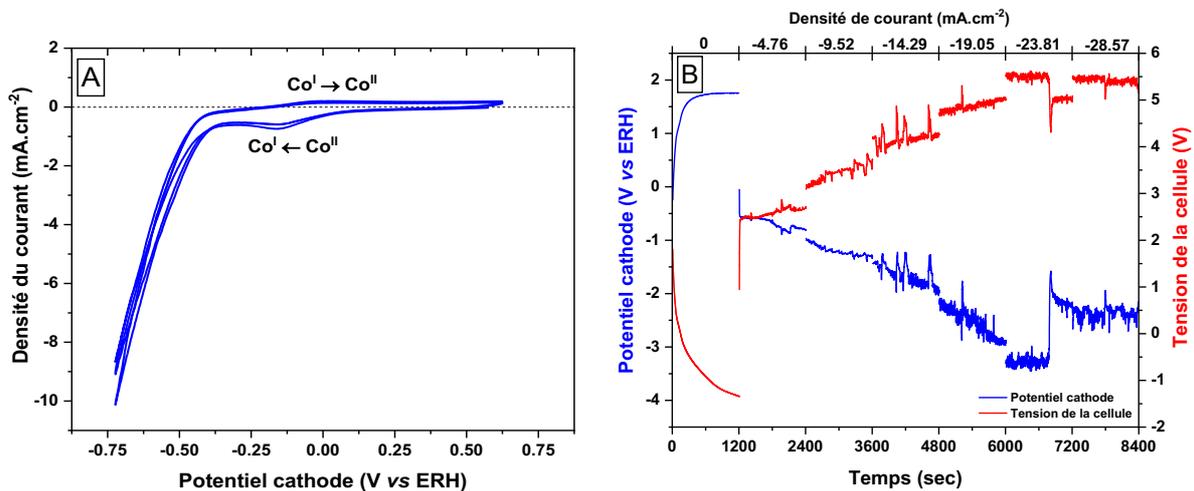


Figure 86 : A – Voltammogramme cyclique de la GDE du Coqpy-Vulcan enregistré à 50 mV.s^{-1} dans une solution électrolytique NaHCO_3 $0,5 \text{ M}$ sous un flux de gaz CO_2 traversant la cellule filtre-pressé. B – Variation de la tension de cellule (courbe rouge) et du potentiel de la cathode (courbe bleue) en fonction du temps à différentes densités de courant pour Coqpy-Vulcan.

Les variations de la tension de cellule et du potentiel de la cathode en fonction de la densité de courant appliquée sont représentées sur les figures 87-A et 87-B respectivement. Les pentes des droites $U = f(j)$ et $E_{\text{cathode}} = f(j)$ correspondent à la résistance totale interne de la cellule et la résistance de la cathode respectivement. Ainsi, les résistances surfaciques sont $R_{\text{cellule}} = 120 \Omega.\text{cm}^2$ et $R_{\text{cathode}} = 84,2 \Omega.\text{cm}^2$. Ces deux valeurs sont élevées à cause de la

formation des bulles de gaz et de la non stabilité du potentiel de la cathode, ce qui provoque l'augmentation de la résistance surfacique ²³.

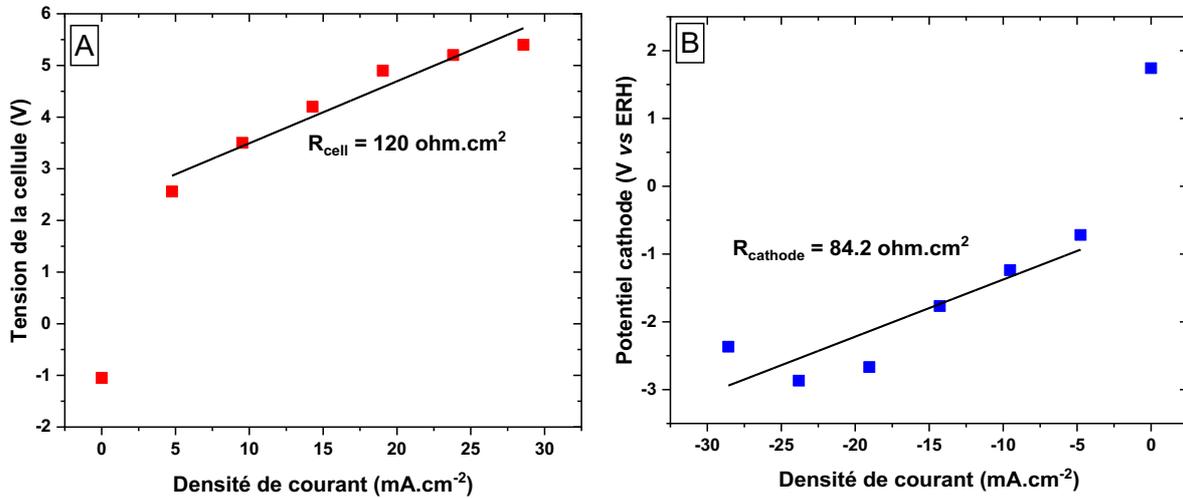


Figure 87 : Tension de cellule mesurée (A) et potentiel de la cathode (B) en fonction de la densité de courant appliquée pour le catalyseur Coqpy-Vulcan.

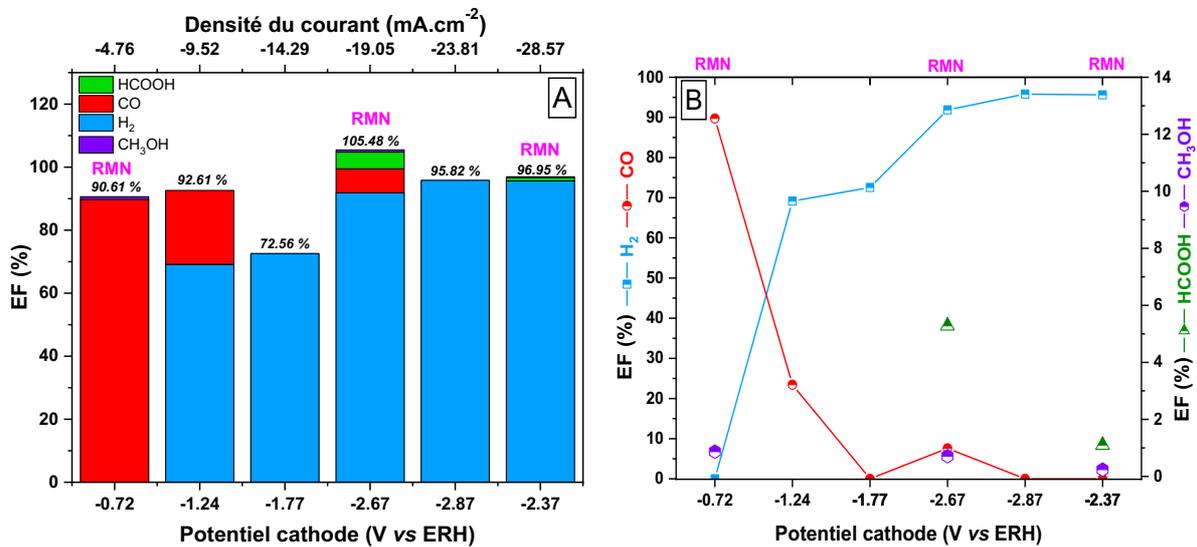


Figure 88 : Bilan faradique en fonction de la densité de courant appliquée et du potentiel de la cathode (A) et efficacités faradiques pour les produits H₂, CO, HCOOH et CH₃OH en fonction du potentiel de la cathode (B) obtenus par électroréduction du CO₂ sur le catalyseur Coqpy-Vulcan (61,37 µgCoqpy.cm⁻²).

L'électroréduction du CO₂ sur une GDE à base de Coqpy-Vulcan a conduit principalement à la formation de CO et H₂. De plus, de petites quantités de HCOOH et CH₃OH ont également été identifiées par RMN. La figure 88-A montre le bilan faradique de chaque électrolyse effectuée avec les potentiels de cathode pour chaque densité de courant appliquée. L'évolution des efficacités faradiques des produits obtenus par rapport au potentiel de la cathode est représentée sur la figure 88-B. Ainsi, à un potentiel de cathode de -0,72 V vs ERH (au pied de la vague de réduction du CO₂), une efficacité faradique maximale de 89,74 % de CO est obtenue et par analyse RMN des produits liquides, une efficacité faradique de 0,87 % est obtenue pour le méthanol. Plus la surtension augmente, plus l'efficacité faradique du CO diminue jusqu'à atteindre des valeurs nulles à partir de -2,87 V vs ERH. De façon contraire, l'efficacité faradique de H₂ augmente avec les potentiels les plus cathodiques. Par analyse HPLC de la phase liquide, nous avons détecté l'acide formique mais sa quantité était inférieure à la limite de quantification ce qui ne permettait pas de calculer sa concentration. Sur les échantillons analysés par RMN, HCOOH était quantifiable avec une efficacité faradique maximale de 5,28 % à -2,67 V vs ERH. Le méthanol est également déterminé avec une efficacité faradique de 0,71 % à -2,67 V vs ERH. Des études plus poussées devraient être effectuées pour expliquer l'obtention du méthanol et de l'acide formique par le catalyseur Coqpy et pour développer le mécanisme de réduction du CO₂ en CH₃OH et HCOOH sur le catalyseur Coqpy. Le développement de catalyseurs moléculaires efficaces pour la réduction du CO₂ est toujours en cours de recherche surtout que la plupart des catalyseurs moléculaires de réduction du CO₂ ne fonctionnent que dans des conditions organiques.

2. Électroréduction du CO₂ sur le Coqpy-GO

Les mêmes expériences d'électrolyse ont été réalisées avec le catalyseur Coqpy-GO. La figure 89-A montre le voltammogramme cyclique de la GDE du Coqpy-GO. Les pics redox du couple Co^{II}/Co^I ne sont pas observables sur le voltammogramme. Une densité de courant maximale de -27,2 mA.cm⁻² est atteinte pour le pic de réduction alors que celle-ci était de -7,3 mA.cm⁻² pour la voltammétrie cyclique avec l'électrode de carbone vitreux. La tension de cellule ainsi que le potentiel de la cathode sont stables en fonction du temps et jusqu'à une

densité de courant de $-14,29 \text{ mA.cm}^{-2}$. Au-delà de cette densité de courant, le potentiel de la cathode diminue jusqu'à atteindre des valeurs de $-2,5 \text{ V vs ERH}$ (figure 89-B) qui est une valeur assez élevée.

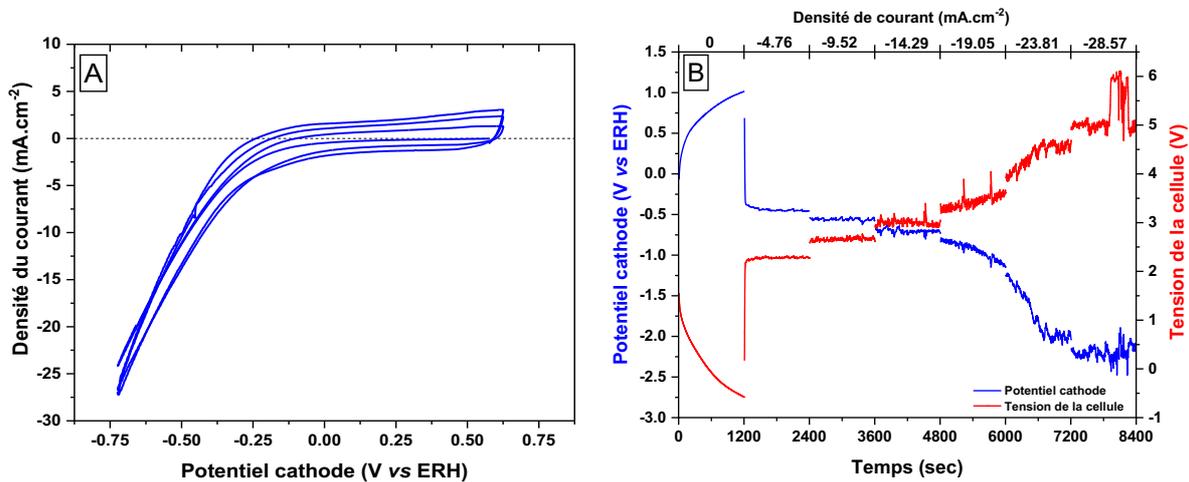


Figure 89 : A – Voltammogramme cyclique de la GDE du Coqpy-GO à 50 mV.s^{-1} dans une solution électrolytique NaHCO_3 0,5 M sous flux de CO_2 traversant la cellule filtre-pressé ; B – Variation de la tension de cellule (courbe rouge) et du potentiel de la cathode (courbe bleue) en fonction du temps et à différentes densités de courant pour Coqpy-GO.

Les résistances surfaciques de la cellule et de la cathode calculées à partir des graphiques de la figure 90 sont respectivement $121,5 \Omega.\text{cm}^2$ et $76,4 \Omega.\text{cm}^2$. Cette dernière valeur est largement supérieure à la valeur de la résistance surfacique de la cathode obtenue par mesure de l'impédance à l'OCP ($14,49 \Omega.\text{cm}^2$).

Ce catalyseur fournit uniquement du monoxyde de carbone jusqu'à un potentiel de $-0,72 \text{ V vs ERH}$ (figure 91). Une efficacité faradique maximale de 101,55 % est atteinte à un potentiel de $-0,45 \text{ V vs ERH}$. La quantité de CO tend à diminuer en allant vers des potentiels plus cathodiques ; à l'inverse, la quantité de H_2 augmente avec la surtension. HCOOH est détectable par HPLC à partir de $-0,72 \text{ V vs ERH}$ mais en quantité non quantifiable. A $-2,22 \text{ V vs ERH}$, 4,32 % d'acide formique et 0,91 % de méthanol sont obtenus par quantification par RMN. La densité de courant maximale à laquelle on ne détecte que du CO est $-14,29 \text{ mA.cm}^{-2}$.

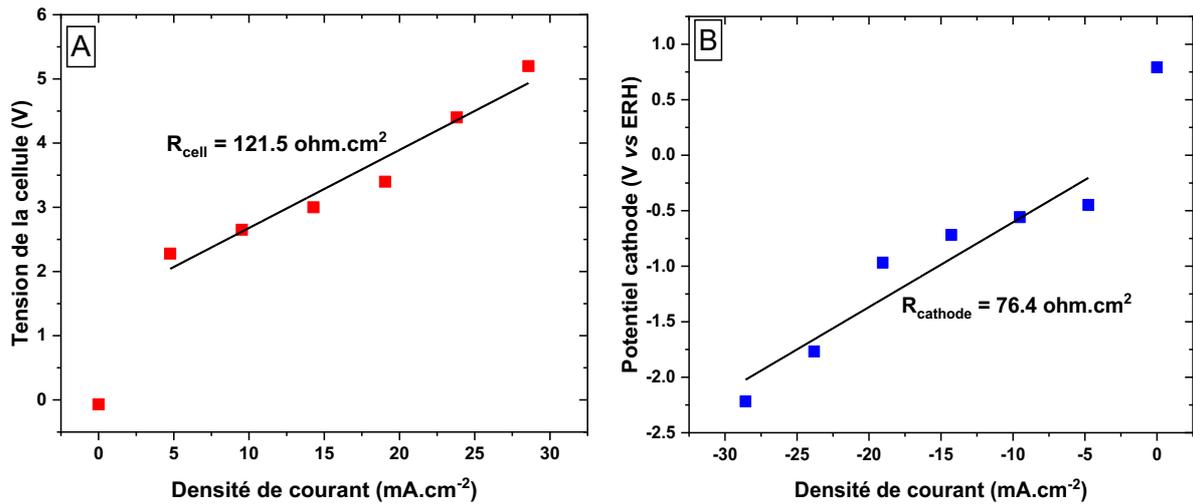


Figure 90 : Tension de cellule mesurée (A) et potentiel de la cathode (B) en fonction de la densité de courant appliquée pour le catalyseur Coqpy-GO.

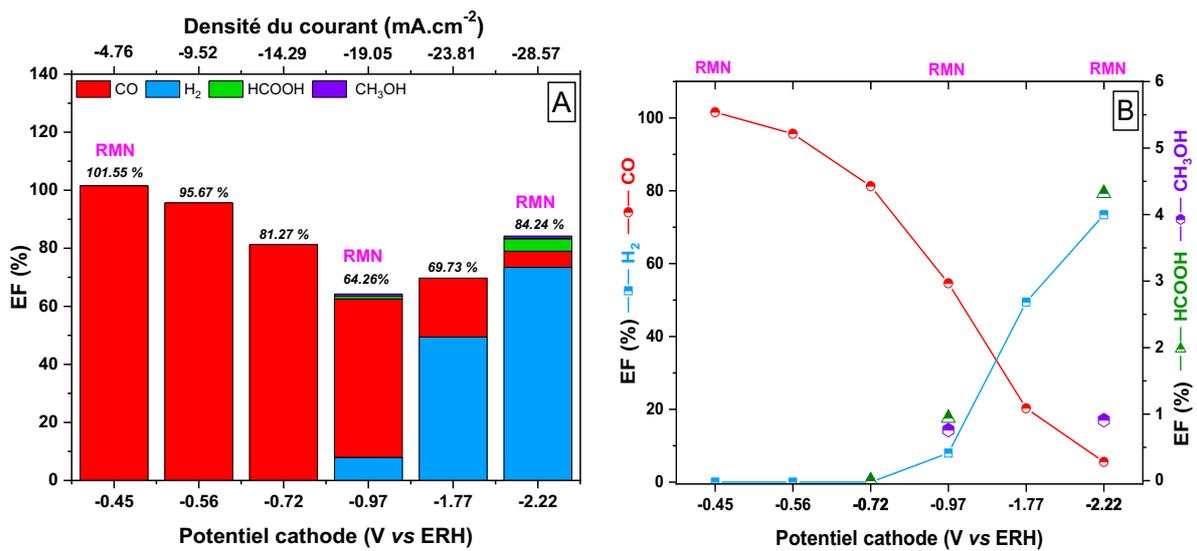


Figure 91 : Bilan faradique en fonction de la densité de courant appliquée et du potentiel de la cathode (A) et efficacités faradiques pour les produits H₂, CO, HCOOH et CH₃OH en fonction du potentiel de la cathode (B) obtenus par électroréduction du CO₂ sur le catalyseur Coqpy-GO (33,79 $\mu\text{g}_{\text{Coqpy}}\cdot\text{cm}^{-2}$).

3. Électroréduction du CO₂ sur le Coqpy-RGO

La figure 92-A montre le voltammogramme cyclique de la GDE du Coqpy-RGO. Les pics d'oxydoréduction de Co^{II}/Co^I sont présents et une densité de courant maximale de presque -20 mA.cm⁻² est obtenue pour le pic de réduction. La figure 92-B met en évidence la stabilité de la cathode en fonction du temps et en fonction des densités de courant appliquées. Un potentiel cathodique maximale de -1,0 V vs ERH est atteignable.

La résistance de surface cathodique calculée par mesure d'impédance réalisée avant l'électrolyse à l'OCP est de 8,28 Ω.cm². Cette valeur n'est pas assez différente de celle obtenue sur la figure 93-B (16,98 Ω.cm²) et qui représente le potentiel de la cathode en fonction de la densité de courant. La résistance surfacique de la cellule est de 64,85 Ω.cm² (figure 93-A).

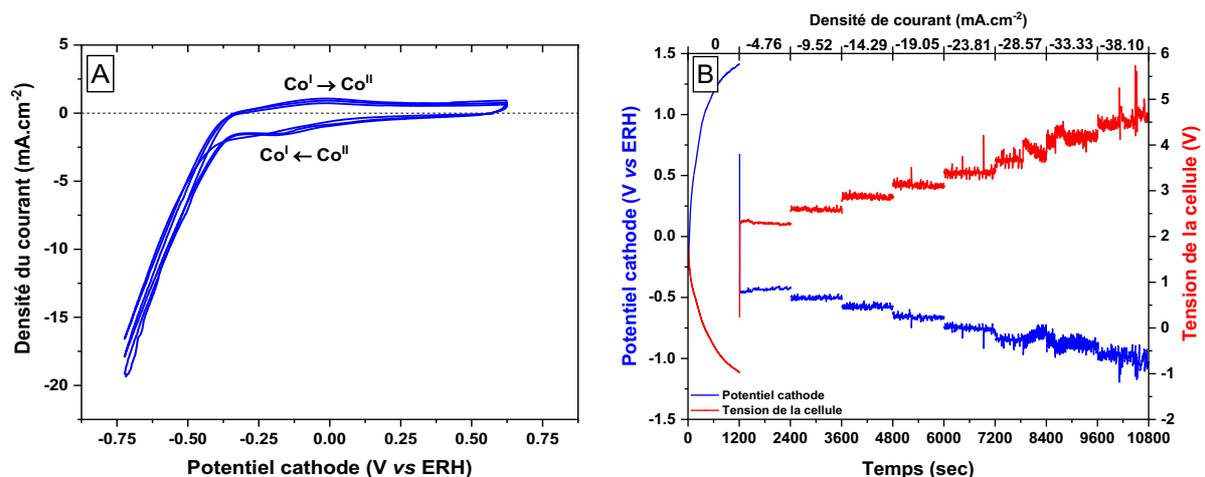


Figure 92 : A – Voltammogramme cyclique de la GDE du Coqpy-RGO enregistré à 50 mV.s⁻¹ dans une solution électrolytique NaHCO₃ 0,5 M sous flux de CO₂ traversant la cellule filtre. B – Variation de la tension de cellule (courbe rouge) et du potentiel de la cathode (courbe bleue) en fonction du temps et à différentes densités de courant pour Coqpy-RGO.

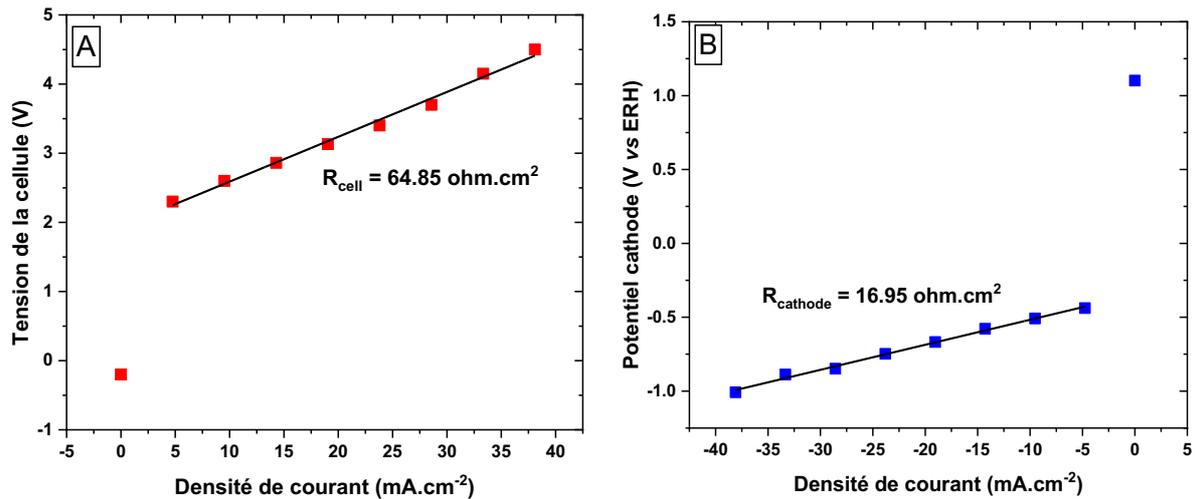


Figure 93 : Tension de cellule mesurée (A) et potentiel de la cathode (B) en fonction de la densité de courant appliquée pour le catalyseur Coqpy-RGO.

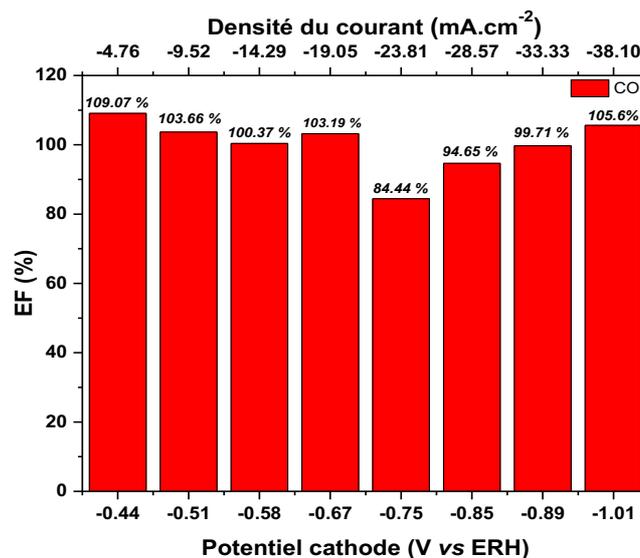


Figure 94 : Efficacités faradiques du CO en fonction de la densité de courant appliquée et du potentiel de la cathode obtenues par électroréduction du CO₂ sur le catalyseur Coqpy-RGO (160 μg_{Coqpy}.cm⁻²).

L'électroréduction du CO₂ catalysée par le Coqpy-RGO a produit exclusivement du monoxyde de carbone quelle que soit la densité de courant appliquée. Des efficacités faradiques entre 85 et 109 % sont obtenues (figure 94). Ainsi, une efficacité faradique maximale de 109 % est atteinte à un potentiel de -0,44 V vs ERH. En outre, une efficacité faradique de 105,6 % est atteignable à un potentiel cathodique de -1,01 V vs ERH avec une

densité de courant maximale de $38,1 \text{ mA.cm}^{-2}$. Le taux de charge du complexe moléculaire Coqpy pour ce catalyseur était estimé à $160 \mu\text{g}_{\text{Coqpy}}.\text{cm}^{-2}$, taux le plus élevé par rapport aux autres catalyseurs, ce qui explique les quantités de CO obtenues et la sélectivité à 100 % pour le CO. Des études supplémentaires doivent être réalisées afin de vérifier l'effet du taux de charge sur l'électroréduction du CO_2 sur le Coqpy.

4. Électroréduction du CO_2 sur le Coqpy-NRGO

Les voltammogrammes du Coqpy-NRGO pulvérisé sur le papier carbone ne représentent aucun pic d'oxydation ou de réduction (figure 95-A). Ce voltammogramme est identique à celui obtenu avec une cathode en carbone vitreux. La variation de la tension de cellule en fonction du temps ainsi que celle du potentiel de la cathode représentées sur la figure 95-B montrent une stabilité remarquable de la cathode avec le potentiel maximal atteint égale à $-2,16 \text{ V vs ERH}$.

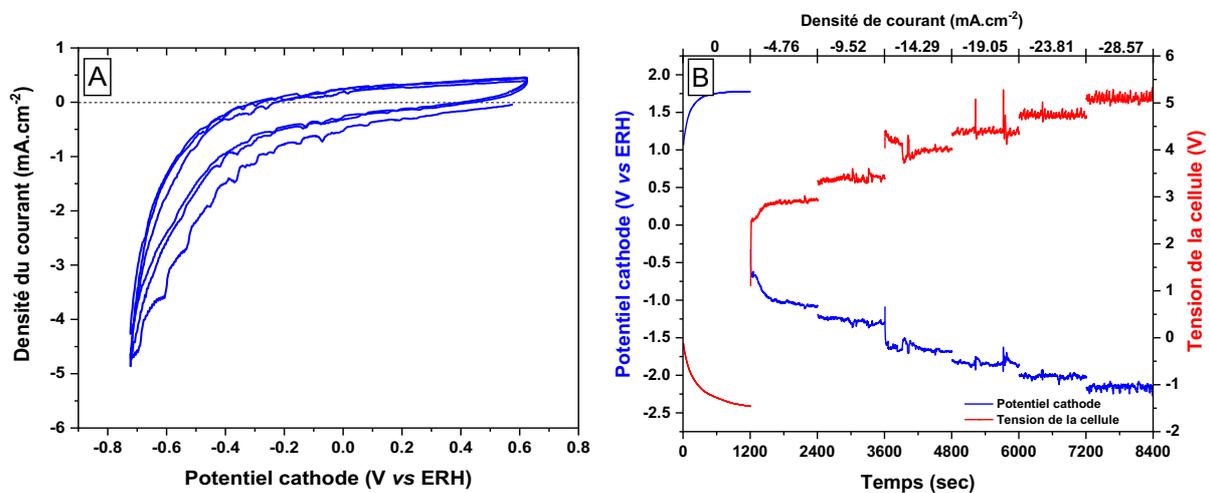


Figure 95 : A – Voltammogramme cyclique de la GDE du Coqpy-NRGO enregistré à 50 mV.s^{-1} dans une solution électrolytique NaHCO_3 0,5 M sous flux de CO_2 traversant la cellule filtre-pressé. B – Variation de la tension de cellule (courbe rouge) et du potentiel de la cathode (courbe bleue) en fonction du temps et à différentes densités de courant pour Coqpy-NRGO.

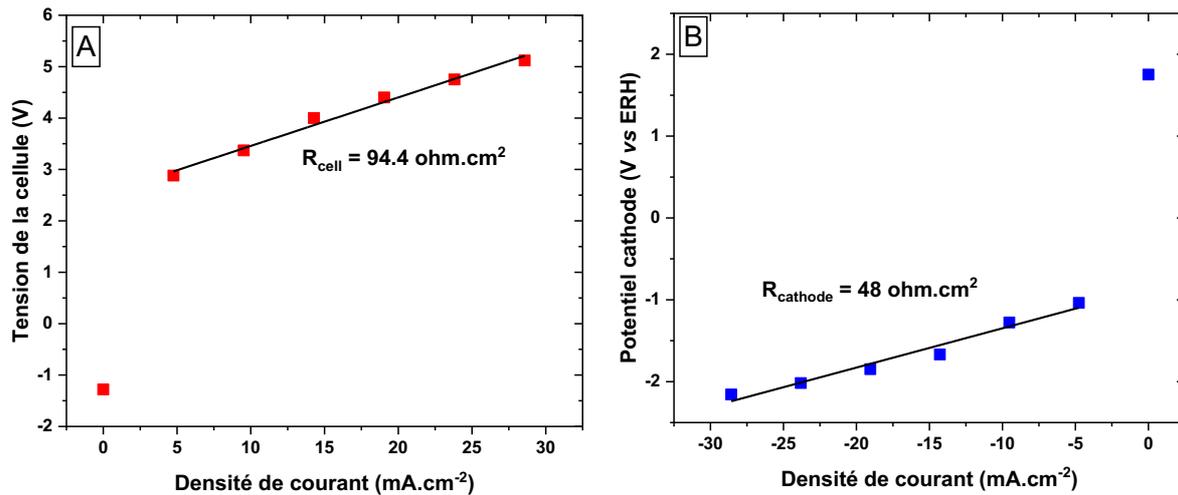


Figure 96 : Tension de cellule mesurée (A) et potentiel de la cathode (B) en fonction de la densité de courant appliquée pour le catalyseur Coqpy-NRGO.

Les figures 96-A et 96-B montrent les graphes respectifs de la tension de cellule et du potentiel de la cathode en fonction de la densité du courant. Les pentes de droites sont égales à la résistance surfacique de la cellule ($94,4 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$) et celle de la cathode ($48 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$). La résistance surfacique de la cathode obtenue à l'OCP par impédance est égale à $5,33 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$.

Le bilan faradique ainsi que les efficacités faradiques des produits obtenus en fonction du potentiel de la cathode sont représentés sur les figures 97-A et 97-B respectivement. Le bilan faradique est compris entre 92 et 112 % pour la majorité des électrolyses sauf pour celle réalisée à $-14,29 \text{ mA.cm}^{-2}$. Les efficacités faradiques du CO suivent une tendance décroissante avec un maximum de 39,64 % à $-1,04 \text{ V vs ERH}$. A ce même potentiel, une quantité importante de méthanol de 4,36 % est obtenue. Aussi de l'acide formique est détecté avec une efficacité égale à 4,38 % au même potentiel. Une efficacité maximale pour l'acide formique de 8,12 % est obtenue pour un potentiel de $-1,85 \text{ V vs ERH}$. Le dihydrogène, provenant de la réaction de réduction de l'eau, est détecté dans toutes les électrolyses. Des analyses plus approfondies doivent être réalisées pour vérifier la présence du méthanol et de l'acide formique.

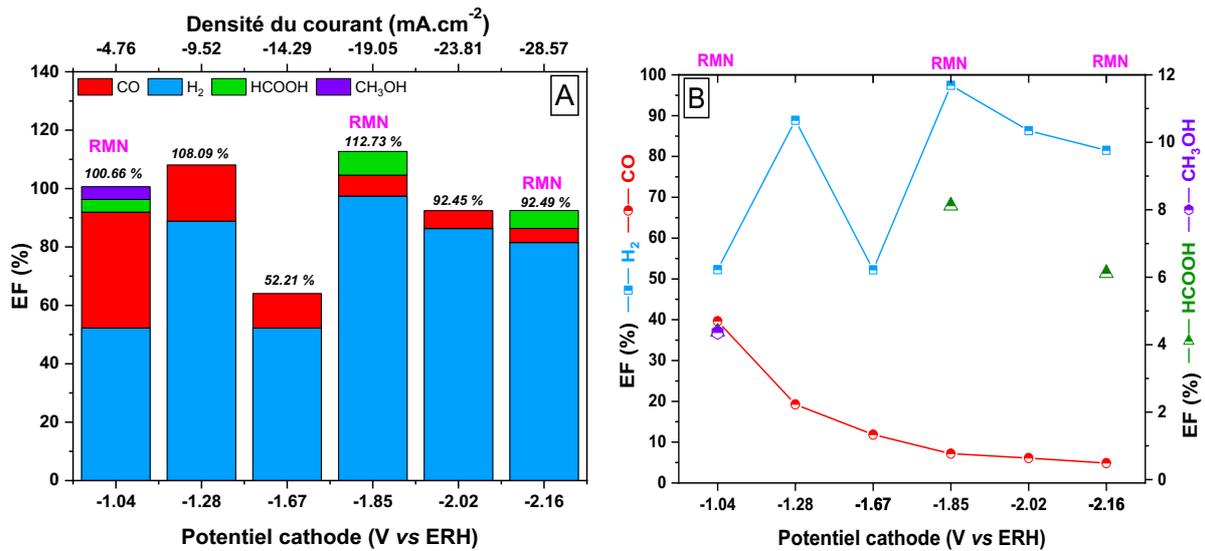


Figure 97 : Bilan faradique en fonction de la densité de courant appliquée et du potentiel de la cathode (A) et efficacités faradiques pour les produits H₂, CO, HCOOH et CH₃OH en fonction du potentiel de la cathode (B) obtenus par électroréduction du CO₂ sur le catalyseur Coqpy-NRGO (31,64 μg_{Coqpy}.cm⁻²).

5. Électroréduction du CO₂ sur le Coqpy-NSRGO

La figure 98-A représente le voltammogramme cyclique de la GDE du Copqy-NSRGO. Deux pics d'oxydation et de réduction relatifs au couple Co^{II}/Co^I sont bien identifiables. Une densité de courant maximale du pic de réduction de -11 mA.cm⁻² est obtenue. La cathode est très stable jusqu'à une densité de courant de -33,3 mA.cm⁻² comme le montre la figure 98-B. A partir de cette densité de courant, beaucoup de bulles de gaz se forment au niveau de la cathode et de l'anode causant les variations importantes dans les valeurs du potentiel de la cathode et la tension de cellule.

La mesure de la résistance de la cathode par impédance à l'OCP est de 0,82 Ω, d'où la résistance surfacique cathodique égale à 8,65 Ω.cm². Les graphes de la figure 99, nous ont permis de trouver les valeurs de la résistance surfacique de la cellule et celle de la cathode qui sont évaluées à 87,1 Ω.cm² et 30,7 Ω.cm² respectivement. La valeur de la résistance surfacique de la cathode n'est pas conforme à celle obtenue par impédance à cause des

fluctuations du potentiel de la cathode en fonction du temps surtout pour les valeurs élevées de densités de courant.

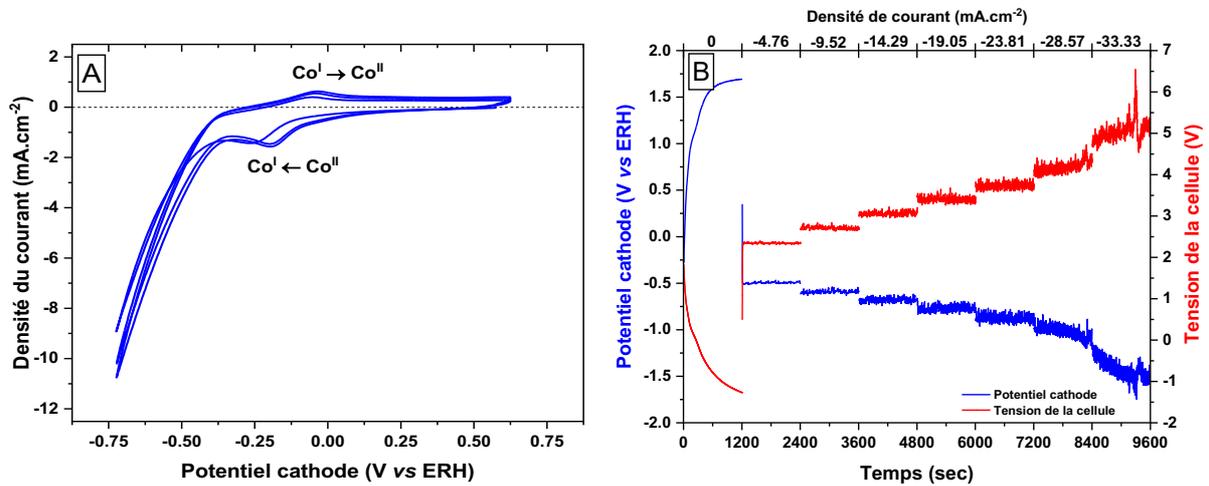


Figure 98 : A – Voltammogramme cyclique de la GDE du Coqpy-NSRGO enregistré à 50 mV.s⁻¹ dans une solution électrolytique NaHCO₃ 0,5 M sous flux de CO₂ traversant la cellule filtre-pressé. B – Variation de la tension de cellule (courbe rouge) et du potentiel de la cathode (courbe bleue) en fonction du temps et à différentes densités de courant pour Coqpy-NSRGO.

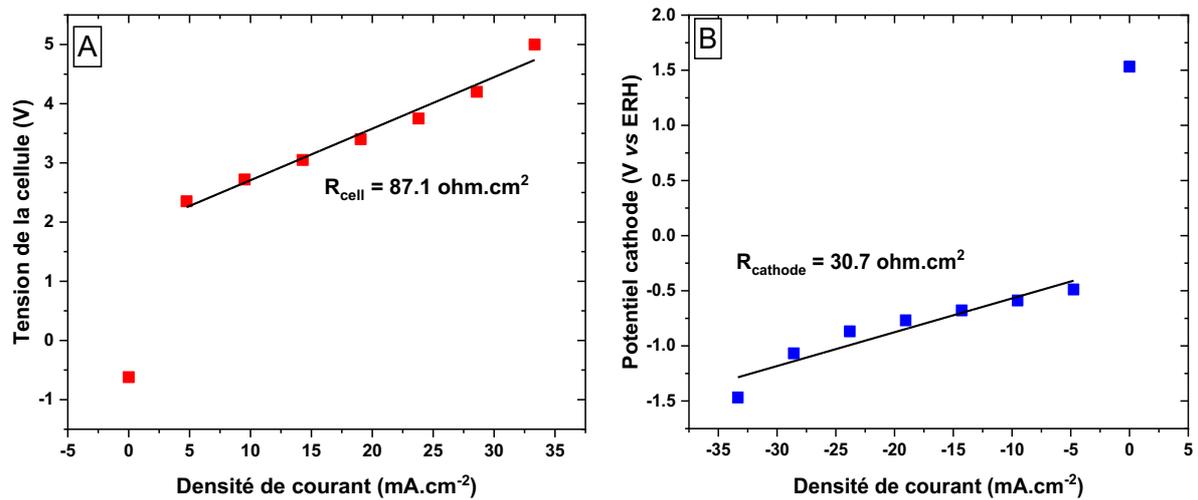


Figure 99 : Tension de cellule mesurée (A) et potentiel de la cathode (B) en fonction de la densité de courant appliquée pour le catalyseur Coqpy-NSRGO.

Le Coqpy-NSRGO est sélectif vis-à-vis de la production du CO comme produit de la réduction du CO₂ (figure 100). Ainsi des efficacités faradiques de plus de 85 % sont obtenues pour les différentes densités de courant appliquées. L'efficacité faradique maximale est de 99 % obtenue à un potentiel de cathode égale à -0,87 V vs ERH et pour une densité de courant de -23,81 mA.cm⁻². A une densité de courant de -33,33 mA.cm⁻², du dihydrogène se forme avec une efficacité faradique de 57,34 % à un potentiel de -1,47 V vs ERH ; c'est la réaction de réduction de l'eau en H₂. Une quantité faible de CH₃OH est détectée par RMN à ce même potentiel (0,53 %).

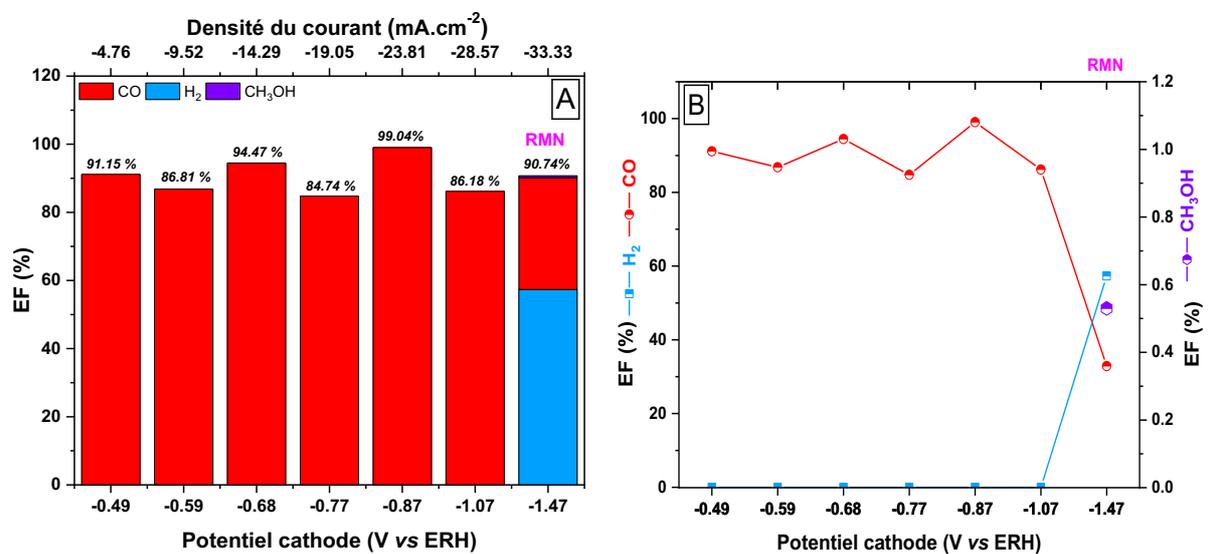


Figure 100 : Bilan faradique en fonction de la densité de courant appliquée et du potentiel de la cathode (A) et efficacités faradiques pour les produits H₂, CO et CH₃OH en fonction du potentiel de la cathode (B) obtenus par électroréduction du CO₂ sur le catalyseur Coqpy-NSRGO (75,21 μg_{Coqpy}.cm⁻²).

V. Conclusion

En conclusion, nous avons étudié dans ce chapitre la réaction de réduction du CO₂ sur un catalyseur moléculaire le cobalt (II) quaterpyridine supporté sur différents matériaux carbonés. Une première étude par voltammétrie cyclique nous a permis de caractériser électrochimiquement ces matériaux et d'accéder à des données cinétiques permettant de mieux comprendre le mécanisme réactionnel de la CO₂RR sur le catalyseur Coqpy. Le Coqpy supporté sur l'oxyde de graphène réduit bi-dopé à l'azote et au soufre (Coqpy-NSRGO) présente une activité électrocatalytique plus importante vis-à-vis de la CO₂RR que les autres catalyseurs.

Une deuxième étude de voltammétrie linéaire couplée à la spectroscopie FTIR *in situ* a permis de mettre en évidence la formation de CO sur le Coqpy-GO et le Coqpy-NSRGO avec une bande d'élongation à 2140 cm⁻¹. Le spectre SPAIR du catalyseur Coqpy-Vulcan présente une bande relative à la molécule de CO à 2023 cm⁻¹. Cette différence de la valeur du nombre d'onde du catalyseur Coqpy-Vulcan par rapport aux autres catalyseurs, prouve que la géométrie du complexe moléculaire Coqpy sur le support carboné n'est pas la même pour tous les catalyseurs.

Des expériences d'électrolyse ont été effectuées sur chaque matériau pour déterminer la densité de courant maximale et la sélectivité pour la formation de monoxyde de carbone. Les résultats sont regroupés dans le tableau 13.

D'abord, les densités de courant obtenues sont considérablement améliorées en raison de l'utilisation d'électrode à diffusion de gaz (papier carbone). La majorité des catalyseurs sont sélectifs pour la réduction du CO₂ en CO. Pour le Coqpy-NSRGO, nous avons obtenu une efficacité faradique de 99 % pour le CO à -0,87 V vs ERH et une densité de courant de -23,81 mA.cm⁻². Ces performances sont comparables avec celles obtenues par Wang *et al.* Ainsi, ils ont rapporté une efficacité faradique de 99 % pour le CO à un potentiel de -0,58 V vs ERH et une densité de courant de 19,9 mA.cm⁻² pour la réduction du CO₂ avec le catalyseur Coqpy supporté sur des nanotubes de carbone multi-feuillets dans un milieu aqueux¹⁸².

Du méthanol et de l'acide formique ont été détectés sur les catalyseurs Coqpy-Vulcan, Coqpy-GO et Coqpy-NRGO en faible quantité. Ces électrolyses doivent être réalisées à nouveau afin de vérifier l'obtention du CH₃OH et HCOOH comme produits de réduction du CO₂.

Catalyseur	Taux de charge ($\mu\text{g}_{\text{Coqpy}}/\text{cm}^2$)	Densité de courant ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{cathode} (V vs ERH)	Efficacité faradique (%)		
				CO	HCOOH	CH ₃ OH
<i>Coqpy-Vulcan</i>	61,37	-4,76	-0,72	89,74	-	0,87
<i>Coqpy-GO</i>	33,79	-4,76	-0,45	101,55	-	-
<i>Coqpy-RGO</i>	160	-4,76	-0,44	109,07	-	-
		-38,10	-1,01	105,6	-	-
<i>Coqpy-NRGO</i>	31,64	-4,76	-1,04	39,64	4,38	4,36
<i>Coqpy-NSRGO</i>	75,21	-23,81	-0,87	99,04	-	-

Tableau 13 : Performances catalytiques des différents catalyseurs Coqpy pour la réaction de réduction du CO₂ réalisée dans une cellule à flux continu.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce projet de thèse était de développer de nouveaux catalyseurs pour la réaction de réduction du dioxyde de carbone et de concevoir un électrolyseur sous flux pour cette réaction. Pour y parvenir, nous avons procédé à la synthèse de nanomatériaux bimétalliques à base de métaux non nobles, abondants sur terre, l'étain et le nickel que nous avons utilisés comme catalyseurs pour l'électroréduction du CO₂.

D'abord, un électrolyseur sous flux pour la réduction du CO₂ a été développé et testé au cours de cette thèse. Cet électrolyseur, alimenté directement par du gaz CO₂, permet d'atteindre des densités de courant élevées. Il est constitué d'une cellule électrochimique type filtre-pressé dont la cathode est une électrode à diffusion de gaz (GDE) et l'anode, une plaque d'oxyde métallique mixte de ruthénium et d'iridium. Les compartiments cathodique et anodique sont séparés par une membrane échangeuse d'anions (Sustainion® X37-50 grade RT). A la sortie du compartiment cathodique, siège de l'électroréduction du CO₂, les produits dans la phase gazeuse sont quantifiés par chromatographie en phase gazeuse (CG) et ceux dissous dans la solution électrolytique sont analysés par chromatographie liquide (CLHP) puis identifiés par RMN ¹H.

Trois protocoles ont été mis en œuvre pour la synthèse des catalyseurs bimétalliques, tous les trois basés sur le principe de la méthode polyol. Pour la première méthode de synthèse, un agent réducteur fort, NaBH₄, a été utilisé en présence de la polyvinylpyrrolidone (PVP) tandis que pour les deuxième et troisième méthodes de synthèse, l'éthylène glycol et le citrate de sodium ont respectivement été utilisés comme agent réducteur et tensioactif. Les nanoparticules Ni-Sn ont été dispersées dans du carbone Vulcan amorphe avec une charge métallique massique de 40 %.

Les catalyseurs ainsi obtenus ont été caractérisés physico-chimiquement pour déterminer leur composition, leur morphologie ainsi que leur structure. Les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle ATG-ATD ont confirmé l'obtention de la charge métallique massique souhaitée. L'analyse des nanomatériaux par microscopie électronique à transmission nous a permis de déterminer leur morphologie. Dépendamment de la méthode de synthèse, chaque matériau présente une morphologie et une taille moyenne de particules bien définies. Ainsi, le catalyseur NiSn-C40, synthétisé en présence de PVP, possède une taille moyenne de particules de 8,5 nm. L'ajout de l'étain au début ou à la fin de la méthode de synthèse affecte la morphologie du catalyseur. De ce fait, les nanoparticules synthétisées selon la deuxième méthode possèdent une taille moyenne de 30 – 40 nm et sont bien dispersées sur le support carboné, alors que la troisième méthode de synthèse permet d'obtenir des particules cœur-coquille avec Ni en cœur et Sn en coquille, de taille moyenne de 145 nm. Pour tous les catalyseurs bimétalliques, des agglomérats de particules sont observés. La composition atomique des nanomatériaux a été examinée par ICP-OES et par EDX. Ainsi, par ICP-OES les valeurs obtenues correspondent à la composition atomique nominale alors qu'en EDX une légère différence est observée pour le catalyseur PNiSn-C40. L'analyse structurale par DRX a montré la présence de plusieurs phases cristallines attribuables à chacun des catalyseurs comme Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn et les oxydes métalliques d'étain et de nickel.

La caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique des différents catalyseurs a été réalisée en milieu $NaHCO_3$ 0,5 M sous N_2 (pH = 8,88) et sous CO_2 (pH = 7,37). Des pics réversibles relatifs à l'oxydation et la réduction du Sn / SnO_x sont observés sur les voltammogrammes cycliques des catalyseurs Ni_4Sn_6 -C40, Ni@Sn et Ni@Sn-C40. Pour ces catalyseurs, la quantité de Sn est plus élevée que celle de Ni, ce qui explique l'observation de ces pics. Par la suite, des GDE ont été préparées par aérogaphie à l'aide des différents catalyseurs Ni-Sn. Ces GDE ont été testées dans l'électrolyseur sous flux pour évaluer leur activité catalytique. Les catalyseurs Ni@Sn et Ni@Sn-C40 ont montré les meilleures performances catalytiques avec des efficacités faradiques allant jusqu'à 31 % pour la production de l'acide formique à -1,12 V vs ERH. Pour les autres catalyseurs, NiSn-C40, PNiSn-C40 et Ni_4Sn_6 -C40, les efficacités faradiques du CO étaient supérieures à celles de l'acide formique. Cela est attribué à la quantité de Ni présente dans ces catalyseurs qui est

supérieure à celle de Sn surtout que le nickel est connu pour favoriser la réduction du CO₂ en CO. En conséquence, les résultats obtenus marquent bien l'intérêt d'exposer les sites actifs de l'étain afin de favoriser la formation de l'acide formique et améliorer l'électroréduction du CO₂.

Un catalyseur moléculaire à base de cobalt, le cobalt (II) quaterpyridine (Coqpy), supporté sur différents matériaux carbonés a été testé en tant que catalyseur pour la réaction de réduction du CO₂. L'étude par voltammétrie cyclique de ces catalyseurs montre que le support carboné influence l'activité catalytique du complexe moléculaire et induit un changement du courant catalytique. Ainsi, le catalyseur Coqpy-NSRGO présente une activité électrocatalytique plus importante vis-à-vis de la CO₂RR que les autres catalyseurs. La voltammétrie linéaire couplée à la spectroscopie FTIR *in situ* met en évidence la formation du monoxyde de carbone pour les catalyseurs Coqpy-Vulcan, Coqpy-GO et Coqpy-NSRGO. Enfin, des électrolyses ont été effectuées dans un milieu aqueux en utilisant des GDE préparés à partir du complexe moléculaire. Les densités de courant maximales, les efficacités faradiques et la sélectivité pour la formation du CO ont ainsi été déterminées. La majorité des catalyseurs sont sélectifs pour la réduction du CO₂ en CO. Du méthanol et de l'acide formique ont été détectés en faible quantité sur les catalyseurs Coqpy-Vulcan, Coqpy-GO et Coqpy-NSRGO ; des études supplémentaires devraient être réalisées afin de déterminer s'ils proviennent de la réduction électrochimique du CO₂. L'utilisation du RGO et NSRGO comme support carboné améliore la densité de courant maximale de formation du CO. En outre, le Coqpy-NSRGO montre une efficacité faradique pour le CO de 99,04 % à -0,87 V vs ERH et une densité de courant de -23,81 mA.cm⁻², ce qui est remarquablement intéressant, de sorte que ce catalyseur rivalise bien avec les meilleures performances obtenues à ce jour avec les catalyseurs moléculaires à base de cobalt en milieu aqueux.

Pour conclure, ces travaux de thèse ont permis de réduire électrochimiquement le dioxyde de carbone en CO et HCOOH par des électrodes à diffusion de gaz contenant des catalyseurs bimétalliques ou moléculaires dans un milieu aqueux. Des futurs travaux pourraient porter sur l'amélioration de la synthèse des catalyseurs bimétalliques Ni-Sn, en diminuant la quantité de Ni et en synthétisant des nanoparticules cœur-coquille avec le Sn en cœur et le Ni en coquille, et sur la détermination de leurs performances catalytiques par électrolyse en phase gaz. L'utilisation d'autres métaux de transition comme l'indium qui est

sélectif pour la production du formiate en milieu aqueux, pourrait aussi être envisagée. Des analyses supplémentaires peuvent être effectuées pour le catalyseur moléculaire Coqpy supporté sur les matériaux carbonés, notamment l'étude de l'effet du taux de charge sur les performances catalytiques. De même, des expériences d'électrolyse supplémentaires pourraient être envisagées afin d'évaluer la reproductibilité des électrolyses et apporter des explications sur la formation du méthanol et de l'acide formique. Des optimisations peuvent être réalisées aussi sur le montage de l'électrolyseur sous flux pour améliorer ses performances notamment l'optimisation de la séparation de la phase liquide et des produits gazeux, et l'optimisation de l'anode dans la cellule électrochimique afin de réduire la tension de cellule.

Outre le développement d'électrocatalyseurs plus efficaces pour la CO₂RR, les progrès de la recherche dans la conception des électrodes et des électrolyseurs, associés à l'optimisation des méthodes de préparation des électrodes et de détection et quantification des produits, devraient faire avancer la réduction électrochimique du CO₂ sur la voie de la viabilité.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Qiao, J.; Liu, Y.; Zhang, J., Electrochemical reduction of carbon dioxide fundamentals and technologies. **2016**.
2. Sullivan, B. P.; Krist, K.; Guard, H. E., *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*. Elsevier Science: **2012**.
3. Aresta, M.; Dibenedetto, A., Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. *Dalton Transactions* **2007**, (28), 2975-2992.
4. Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Chapter 6 - Biochemical Reduction of CO₂. In *Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels*, Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Eds. Elsevier: **2018**, 255-306.
5. Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Chapter 1 - CO₂ Conversion—Relevance and Importance. In *Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels*, Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Eds. Elsevier: **2018**, 1-22.
6. Panzone, C.; Philippe, R.; Chappaz, A.; Fongarland, P.; Bengaouer, A., Power-to-Liquid catalytic CO₂ valorization into fuels and chemicals: focus on the Fischer-Tropsch route. *Journal of CO₂ Utilization* **2020**, *38*, 314-347.
7. Mikkelsen, M.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C., The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy & Environmental Science* **2010**, *3* (1), 43-81.
8. Ruiz-Valencia, A.; Benmezziane, D.; Pen, N.; Petit, E.; Bonniol, V.; Belleville, M. P.; Paolucci, D.; Sanchez-Marcano, J.; Soussan, L., CO₂ valorization by a new microbiological process. *Catalysis Today* **2020**, *346*, 106-111.
9. Annie Modestra, J.; Navaneeth, B.; Venkata Mohan, S., Bio-electrocatalytic reduction of CO₂: Enrichment of homoacetogens and pH optimization towards enhancement of carboxylic acids biosynthesis. *Journal of CO₂ Utilization* **2015**, *10*, 78-87.
10. Shi, J.; Jiang, Y.; Jiang, Z.; Wang, X.; Wang, X.; Zhang, S.; Han, P.; Yang, C., Enzymatic conversion of carbon dioxide. *Chemical Society reviews* **2015**, *44* (17), 5981-6000.
11. Smestad, G.; Steinfeld, A., Review: Photochemical and Thermochemical Production of Solar Fuels from H₂O and CO₂ Using Metal Oxide Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 11828–11840.
12. Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Chapter 8 - Photochemical Reduction of CO₂. In *Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels*, Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Eds. Elsevier: **2018**, 373-436.
13. Li, K.; An, X.; Park, K. H.; Khraisheh, M.; Tang, J., A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors. *Catalysis Today* **2014**, *224*, 3-12.

14. Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Chapter 9 - Photoelectrochemical Reduction of CO₂. In *Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels*, Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Eds. Elsevier: **2018**, 437-474.
15. Sato, S.; Arai, T.; Morikawa, T., Toward Solar-Driven Photocatalytic CO₂ Reduction Using Water as an Electron Donor. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54* (11), 5105-5113.
16. Wang, Z.-L.; Li, C.; Yamauchi, Y., Nanostructured nonprecious metal catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide. *Nano Today* **2016**, *11* (3), 373-391.
17. Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M., Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Chemical Society reviews* **2013**, *42* (6), 2423-2436.
18. Khezri, B.; Fisher, A. C.; Pumera, M., CO₂ reduction: the quest for electrocatalytic materials. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (18), 8230-8246.
19. Louis, H.; Akakuru, O. U.; Monday, P.; Funmilayo, O. O., A review on the state-of-the-art advances for CO₂ electro-chemical reduction using metal complex molecular catalysts. *Eclética Química Journal* **2019**, *44* (1), 11.
20. Gao, F.-Y.; Bao, R.-C.; Gao, M.-R.; Yu, S.-H., Electrochemical CO₂-to-CO conversion: electrocatalysts, electrolytes, and electrolyzers. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (31), 15458-15478.
21. Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R., Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. **2005**, *44* (48), 7852-7872.
22. BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O., Electrochemistry: principles, methods, and applications. *Oxford University Press* **1994**.
23. Agarwal, A. S.; Zhai, Y.; Hill, D.; Sridhar, N., The Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate/Formic Acid: Engineering and Economic Feasibility. **2011**, *4* (9), 1301-1310.
24. Benson, E. E.; Kubiak, C. P.; Sathrum, A. J.; Smieja, J. M., Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. *Chemical Society reviews* **2009**, *38* (1), 89-99.
25. Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Chapter 10 - Perspectives—CO₂ Conversion to Fuels and Chemicals. In *Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels*, Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Eds. Elsevier: **2018**, 475-482.
26. Birdja, Y. Y.; Pérez-Gallent, E.; Figueiredo, M. C.; Göttle, A. J.; Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. M., Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels. *Nature Energy* **2019**, *4* (9), 732-745.
27. Jitaru, M., Electrochemical carbon dioxide reduction - Fundamental and applied topics. *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* **2007**, *42*, 333-344.
28. Hori, Y., Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes. In *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vayenas, C. G.; White, R. E.; Gamboa-Aldeco, M. E., Eds. Springer New York: New York, NY, **2008**, 89-189.
29. Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, A., A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *594* (1), 1-19.

- 30.** Zhang, L.; Zhao, Z. J.; Gong, J., Nanostructured Materials for Heterogeneous Electrocatalytic CO₂ Reduction and their Related Reaction Mechanisms. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2017**, *56* (38), 11326-11353.
- 31.** Du, C.; Wang, X.; Chen, W.; Feng, S.; Wen, J.; Wu, Y. A., CO₂ transformation to multicarbon products by photocatalysis and electrocatalysis. *Materials Today Advances* **2020**, *6*, 100071.
- 32.** Kortlever, R.; Shen, J.; Schouten, K. J. P.; Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. M., Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6* (20), 4073-4082.
- 33.** Zhang, S.; Kang, P.; Meyer, T. J., Nanostructured Tin Catalysts for Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (5), 1734-1737.
- 34.** Baruch, M. F.; Pander, J. E.; White, J. L.; Bocarsly, A. B., Mechanistic Insights into the Reduction of CO₂ on Tin Electrodes using in Situ ATR-IR Spectroscopy. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (5), 3148-3156.
- 35.** Sun, Z.; Ma, T.; Tao, H.; Fan, Q.; Han, B., Fundamentals and Challenges of Electrochemical CO₂ Reduction Using Two-Dimensional Materials. *Chem* **2017**, *3* (4), 560-587.
- 36.** Wang, L.; Chen, W.; Zhang, D.; Du, Y.; Amal, R.; Qiao, S.; Wu, J.; Yin, Z., Surface strategies for catalytic CO₂ reduction: from two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms. *Chemical Society reviews* **2019**, *48* (21), 5310-5349.
- 37.** Peterson, A. A.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Nørskov, J. K., How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. *Energy & Environmental Science* **2010**, *3* (9), 1311-1315.
- 38.** Nie, X.; Esopi, M. R.; Janik, M. J.; Asthagiri, A., Selectivity of CO₂ reduction on copper electrodes: the role of the kinetics of elementary steps. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2013**, *52* (9), 2459-62.
- 39.** Habisreutinger, S. N.; Schmidt-Mende, L.; Stolarczyk, J. K., Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2013**, *52* (29), 7372-408.
- 40.** Garza, A. J.; Bell, A. T.; Head-Gordon, M., Mechanism of CO₂ Reduction at Copper Surfaces: Pathways to C₂ Products. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (2), 1490-1499.
- 41.** Geioushy, R. A.; Khaled, M. M.; Alhooshani, K.; Hakeem, A. S.; Rinaldi, A., Graphene/ZnO/Cu₂O electrocatalyst for selective conversion of CO₂ into n-propanol. *Electrochimica Acta* **2017**, *245*, 456-462.
- 42.** Munir, S.; Varzeghani, A. R.; Kaya, S., Electrocatalytic reduction of CO₂ to produce higher alcohols. *Sustainable Energy & Fuels* **2018**, *2* (11), 2532-2541.
- 43.** Hori, Y.; Takahashi, R.; Yoshinami, Y.; Murata, A., Electrochemical Reduction of CO at a Copper Electrode. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (36), 7075-7081.
- 44.** Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O., Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. *Electrochimica Acta* **1994**, *39* (11), 1833-1839.

45. Kuhl, K. P.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Jaramillo, T. F., New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (5), 7050.
46. Chang, X.; Wang, T.; Gong, J., CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts. *Energy & Environmental Science* **2016**, 9 (7), 2177-2196.
47. Yang, K. D.; Lee, C. W.; Jin, K.; Im, S. W.; Nam, K. T., Current Status and Bioinspired Perspective of Electrochemical Conversion of CO₂ to a Long-Chain Hydrocarbon. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, 8 (2), 538-545.
48. Ganesh, I., Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals – The role of nanomaterials and the commercialization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 59, 1269-1297.
49. Barlow, J. M.; Yang, J. Y., Thermodynamic Considerations for Optimizing Selective CO₂ Reduction by Molecular Catalysts. *ACS central science* **2019**, 5 (4), 580-588.
50. Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Chapter 4 - Homogeneous Hydrogenation of CO₂. In *Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels*, Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Eds. Elsevier: **2018**, 131-189.
51. Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R., Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Chemical reviews* **1995**, 95 (2), 259-272.
52. Kang, P.; Cheng, C.; Chen, Z.; Schauer, C. K.; Meyer, T. J.; Brookhart, M., Selective Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate by Water-Stable Iridium Dihydride Pincer Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134 (12), 5500-5503.
53. Jessop, P. G.; Joó, F.; Tai, C.-C., Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248 (21), 2425-2442.
54. Adegoke, K. A.; Radhakrishnan, S. G.; Gray, C. L.; Sowa, B.; Morais, C.; Rayess, P.; Rohwer, E. R.; Comminges, C.; Kokoh, K. B.; Roduner, E., Highly efficient formic acid and carbon dioxide electro-reduction to alcohols on indium oxide electrodes. *Sustainable Energy & Fuels* **2020**, 4 (8), 4030-4038.
55. Jitaru, M.; Lowy, D. A.; Toma, M.; Toma, B. C.; Oniciu, L., Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **1997**, 27 (8), 875-889.
56. Scibioh, M.; Viswanathan, B., Electrochemical reduction of carbon dioxide: A status report. *Proc. Indian Natn. Sci. Acad* **2004**, 70, 407-462.
57. Jones, J.-P.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A., Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances and Current Trends. *Israel Journal of Chemistry* **2014**, 54 (10), 1451-1466.
58. Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Chapter 7 - Electrochemical Reduction of CO₂. In *Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels*, Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Eds. Elsevier: **2018**, 307-371.
59. Zhang, Q.; Xu, W.; Xu, J.; Liu, Y.; Zhang, J., High performing and cost-effective metal/metal oxide/metal alloy catalysts/electrodes for low temperature CO₂ electroreduction. *Catalysis Today* **2018**, 318, 15-22.

60. Shoichiro, I.; Takehiko, T.; Kaname, I., Selective Formation of Formic Acid, Oxalic Acid, and Carbon Monoxide by Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1987**, *60* (7), 2517-2522.
61. Aurian-Blajeni, B., Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. In *Electrochemistry in Transition: From the 20th to the 21st Century*, Murphy, O. J.; Srinivasan, S.; Conway, B. E., Eds. Springer US: Boston, MA, **1992**, 381-396.
62. Yoshio, H.; Shin, S., Electrolytic Reduction of Carbon Dioxide at Mercury Electrode in Aqueous Solution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1982**, *55* (3), 660-665.
63. Yoshio, H.; Katsuhei, K.; Shin, S., Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chemistry Letters* **1985**, *14* (11), 1695-1698.
64. Azuma, M.; Hashimoto, K.; Hiramoto, M.; Watanabe, M.; Sakata, T., Carbon dioxide reduction at low temperature on various metal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1989**, *260* (2), 441-445.
65. Azuma, M.; Hashimoto, K.; Watanabe, M.; Sakata, T., Electrochemical reduction of carbon dioxide to higher hydrocarbons in a KHCO₃ aqueous solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *294* (1), 299-303.
66. Nakagawa, S.; Kudo, A.; Azuma, M.; Sakata, T., Effect of pressure on the electrochemical reduction of CO₂ on Group VIII metal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *308* (1), 339-343.
67. Chen, Y.; Li, C. W.; Kanan, M. W., Aqueous CO₂ Reduction at Very Low Overpotential on Oxide-Derived Au Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (49), 19969-19972.
68. Mistry, H.; Reske, R.; Zeng, Z.; Zhao, Z.-J.; Greeley, J.; Strasser, P.; Cuenya, B. R., Exceptional Size-Dependent Activity Enhancement in the Electroreduction of CO₂ over Au Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (47), 16473-16476.
69. Zhu, W.; Michalsky, R.; Metin, Ö.; Lv, H.; Guo, S.; Wright, C. J.; Sun, X.; Peterson, A. A.; Sun, S., Monodisperse Au Nanoparticles for Selective Electrocatalytic Reduction of CO₂ to CO. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (45), 16833-16836.
70. Ahangari, H. T.; Portail, T.; Marshall, A. T., Comparing the electrocatalytic reduction of CO₂ to CO on gold cathodes in batch and continuous flow electrochemical cells. *Electrochemistry Communications* **2019**, *101*, 78-81.
71. Koh, J. H.; Jeon, H. S.; Jee, M. S.; Nursanto, E. B.; Lee, H.; Hwang, Y. J.; Min, B. K., Oxygen Plasma Induced Hierarchically Structured Gold Electrocatalyst for Selective Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (2), 883-889.
72. Zhu, W.; Zhang, Y. J.; Zhang, H.; Lv, H.; Li, Q.; Michalsky, R.; Peterson, A. A.; Sun, S., Active and selective conversion of CO₂ to CO on ultrathin Au nanowires. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (46), 16132-5.
73. Huan, T. N.; Prakash, P.; Simon, P.; Rousse, G.; Xu, X.; Artero, V.; Gravel, E.; Doris, E.; Fontecave, M., CO₂ Reduction to CO in Water: Carbon Nanotube-Gold Nanohybrid as a Selective and Efficient Electrocatalyst. *ChemSusChem* **2016**, *9* (17), 2317-2320.

74. Lu, Q.; Rosen, J.; Zhou, Y.; Hutchings, G. S.; Kimmel, Y. C.; Chen, J. G.; Jiao, F., A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Nature communications* **2014**, *5* (1), 3242.
75. Rosen, J.; Hutchings, G. S.; Lu, Q.; Rivera, S.; Zhou, Y.; Vlachos, D. G.; Jiao, F., Mechanistic Insights into the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO on Nanostructured Ag Surfaces. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (7), 4293-4299.
76. Hatsukade, T.; Kuhl, K. P.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Jaramillo, T. F., Insights into the electrocatalytic reduction of CO₂ on metallic silver surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (27), 13814-13819.
77. Ham, Y. S.; Choe, S.; Kim, M. J.; Lim, T.; Kim, S.-K.; Kim, J. J., Electrodeposited Ag catalysts for the electrochemical reduction of CO₂ to CO. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *208*, 35-43.
78. Ma, M.; Trzeźniewski, B. J.; Xie, J.; Smith, W. A., Selective and Efficient Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide on Oxide-Derived Nanostructured Silver Electrocatalysts. *Angewandte Chemie* **2016**, *55* (33), 9748-9752.
79. Kim, D.; Lee, S.; Ocon, J. D.; Jeong, B.; Lee, J. K.; Lee, J., Insights into an autonomously formed oxygen-evacuated Cu₂O electrode for the selective production of C₂H₄ from CO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (2), 824-830.
80. Li, C. W.; Kanan, M. W., CO₂ Reduction at Low Overpotential on Cu Electrodes Resulting from the Reduction of Thick Cu₂O Films. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (17), 7231-7234.
81. Wang, W.; Ning, H.; Yang, Z.; Feng, Z.; Wang, J.; Wang, X.; Mao, Q.; Wu, W.; Zhao, Q.; Hu, H.; Song, Y.; Wu, M., Interface-induced controllable synthesis of Cu₂O nanocubes for electroreduction CO₂ to C₂H₄. *Electrochimica Acta* **2019**, *306*, 360-365.
82. Xie, H.; Wang, T.; Liang, J.; Li, Q.; Sun, S., Cu-based nanocatalysts for electrochemical reduction of CO₂. *Nano Today* **2018**, *21*, 41-54.
83. Wang, S.; Han, S.; Xin, G.; Lin, J.; Wei, R.; Lian, J.; Sun, K.; Zu, X.; Yu, Q., High-quality graphene directly grown on Cu nanoparticles for Cu-graphene nanocomposites. *Materials & Design* **2018**, *139*, 181-187.
84. Rendón-Calle, A.; Builes, S.; Calle-Vallejo, F., A brief review of the computational modeling of CO₂ electroreduction on Cu electrodes. *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, *9*, 158-165.
85. N. E. Şahin, C. Comminges, A. Le Valant, J. Kiener, J. Parmentier, T. W. Napporn, G. Melinte, O. Ersen, K. B. Kokoh, One-pot soft template synthesis of nanostructured copper supported mesoporous carbon FDU-15 electrocatalysts for efficient CO₂ reduction. *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 1371-1381.
86. Zhang, B.; Zhang, J., Rational design of Cu-based electrocatalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, *26* (6), 1050-1066.
87. Jin, L.; He, G.; Xue, J.; Xu, T.; Chen, H., Cu/graphene with high catalytic activity prepared by glucose blowing for reduction of p -nitrophenol. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *161*, 655-662.

88. Geiously, R. A.; Khaled, M. M.; Hakeem, A. S.; Alhooshani, K.; Basheer, C., High efficiency graphene/Cu₂O electrode for the electrochemical reduction of carbon dioxide to ethanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *785*, 138-143.
89. Ahn, S. T.; Abu-Baker, I.; Palmore, G. T. R., Electroreduction of CO₂ on polycrystalline copper: Effect of temperature on product selectivity. *Catalysis Today* **2017**, *288*, 24-29.
90. Varela, A. S.; Kroschel, M.; Reier, T.; Strasser, P., Controlling the selectivity of CO₂ electroreduction on copper: The effect of the electrolyte concentration and the importance of the local pH. *Catalysis Today* **2016**, *260*, 8-13.
91. Reske, R.; Mistry, H.; Behafarid, F.; Roldan Cuenya, B.; Strasser, P., Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO₂ on Cu nanoparticles. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (19), 6978-86.
92. Strasser, P.; Gliech, M.; Kuehl, S.; Moeller, T., Electrochemical processes on solid shaped nanoparticles with defined facets. *Chemical Society reviews* **2018**, *47* (3), 715-735.
93. Mistry, H.; Varela, A. S.; Bonifacio, C. S.; Zegkinoglou, I.; Sinev, I.; Choi, Y. W.; Kisslinger, K.; Stach, E. A.; Yang, J. C.; Strasser, P.; Cuenya, B. R., Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nature communications* **2016**, *7*, 12123.
94. Ma, M.; Djanashvili, K.; Smith, W. A., Controllable Hydrocarbon Formation from the Electrochemical Reduction of CO₂ over Cu Nanowire Arrays. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2016**, *55* (23), 6680-4.
95. Schouten, K. J. P.; Pérez Gallent, E.; Koper, M. T. M., The influence of pH on the reduction of CO and CO₂ to hydrocarbons on copper electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, *716*, 53-57.
96. Engelbrecht, A.; Hämmerle, M.; Moos, R.; Fleischer, M.; Schmid, G., Improvement of the selectivity of the electrochemical conversion of CO₂ to hydrocarbons using cupreous electrodes with in-situ oxidation by oxygen. *Electrochimica Acta* **2017**, *224*, 642-648.
97. Loiudice, A.; Lobaccaro, P.; Kamali, E. A.; Thao, T.; Huang, B. H.; Ager, J. W.; Buonsanti, R., Tailoring Copper Nanocrystals towards C₂ Products in Electrochemical CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2016**, *55* (19), 5789-92.
98. Kwon, Y.; Lum, Y.; Clark, E. L.; Ager, J. W.; Bell, A. T., CO₂ Electroreduction with Enhanced Ethylene and Ethanol Selectivity by Nanostructuring Polycrystalline Copper. *ChemElectroChem* **2016**, *3* (6), 1012-1019.
99. Scibioh, M. A.; Viswanathan, B., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide: a status report. *Proc. Indian Natl. Acad. Sci.* **2004**, *70* (3), 407-462.
100. Kapusta, S.; Hackerman, N., The Electroreduction of Carbon Dioxide and Formic Acid on Tin and Indium Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **1983**, *130* (3), 607-613.
101. Alvarez-Guerra, M.; Del Castillo, A.; Irabien, A., Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: Comparison with lead cathode. *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, *92* (4), 692-701.
102. Del Castillo, A.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A., Continuous electroreduction of CO₂ to formate using Sn gas diffusion electrodes. *AIChE Journal* **2014**, *60* (10), 3557-3564.

- 103.** Wang, Y.; Zhou, J.; Lv, W.; Fang, H.; Wang, W., Electrochemical reduction of CO₂ to formate catalyzed by electroplated tin coating on copper foam. *Applied Surface Science* **2016**, *362*, 394-398.
- 104.** Zhao, C.; Wang, J., Electrochemical reduction of CO₂ to formate in aqueous solution using electro-deposited Sn catalysts. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *293*, 161-170.
- 105.** Del Castillo, A.; Alvarez-Guerra, M.; Solla-Gullón, J.; Sáez, A.; Montiel, V.; Irabien, A., Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO₂ electroreduction to formate. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, *18*, 222-228.
- 106.** Wu, J.; Risalvato, F. G.; Ke, F.-S.; Pellechia, P. J.; Zhou, X.-D., Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide I. Effects of the Electrolyte on the Selectivity and Activity with Sn Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159* (7), F353-F359.
- 107.** Mizuno, T.; Ohta, K.; Sasaki, A.; Akai, T.; Hirano, M.; Kawabe, A., Effect of Temperature on Electrochemical Reduction of High-Pressure CO₂ with In, Sn, and Pb Electrodes. *Energy Sources* **1995**, *17* (5), 503-508.
- 108.** Hidetomo, N.; Shoichiro, I.; Yoshiyuki, O.; Kazumoto, I.; Masunobu, M.; Kaname, I., Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Various Metal Electrodes in Aqueous Potassium Hydrogen Carbonate Solution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63* (9), 2459-2462.
- 109.** Quan, F.; Zhong, D.; Song, H.; Jia, F.; Zhang, L., A highly efficient zinc catalyst for selective electroreduction of carbon dioxide in aqueous NaCl solution. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (32), 16409-16413.
- 110.** Rosen, J.; Hutchings, G. S.; Lu, Q.; Forest, R. V.; Moore, A.; Jiao, F., Electrodeposited Zn Dendrites with Enhanced CO Selectivity for Electrocatalytic CO₂ Reduction. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (8), 4586-4591.
- 111.** Won da, H.; Shin, H.; Koh, J.; Chung, J.; Lee, H. S.; Kim, H.; Woo, S. I., Highly Efficient, Selective, and Stable CO₂ Electroreduction on a Hexagonal Zn Catalyst. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2016**, *55* (32), 9297-300.
- 112.** Innocent, B.; Liaigre, D.; Pasquier, D.; Ropital, F.; Léger, J. M.; Kokoh, K. B., Electroreduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium. *Journal of Applied Electrochemistry* **2008**, *39* (2), 227-232.
- 113.** Kim, C.; Dionigi, F.; Beermann, V.; Wang, X.; Moller, T.; Strasser, P., Alloy Nanocatalysts for the Electrochemical Oxygen Reduction (ORR) and the Direct Electrochemical Carbon Dioxide Reduction Reaction (CO₂RR). *Advanced materials* **2019**, *31* (31), 1805617.
- 114.** He, J.; Johnson, N. J. J.; Huang, A.; Berlinguette, C. P., Electrocatalytic Alloys for CO₂ Reduction. *ChemSusChem* **2018**, *11* (1), 48-57.
- 115.** Watanabe, M.; Shibata, M.; Kato, A., The Selective and Reversible Reduction of CO₂ on Cu Alloy Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *183*, 3382-3389.
- 116.** Zhu, W.; Tackett, B. M.; Chen, J. G.; Jiao, F., Bimetallic Electrocatalysts for CO₂ Reduction. In *Electrocatalysis*, Shao, M., Ed. Springer International Publishing: Cham, **2020**, 105-125.

- 117.** Wang, C.; Cao, M.; Jiang, X.; Wang, M.; Shen, Y., A catalyst based on copper-cadmium bimetal for electrochemical reduction of CO₂ to CO with high faradaic efficiency. *Electrochimica Acta* **2018**, *271*, 544-550.
- 118.** Yin, Z.; Gao, D.; Yao, S.; Zhao, B.; Cai, F.; Lin, L.; Tang, P.; Zhai, P.; Wang, G.; Ma, D.; Bao, X., Highly selective palladium-copper bimetallic electrocatalysts for the electrochemical reduction of CO₂ to CO. *Nano Energy* **2016**, *27*, 35-43.
- 119.** Mun, Y.; Lee, S.; Cho, A.; Kim, S.; Han, J. W.; Lee, J., Cu-Pd alloy nanoparticles as highly selective catalysts for efficient electrochemical reduction of CO₂ to CO. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *246*, 82-88.
- 120.** Yoshio, H.; Akira, M.; Shin-ya, I., Enhanced Evolution of CO and Suppressed Formation of Hydrocarbons in Electroreduction of CO₂ at a Copper Electrode Modified with Cadmium. *Chemistry Letters* **1990**, *19* (7), 1231-1234.
- 121.** Katoh, A.; Uchida, H.; Shibata, M.; Watanabe, M., Design of Electrocatalyst for CO₂ Reduction: V. Effect of the Microcrystalline Structures of Cu-Sn and Cu-Zn Alloys on the Electrocatalysis of Reduction. *Journal of The Electrochemical Society* **1994**, *141* (8), 2054-2058.
- 122.** Kim, D.; Resasco, J.; Yu, Y.; Asiri, A. M.; Yang, P., Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold-copper bimetallic nanoparticles. *Nature communications* **2014**, *5* (1), 4948.
- 123.** Li, Q.; Fu, J.; Zhu, W.; Chen, Z.; Shen, B.; Wu, L.; Xi, Z.; Wang, T.; Lu, G.; Zhu, J.-j.; Sun, S., Tuning Sn-Catalysis for Electrochemical Reduction of CO₂ to CO via the Core/Shell Cu/SnO₂ Structure. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (12), 4290-4293.
- 124.** Rasul, S.; Anjum, D. H.; Jedidi, A.; Minenkov, Y.; Cavallo, L.; Takanebe, K., A Highly Selective Copper-Indium Bimetallic Electrocatalyst for the Electrochemical Reduction of Aqueous CO₂ to CO. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2015**, *54* (7), 2146-2150.
- 125.** Sun, K.; Cheng, T.; Wu, L.; Hu, Y.; Zhou, J.; MacLennan, A.; Jiang, Z.; Gao, Y.; Goddard, W. A.; Wang, Z., Ultrahigh Mass Activity for Carbon Dioxide Reduction Enabled by Gold-Iron Core-Shell Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (44), 15608-15611.
- 126.** Ma, S.; Sadakiyo, M.; Heima, M.; Luo, R.; Haasch, R. T.; Gold, J. I.; Yamauchi, M.; Kenis, P. J. A., Electroreduction of Carbon Dioxide to Hydrocarbons Using Bimetallic Cu-Pd Catalysts with Different Mixing Patterns. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (1), 47-50.
- 127.** Chang, Z.; Huo, S.; Zhang, W.; Fang, J.; Wang, H., The Tunable and Highly Selective Reduction Products on Ag@Cu Bimetallic Catalysts Toward CO₂ Electrochemical Reduction Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (21), 11368-11379.
- 128.** Clark, E. L.; Hahn, C.; Jaramillo, T. F.; Bell, A. T., Electrochemical CO₂ Reduction over Compressively Strained CuAg Surface Alloys with Enhanced Multi-Carbon Oxygenate Selectivity. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (44), 15848-15857.

- 129.** Monzó, J.; Malewski, Y.; Kortlever, R.; Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Koper, M. T. M.; Rodriguez, P., Enhanced electrocatalytic activity of Au@Cu core@shell nanoparticles towards CO₂ reduction. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (47), 23690-23698.
- 130.** Chang, Z.-Y.; Huo, S.-J.; He, J.-M.; Fang, J.-H., Facile synthesis of Cu–Ag bimetallic electrocatalyst with prior C₂ products at lower overpotential for CO₂ electrochemical reduction. *Surfaces and Interfaces* **2017**, *6*, 116-121.
- 131.** Zhang, S.; Kang, P.; Bakir, M.; Lapidés, A. M.; Dares, C. J.; Meyer, T. J., Polymer-supported CuPd nanoalloy as a synergistic catalyst for electrocatalytic reduction of carbon dioxide to methane. *Proc Natl Acad Sci USA* **2015**, *112* (52), 15809-15814.
- 132.** Hoang, T. T. H.; Verma, S.; Ma, S.; Fister, T. T.; Timoshenko, J.; Frenkel, A. I.; Kenis, P. J. A.; Gewirth, A. A., Nanoporous Copper–Silver Alloys by Additive-Controlled Electrodeposition for the Selective Electroreduction of CO₂ to Ethylene and Ethanol. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (17), 5791-5797.
- 133.** Peterson, A. A.; Nørskov, J. K., Activity Descriptors for CO₂ Electroreduction to Methane on Transition-Metal Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3* (2), 251-258.
- 134.** Kuhl, K. P.; Hatsukade, T.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Kibsgaard, J.; Jaramillo, T. F., Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane and Methanol on Transition Metal Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (40), 14107-14113.
- 135.** Grote, J. P.; Zeradjanin, A. R.; Cherevko, S.; Savan, A.; Breitbach, B.; Ludwig, A.; Mayrhofer, K. J. J., Screening of material libraries for electrochemical CO₂ reduction catalysts - Improving selectivity of Cu by mixing with Co. *Journal of Catalysis* **2016**, *343*, 248-256.
- 136.** Manthiram, K.; Beberwyck, B. J.; Alivisatos, A. P., Enhanced electrochemical methanation of carbon dioxide with a dispersible nanoscale copper catalyst. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (38), 13319-25.
- 137.** Luc, W.; Collins, C.; Wang, S.; Xin, H.; He, K.; Kang, Y.; Jiao, F., Ag–Sn Bimetallic Catalyst with a Core–Shell Structure for CO₂ Reduction. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (5), 1885-1893.
- 138.** Fan, C.; Dunfeng, G.; Rui, S.; Yifan, Y.; Ting, H.; Shu, M.; Guoxiong, W.; Xinhe, B., Effect of metal deposition sequence in carbon-supported Pd-Pt catalysts on activity towards CO₂ electroreduction to formate. *Electrochemistry Communications* **2017**, *76*, 1-5.
- 139.** Kortlever, R.; Peters, I.; Koper, S.; Koper, M. T. M., Electrochemical CO₂ Reduction to Formic Acid at Low Overpotential and with High Faradaic Efficiency on Carbon-Supported Bimetallic Pd–Pt Nanoparticles. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (7), 3916-3923.
- 140.** Kortlever, R.; Balemans, C.; Kwon, Y.; Koper, M. J. C. T., Electrochemical CO₂ reduction to formic acid on a Pd-based formic acid oxidation catalyst. *Catalysis Today* **2015**, *244*, 58-62.
- 141.** Bai, X.; Chen, W.; Zhao, C.; Li, S.; Song, Y.; Ge, R.; Wei, W.; Sun, Y., Exclusive Formation of Formic Acid from CO₂ Electroreduction by a Tunable Pd-Sn Alloy. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2017**, *56* (40), 12219-12223.
- 142.** Lee, S.; Park, G.; Lee, J., Importance of Ag–Cu Biphasic Boundaries for Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to Ethanol. *ACS Catalysis* **2017**, *7* (12), 8594-8604.

- 143.** Jovanov, Z. P.; Hansen, H. A.; Varela, A. S.; Malacrida, P.; Peterson, A. A.; Nørskov, J. K.; Stephens, I. E. L.; Chorkendorff, I., Opportunities and challenges in the electrocatalysis of CO₂ and CO reduction using bifunctional surfaces: A theoretical and experimental study of Au–Cd alloys. *Journal of Catalysis* **2016**, *343*, 215-231.
- 144.** Hahn, C.; Abram, D. N.; Hansen, H. A.; Hatsukade, T.; Jackson, A.; Johnson, N. C.; Hellstern, T. R.; Kuhl, K. P.; Cave, E. R.; Feaster, J. T.; Jaramillo, T. F., Synthesis of thin film AuPd alloys and their investigation for electrocatalytic CO₂ reduction. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (40), 20185-20194.
- 145.** Ren, D.; Ang, B. S.-H.; Yeo, B. S., Tuning the Selectivity of Carbon Dioxide Electroreduction toward Ethanol on Oxide-Derived CuZn Catalysts. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (12), 8239-8247.
- 146.** Lu, L.; Sun, X.; Ma, J.; Yang, D.; Wu, H.; Zhang, B.; Zhang, J.; Han, B., Highly Efficient Electroreduction of CO₂ to Methanol on Palladium–Copper Bimetallic Aerogels. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2018**, *57* (43), 14149-14153.
- 147.** Zhang, W.; Qin, Q.; Dai, L.; Qin, R.; Zhao, X.; Chen, X.; Ou, D.; Chen, J.; Chuong, T. T.; Wu, B.; Zheng, N., Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methanol on Hierarchical Pd/SnO₂ Nanosheets with Abundant Pd–O–Sn Interfaces. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2018**, *57* (30), 9475-9479.
- 148.** Wen, G.; Lee, D. U.; Ren, B.; Hassan, F. M.; Jiang, G.; Cano, Z. P.; Gostick, J.; Croiset, E.; Bai, Z.; Yang, L.; Chen, Z., Orbital Interactions in Bi-Sn Bimetallic Electrocatalysts for Highly Selective Electrochemical CO₂ Reduction toward Formate Production. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8* (31), 1802427.
- 149.** Takashima, T.; Suzuki, T.; Irie, H. J. E. A., Electrochemical carbon dioxide reduction on copper-modified palladium nanoparticles synthesized by underpotential deposition. *Electrochimica Acta* **2017**, *229*, 415-421.
- 150.** Morimoto, M.; Takatsuji, Y.; Yamasaki, R.; Hashimoto, H.; Nakata, I.; Sakakura, T.; Haruyama, T., Electrodeposited Cu-Sn Alloy for Electrochemical CO₂ Reduction to CO/HCOO⁻. *Electrocatalysis* **2018**, *9* (3), 323-332.
- 151.** Zhang, B.; Sun, L., Artificial photosynthesis: opportunities and challenges of molecular catalysts. *Chemical Society reviews* **2019**, *48* (7), 2216-2264.
- 152.** Meshitsuka, S.; Ichikawa, M.; Tamaru, K., Electrocatalysis by metal phthalocyanines in the reduction of carbon dioxide. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1974**, (5), 158-159.
- 153.** Ishida, H.; Machan, C.; Robert, M.; Iwasawa, N., Editorial: Molecular Catalysts for CO₂ Fixation/Reduction. *Frontiers in Chemistry* **2020**, *8* (59).
- 154.** Hitoshi Ishida, C. M., Marc Robert and Nobuharu Iwasawa, Molecular Catalysts For CO₂ Fixation/Reduction. *Frontiers in Chemistry* **2020**.
- 155.** Lim, R. J.; Xie, M.; Sk, M. A.; Lee, J.-M.; Fisher, A.; Wang, X.; Lim, K. H., A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular catalysts. *Catalysis Today* **2014**, *233*, 169-180.

- 156.** Rakowski Dubois, M.; Dubois, D. L., Development of Molecular Electrocatalysts for CO₂ Reduction and H₂ Production/Oxidation. *Accounts of chemical research* **2009**, *42* (12), 1974-1982.
- 157.** Isaacs, M.; Canales, J. C.; Aguirre, M. J.; Estiú, G.; Caruso, F.; Ferraudi, G.; Costamagna, J., Electrocatalytic reduction of CO₂ by aza-macrocyclic complexes of Ni(II), Co(II), and Cu(II). Theoretical contribution to probable mechanisms. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *339*, 224-224-232.
- 158.** Costamagna, J.; Ferraudi, G.; Canales, J.; Vargas, J., Carbon dioxide activation by aza-macrocyclic complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *148*, 221-248.
- 159.** Francke, R.; Schille, B.; Roemelt, M., Homogeneously Catalyzed Electroreduction of Carbon Dioxide-Methods, Mechanisms, and Catalysts. *Chemical reviews* **2018**, *118* (9), 4631-4701.
- 160.** Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J., A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chemical Society reviews* **2014**, *43* (2), 631-675.
- 161.** Boutin, E.; Merakeb, L.; Ma, B.; Boudy, B.; Wang, M.; Bonin, J.; Anxolabehere-Mallart, E.; Robert, M., Molecular catalysis of CO₂ reduction: recent advances and perspectives in electrochemical and light-driven processes with selected Fe, Ni and Co aza macrocyclic and polypyridine complexes. *Chemical Society reviews* **2020**.
- 162.** Kapusta, S.; Hackerman, N., Carbon Dioxide Reduction at a Metal Phthalocyanine Catalyzed Carbon Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* **1984**, *131* (7), 1511-1514.
- 163.** Christensen, P. A.; Hamnett, A.; Muir, A. V. G., An in-situ ftir study of the electroreduction of CO₂ by copc-coated edge graphite electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, *241* (1), 361-371.
- 164.** Lieber, C. M.; Lewis, N. S., Catalytic reduction of carbon dioxide at carbon electrodes modified with cobalt phthalocyanine. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106* (17), 5033-5034.
- 165.** Furuya, N.; Matsui, K., Electroreduction of carbon dioxide on gas-diffusion electrodes modified by metal phthalocyanines. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1989**, *271* (1), 181-191.
- 166.** Hammouche, M.; Lexa, D.; Momenteau, M.; Saveant, J. M., Chemical catalysis of electrochemical reactions. Homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron("0") porphyrins. Role of the addition of magnesium cations. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (22), 8455-8466.
- 167.** Kramer, W. W.; McCrory, C. C. L., Polymer coordination promotes selective CO₂ reduction by cobalt phthalocyanine. *Chemical science* **2016**, *7* (4), 2506-2515.
- 168.** Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M., A Local Proton Source Enhances CO₂ Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst. *Science* **2012**, *338* (6103), 90-94.
- 169.** Sonoyama, N.; Kirii, M.; Sakata, T., Electrochemical reduction of CO₂ at metal-porphyrin supported gas diffusion electrodes under high pressure CO₂. *Electrochemistry Communications* **1999**, *1* (6), 213-216.

- 170.** Kornienko, N.; Zhao, Y.; Kley, C. S.; Zhu, C.; Kim, D.; Lin, S.; Chang, C. J.; Yaghi, O. M.; Yang, P., Metal–Organic Frameworks for Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (44), 14129-14135.
- 171.** Slater, S.; Wagenknecht, J. H., Electrochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by Rh(diphos)₂Cl. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106* (18), 5367-5368.
- 172.** DuBois, D. L.; Miedaner, A., Mediated electrochemical reduction of CO₂. Preparation and comparison of an isoelectronic series of complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109* (1), 113-117.
- 173.** DuBois, D. L.; Miedaner, A.; Haltiwanger, R. C., Electrochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by [Pd(triphosphine)(solvent)](BF₄)₂ complexes: synthetic and mechanistic studies. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (23), 8753-8764.
- 174.** Szymaszek, A.; Pruchnik, F. P., Electrochemical reduction of carbon dioxide in the presence of RhCl(CO)(PPh₃)₂ and IrCl(CO)(PPh₃)₂. *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, *376* (1), 133-140.
- 175.** Angamuthu, R.; Byers, P.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Bouwman, E., Electrocatalytic CO₂ Conversion to Oxalate by a Copper Complex. *Science* **2010**, *327* (5963), 313-315.
- 176.** Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziesel, R., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by Re(bipy)(CO)₃Cl (bipy = 2,2'-bipyridine). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, (6), 328-330.
- 177.** Hitoshi, I.; Koji, T.; Toshio, T., The Electrochemical Reduction Of CO₂ Catalyzed By Ruthenium Carbonyl Complexes. *Chemistry Letters* **1985**, *14* (3), 405-406.
- 178.** Ishida, H.; Tanaka, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T., Selective formation of HCOO⁻ in the electrochemical CO₂ reduction catalysed by [Ru(bpy)₂(CO)₂]₂⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1987**, (2), 131-132.
- 179.** Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T., Electrochemical CO₂ reduction catalyzed by ruthenium complexes [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ and [Ru(bpy)₂(CO)Cl]⁺. Effect of pH on the formation of CO and HCOO. *Organometallics* **1987**, *6* (1), 181-186.
- 180.** Ramos Sende, J. A.; Arana, C. R.; Hernandez, L.; Potts, K. T.; Keshevarz-K, M.; Abruna, H. D., Electrocatalysis of CO₂ Reduction in Aqueous Media at Electrodes Modified with Electropolymerized Films of Vinylterpyridine Complexes of Transition Metals. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34* (12), 3339-3348.
- 181.** Meser Ali, M.; Sato, H.; Mizukawa, T.; Tsuge, K.; Haga, M.-a.; Tanaka, K., Selective formation of HCO₂⁻ and C₂O₄²⁻ in electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by mono- and di-nuclear ruthenium complexes. *Chemical Communications* **1998**, (2), 249-250.
- 182.** Wang, M.; Chen, L.; Lau, T.-C.; Robert, M., A Hybrid Co Quaterpyridine Complex/Carbon Nanotube Catalytic Material for CO₂ Reduction in Water. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (26), 7769-7773.
- 183.** Fujita, E.; Milder, S. J.; Brunschwig, B. S., Photophysical properties of covalently attached tris(bipyridine)ruthenium(2+) and Mcyclam²⁺ (M = nickel, H₂) complexes. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31* (11), 2079-2085.

- 184.** Fujihira, M.; Hirata, Y.; Suga, K., Electrocatalytic reduction of CO₂ by nickel(II) cyclam: Study of the reduction mechanism on mercury by cyclic voltammetry, polarography and electrocapillarity. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *292* (1), 199-215.
- 185.** Beley, M.; Collin, J. P.; Ruppert, R.; Sauvage, J. P., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by nickel cyclam²⁺ in water: study of the factors affecting the efficiency and the selectivity of the process. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108* (24), 7461-7467.
- 186.** Balazs, G. B.; Anson, F. C., The adsorption of Ni(cyclam)⁺ at mercury electrodes and its relation to the electrocatalytic reduction of CO₂. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *322* (1), 325-345.
- 187.** Balazs, G. B.; Anson, F. C., Effects of CO on the electrocatalytic activity of Ni (cyclam)²⁺ toward the reduction of CO₂. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *361* (1), 149-157.
- 188.** Collin, J. P.; Jouaiti, A.; Sauvage, J. P., Electrocatalytic properties of (tetraazacyclotetradecane)nickel(2+) and Ni₂(biscyclam)⁴⁺ with respect to carbon dioxide and water reduction. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27* (11), 1986-1990.
- 189.** Endrődi, B.; Bencsik, G.; Darvas, F.; Jones, R.; Rajeshwar, K.; Janáky, C., Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide. *Progress in Energy and Combustion Science* **2017**, *62*, 133-154.
- 190.** Holade, Y.; Sahin, N.; Servat, K.; Napporn, T.; Kokoh, K., Recent Advances in Carbon Supported Metal Nanoparticles Preparation for Oxygen Reduction Reaction in Low Temperature Fuel Cells. *Catalysts* **2015**, *5* (1), 310-348.
- 191.** Holade, Y.; Morais, C.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B., Enhancing the available specific surface area of carbon supports to boost the electroactivity of nanostructured Pt catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (46), 25609-25620.
- 192.** Wang, Q.; Wang, X.; Wu, C.; Cheng, Y.; Sun, Q.; Yu, H., Enhanced electroreduction of CO₂ and simultaneous degradation of organic pollutants using a Sn-based carbon nanotubes/carbon black hybrid gas diffusion cathode. *Journal of CO₂ Utilization* **2018**, *26*, 425-433.
- 193.** Wang, Q.; Wang, X.; Wu, C.; Cheng, Y.; Sun, Q.; Dong, H.; Yu, H., Electrodeposition of tin on Nafion-bonded carbon black as an active catalyst layer for efficient electroreduction of CO₂ to formic acid. *Scientific reports* **2017**, *7* (1), 13711.
- 194.** Pan, Y.; Lin, R.; Chen, Y.; Liu, S.; Zhu, W.; Cao, X.; Chen, W.; Wu, K.; Cheong, W. C.; Wang, Y.; Zheng, L.; Luo, J.; Lin, Y.; Liu, Y.; Liu, C.; Li, J.; Lu, Q.; Chen, X.; Wang, D.; Peng, Q.; Chen, C.; Li, Y., Design of Single-Atom Co-N(5) Catalytic Site: A Robust Electrocatalyst for CO₂ Reduction with Nearly 100% CO Selectivity and Remarkable Stability. *J Am Chem Soc* **2018**, *140* (12), 4218-4221.
- 195.** Ye, S.; Fan, G.; Xu, J.; Yang, L.; Li, F., Nickel-nitrogen-modified porous carbon/carbon nanotube hybrid with necklace-like geometry: An efficient and durable electrocatalyst for selective reduction of CO₂ to CO in a wide negative potential region. *Electrochimica Acta* **2020**, *334*, 135583.

- 196.** Liu, X.; Zhu, L.; Wang, H.; He, G.; Bian, Z., Catalysis performance comparison for electrochemical reduction of CO₂ on Pd–Cu/graphene catalyst. *RSC Advances* **2016**, *6* (44), 38380-38387.
- 197.** Yuan, J.; Zhi, W.-Y.; Liu, L.; Yang, M.-P.; Wang, H.; Lu, J.-X., Electrochemical reduction of CO₂ at metal-free N-functionalized graphene oxide electrodes. *Electrochimica Acta* **2018**, *282*, 694-701.
- 198.** Larrazábal, G. O.; Martín, A. J.; Pérez-Ramírez, J., Building Blocks for High Performance in Electrocatalytic CO₂ Reduction: Materials, Optimization Strategies, and Device Engineering. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (16), 3933-3944.
- 199.** Hayden, B. E., Particle Size and Support Effects in Electrocatalysis. *Accounts of chemical research* **2013**, *46* (8), 1858-1866.
- 200.** Graciani, J.; Mudiyansele, K.; Xu, F.; Baber, A. E.; Evans, J.; Senanayake, S. D.; Stacchiola, D. J.; Liu, P.; Hrbek, J.; Fernández Sanz, J.; Rodríguez, J. A., Catalysis. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO₂. *Science* **2014**, *345* (6196), 546-50.
- 201.** Kowal, A.; Li, M.; Shao, M.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Zhang, J.; Marinkovic, N. S.; Liu, P.; Frenkel, A. I.; Adzic, R. R., Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. *Nature materials* **2009**, *8* (4), 325-30.
- 202.** Rogers, C.; Perkins, W. S.; Veber, G.; Williams, T. E.; Cloke, R. R.; Fischer, F. R., Synergistic Enhancement of Electrocatalytic CO₂ Reduction with Gold Nanoparticles Embedded in Functional Graphene Nanoribbon Composite Electrodes. *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (11), 4052-4061.
- 203.** Li, X.; Wang, H.; Robinson, J. T.; Sanchez, H.; Diankov, G.; Dai, H., Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (43), 15939-15944.
- 204.** Yang, H. B.; Hung, S.-F.; Liu, S.; Yuan, K.; Miao, S.; Zhang, L.; Huang, X.; Wang, H.-Y.; Cai, W.; Chen, R.; Gao, J.; Yang, X.; Chen, W.; Huang, Y.; Chen, H. M.; Li, C. M.; Zhang, T.; Liu, B., Atomically dispersed Ni(i) as the active site for electrochemical CO₂ reduction. *Nature Energy* **2018**, *3* (2), 140-147.
- 205.** Zheng, T.; Jiang, K.; Ta, N.; Hu, Y.; Zeng, J.; Liu, J.; Wang, H., Large-Scale and Highly Selective CO₂ Electrocatalytic Reduction on Nickel Single-Atom Catalyst. *Joule* **2019**, *3* (1), 265-278.
- 206.** Speyer, R., Thermal Analysis of Materials. *CRC Press* **1993**.
- 207.** Bragg, W. H.; Bragg, W. L., The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1913**, *88* (605), 428-438.
- 208.** Fultz, B.; Howe, J. M., Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg* **2013**, 764.
- 209.** Buhr, E.; Senftleben, N.; Klein, T.; Bergmann, D.; Gnieser, D.; Frase, C. G.; Bosse, H., Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy in transmission mode. *Measurement Science and Technology* **2009**, *20* (8).

- 210.** Mast, J.; Verleysen, E.; Hodoroaba, V.-D.; Kaegi, R., Characterization of nanomaterials by transmission electron microscopy: Measurement procedures. In *Characterization of Nanoparticles*, **2020**, 29-48.
- 211.** Kumar, P. S.; Pavithra, K. G.; Naushad, M., Characterization techniques for nanomaterials. In *Nanomaterials for Solar Cell Applications*, **2019**, pp 97-124.
- 212.** Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. **2001**.
- 213.** Bockris, J. O. M.; Reddy, A. K. N.; Gamboa-Aldeco, M., Modern Electrochemistry Second Edition Fundamentals of Electrodeics. *Kluwer Academic Publishers* **2002**.
- 214.** Bockris, J. O. M.; E.Conway, B.; White, R. E., Modern aspects of electrochemistry. *Springer Science + Business Media* **1992**.
- 215.** Léger, J.-M.; Hahn, F., Chapter 3 - Contribution of In-situ Infrared Reflectance Spectroscopy in the Study of Nanostructured Fuel Cell Electrodes. In *In-situ Spectroscopic Studies of Adsorption at the Electrode and Electrocatalysis*, Sun, S.-G.; Christensen, P. A.; Wieckowski, A., Eds. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, **2007**, 63-98.
- 216.** Kohli, R.; Mittal, K. L., Methods for Assessing Surface Cleanliness. In *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 12*, **2019**, 23-105.
- 217.** Lin, R.; Guo, J.; Li, X.; Patel, P.; Seifitokaldani, A., Electrochemical Reactors for CO₂ Conversion. *Catalysts* **2020**, 10 (5), 473.
- 218.** Küngas, R., Review—Electrochemical CO₂ Reduction for CO Production: Comparison of Low- and High-Temperature Electrolysis Technologies. *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, 167 (4), 044508.
- 219.** Fan, L.; Xia, C.; Yang, F.; Wang, J.; Wang, H.; Lu, Y., Strategies in catalysts and electrolyzer design for electrochemical CO₂ reduction toward C₂+ products. *Science Advances* **2020**, 6 (8), eaay3111.
- 220.** Yu, F.; Wei, P.; Yang, Y.; Chen, Y.; Guo, L.; Peng, Z., Material design at nano and atomic scale for electrocatalytic CO₂ reduction. *Nano Materials Science* **2019**, 1 (1), 60-69.
- 221.** Sebastián-Pascual, P.; Mezzavilla, S.; Stephens, I. E. L.; Escudero-Escribano, M., Structure-Sensitivity and Electrolyte Effects in CO₂ Electroreduction: From Model Studies to Applications. **2019**, 11 (16), 3626-3645.
- 222.** Bevilacqua, M.; Filippi, J.; Miller, H. A.; Vizza, F., Recent Technological Progress in CO₂ Electroreduction to Fuels and Energy Carriers in Aqueous Environments. *Energy Technology* **2015**, 3 (3), 197-210.
- 223.** Burdyny, T.; Smith, W. A., CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions. *Energy & Environmental Science* **2019**, 12 (5), 1442-1453.
- 224.** Weekes, D. M.; Salvatore, D. A.; Reyes, A.; Huang, A.; Berlinguette, C. P., Electrolytic CO₂ Reduction in a Flow Cell. *Accounts of chemical research* **2018**, 51 (4), 910-918.
- 225.** Lu, X.; Leung, D. Y. C.; Wang, H.; Leung, M. K. H.; Xuan, J., Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid. *ChemElectroChem* **2014**, 1 (5), 836-849.

- 226.** Sánchez, O. G.; Birdja, Y. Y.; Bulut, M.; Vaes, J.; Breugelmans, T.; Pant, D., Recent advances in industrial CO₂ electroreduction. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2019**, *16*, 47-56.
- 227.** Yamamoto, T.; Tryk, D. A.; Fujishima, A.; Ohata, H., Production of syngas plus oxygen from CO₂ in a gas-diffusion electrode-based electrolytic cell. *Electrochimica Acta* **2002**, *47* (20), 3327-3334.
- 228.** Merino-Garcia, I.; Alvarez-Guerra, E.; Albo, J.; Irabien, A., Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *305*, 104-120.
- 229.** Yang, H.; Kaczur, J. J.; Sajjad, S. D.; Masel, R. I., Electrochemical conversion of CO₂ to formic acid utilizing Sustainion™ membranes. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, *20*, 208-217.
- 230.** Lee, W.; Kim, Y. E.; Youn, M. H.; Jeong, S. K.; Park, K. T., Catholyte-Free Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (23), 6883-6887.
- 231.** Salvatore, D. A.; Weekes, D. M.; He, J.; Dettelbach, K. E.; Li, Y. C.; Mallouk, T. E.; Berlinguette, C. P., Electrolysis of Gaseous CO₂ to CO in a Flow Cell with a Bipolar Membrane. *ACS Energy Letters* **2018**, *3* (1), 149-154.
- 232.** Jeanty, P.; Scherer, C.; Magori, E.; Wiesner-Fleischer, K.; Hinrichsen, O.; Fleischer, M., Upscaling and continuous operation of electrochemical CO₂ to CO conversion in aqueous solutions on silver gas diffusion electrodes. *Journal of CO₂ Utilization* **2018**, *24*, 454-462.
- 233.** Whipple, D. T.; Finke, E. C.; Kenis, P. J. A., Microfluidic Reactor for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: The Effect of pH. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2010**, *13* (9), B109.
- 234.** Ebbesen, S. D.; Mogensen, M., Electrolysis of carbon dioxide in Solid Oxide Electrolysis Cells. *Journal of Power Sources* **2009**, *193* (1), 349-358.
- 235.** Cinti, G.; Discepoli, G.; Bidini, G.; Lanzini, A.; Santarelli, M., Co-electrolysis of water and CO₂ in a solid oxide electrolyzer (SOE) stack. *International Journal Of Energy Research* **2016**, *40* (2), 207-215.
- 236.** Zhang, L.; Hu, S.; Zhu, X.; Yang, W., Electrochemical reduction of CO₂ in solid oxide electrolysis cells. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, *26* (4), 593-601.
- 237.** Zhang, X.; Song, Y.; Wang, G.; Bao, X., Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in high-temperature solid oxide electrolysis cells: Recent advance in cathodes. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, *26* (5), 839-853.
- 238.** Xu, C.; Zhen, S.; Ren, R.; Chen, H.; Song, W.; Wang, Z.; Sun, W.; Sun, K., Cu-Doped Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} as a highly active cathode for solid oxide electrolytic cells. *Chemical Communications* **2019**, *55* (55), 8009-8012.
- 239.** Martín, A. J.; Larrazábal, G. O.; Pérez-Ramírez, J., Towards sustainable fuels and chemicals through the electrochemical reduction of CO₂: lessons from water electrolysis. *Green Chemistry* **2015**, *17* (12), 5114-5130.
- 240.** O'Hayre, R.; Barnett, D. M.; Prinz, F. B., The Triple Phase Boundary. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152* (2), A439.

- 241.** Weng, L. C.; Bell, A. T.; Weber, A. Z., Modeling gas-diffusion electrodes for CO₂ reduction. *Physical chemistry chemical physics* **2018**, *20* (25), 16973-16984.
- 242.** Jhong, H.-R. M.; Brushett, F. R.; Kenis, P. J. A., The Effects of Catalyst Layer Deposition Methodology on Electrode Performance. *Advanced Energy Materials* **2013**, *3* (5), 589-599.
- 243.** Delacourt, C.; Ridgway, P. L.; Kerr, J. B.; Newman, J., Design of an Electrochemical Cell Making Syngas (CO+H₂) from CO₂ and H₂O Reduction at Room Temperature. *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, *155* (1), B42.
- 244.** Liu, K.; Smith, W. A.; Burdyny, T., Introductory Guide to Assembling and Operating Gas Diffusion Electrodes for Electrochemical CO₂ Reduction. *ACS Energy Letters* **2019**, *4* (3), 639-643.
- 245.** Bitar, Z.; Fecant, A.; Trela-Baudot, E.; Chardon-Noblat, S.; Pasquier, D., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide on indium coated gas diffusion electrodes— Comparison with indium foil. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *189*, 172-180.
- 246.** Dinh, C. T.; Burdyny, T.; Kibria, M. G.; Seifitokaldani, A.; Gabardo, C. M.; García de Arquer, F. P.; Kiani, A.; Edwards, J. P.; De Luna, P.; Bushuyev, O. S.; Zou, C.; Quintero-Bermudez, R.; Pang, Y.; Sinton, D.; Sargent, E. H., CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science* **2018**, *360* (6390), 783-787.
- 247.** Aeshala, L. M.; Uppaluri, R. G.; Verma, A., Effect of cationic and anionic solid polymer electrolyte on direct electrochemical reduction of gaseous CO₂ to fuel. *Journal of CO2 Utilization* **2013**, *3-4*, 49-55.
- 248.** Aeshala, L. M.; Rahman, S. U.; Verma, A., Effect of solid polymer electrolyte on electrochemical reduction of CO₂. *Separation and Purification Technology* **2012**, *94*, 131-137.
- 249.** Kutz, R. B.; Chen, Q.; Yang, H.; Sajjad, S. D.; Liu, Z.; Masel, I. R., Sustainion Imidazolium-Functionalized Polymers for Carbon Dioxide Electrolysis. *Energy Technology* **2017**, *5* (6), 929-936.
- 250.** Kopljar, D.; Inan, A.; Vindayer, P.; Wagner, N.; Klemm, E., Electrochemical reduction of CO₂ to formate at high current density using gas diffusion electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **2014**, *44* (10), 1107-1116.
- 251.** Lu, Q.; Jiao, F., Electrochemical CO₂ reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. *Nano Energy* **2016**, *29*, 439-456.
- 252.** Chatterjee, T.; Boutin, E.; Robert, M., Manifesto for the routine use of NMR for the liquid product analysis of aqueous CO₂ reduction: from comprehensive chemical shift data to formaldehyde quantification in water. *Dalton Transactions* **2020**, *49* (14), 4257-4265.
- 253.** Dufek, E. J.; Lister, T. E.; McIlwain, M. E., Influence of Electrolytes and Membranes on Cell Operation for Syn-Gas Production. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2012**, *15* (4), B48.
- 254.** Kim, B.; Ma, S.; Molly Jhong, H.-R.; Kenis, P. J. A., Influence of dilute feed and pH on electrochemical reduction of CO₂ to CO on Ag in a continuous flow electrolyzer. *Electrochimica Acta* **2015**, *166*, 271-276.

- 255.** Proietto, F.; Schiavo, B.; Galia, A.; Scialdone, O., Electrochemical conversion of CO₂ to HCOOH at tin cathode in a pressurized undivided filter-press cell. *Electrochimica Acta* **2018**, *277*, 30-40.
- 256.** Li, Q.; Rao, X.; Sheng, J.; Xu, J.; Yi, J.; Liu, Y.; Zhang, J., Energy storage through CO₂ electroreduction: A brief review of advanced Sn-based electrocatalysts and electrodes. *Journal of CO₂ Utilization* **2018**, *27*, 48-59.
- 257.** Kim, H.; Lee, H.; Lim, T.; Ahn, S. H., Facile fabrication of porous Sn-based catalysts for electrochemical CO₂ reduction to HCOOH and syngas. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *66*, 248-253.
- 258.** Del Castillo, A.; Alvarez-Guerra, M.; Solla-Gullón, J.; Sáez, A.; Montiel, V.; Irabien, A., Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. *Applied Energy* **2015**, *157*, 165-173.
- 259.** Li, F.; Chen, L.; Xue, M.; Williams, T.; Zhang, Y.; MacFarlane, D. R.; Zhang, J., Towards a better Sn: Efficient electrocatalytic reduction of CO₂ to formate by Sn/SnS₂ derived from SnS₂ nanosheets. *Nano Energy* **2017**, *31*, 270-277.
- 260.** Chen, Y.; Kanan, M. W., Tin Oxide Dependence of the CO₂ Reduction Efficiency on Tin Electrodes and Enhanced Activity for Tin/Tin Oxide Thin-Film Catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (4), 1986-1989.
- 261.** Ge, H.; Gu, Z.; Han, P.; Shen, H.; Al-Enizi, A. M.; Zhang, L.; Zheng, G., Mesoporous tin oxide for electrocatalytic CO₂ reduction. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *531*, 564-569.
- 262.** Bashir, S.; Hossain, S. S.; Rahman, S. u.; Ahmed, S.; Amir, A.-A.; Hossain, M. M., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide on SnO₂/MWCNT in aqueous electrolyte solution. *Journal of CO₂ Utilization* **2016**, *16*, 346-353.
- 263.** Lu, P.; Yang, Y.; Yao, J.; Wang, M.; Dipazir, S.; Yuan, M.; Zhang, J.; Wang, X.; Xie, Z.; Zhang, G., Facile synthesis of single-nickel-atomic dispersed N-doped carbon framework for efficient electrochemical CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *241*, 113-119.
- 264.** Zhang, X.; Li, F.; Zhang, Y.; Bond, Alan M.; Zhang, J., Stannate derived bimetallic nanoparticles for electrocatalytic CO₂ reduction. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (17), 7851-7858.
- 265.** Lang, L.; Shi, Y.; Wang, J.; Wang, F. B.; Xia, X. H., Hollow core-shell structured Ni-Sn@C nanoparticles: a novel electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7* (17), 9098-102.
- 266.** Xie, W.; Li, H.; Cui, G.; Li, J.; Song, Y.; Li, S.; Zhang, X.; Lee, J. Y.; Shao, M.; Wei, M., NiSn Atomic Pair on Integrated Electrode for Synergistic Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**.
- 267.** Bobadilla, L. F.; Palma, S.; Ivanova, S.; Domínguez, M. I.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A., Steam reforming of methanol over supported Ni and Ni-Sn nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38* (16), 6646-6656.

- 268.** Bobadilla, L. F.; García, C.; Delgado, J. J.; Sanz, O.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A., Influence of PVP in magnetic properties of NiSn nanoparticles prepared by polyol method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2012**, *324* (23), 4011-4018.
- 269.** Chattot, R.; Asset, T.; Bordet, P.; Drnec, J.; Dubau, L.; Maillard, F., Beyond Strain and Ligand Effects: Microstrain-Induced Enhancement of the Oxygen Reduction Reaction Kinetics on Various PtNi/C Nanostructures. *ACS Catalysis* **2016**, *7* (1), 398-408.
- 270.** Kang, J.; Wang, R.; Wang, H.; Liao, S.; Key, J.; Linkov, V.; Ji, S., Effect of Ni Core Structure on the Electrocatalytic Activity of Pt-Ni/C in Methanol Oxidation. *Materials* **2013**, *6* (7), 2689-2700.
- 271.** Wang, X.; Wang, H.; Wang, R.; Wang, Q.; Lei, Z., Carbon-supported platinum-decorated nickel nanoparticles for enhanced methanol oxidation in acid media. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2011**, *16* (3), 1049-1054.
- 272.** Sellin, R.; Clacens, J.-M.; Coutanceau, C., A thermogravimetric analysis/mass spectroscopy study of the thermal and chemical stability of carbon in the Pt/C catalytic system. *Carbon* **2010**, *48* (8), 2244-2254.
- 273.** Sellin, R.; Grolleau, C.; Arrii-Clacens, S.; Pronier, S.; Clacens, J.-M.; Coutanceau, C.; Léger, J.-M., Effects of Temperature and Atmosphere on Carbon-Supported Platinum Fuel Cell Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (52), 21735-21744.
- 274.** Li, Q. Y.; Wang, R. N.; Nie, Z. R.; Wang, Z. H.; Wei, Q., Preparation and characterization of nanostructured Ni(OH)₂ and NiO thin films by a simple solution growth process. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *320* (1), 254-258.
- 275.** Freitas, M. B. J. G., Nickel hydroxide powder for NiO-OH/Ni(OH)₂ electrodes of the alkaline batteries. *Journal of Power Sources* **2001**, *93* (1), 163-173.
- 276.** Holade, Y.; Morais, C.; Arrii-Clacens, S.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B., New Preparation of PdNi/C and PdAg/C Nanocatalysts for Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium. *Electrocatalysis* **2013**, *4* (3), 167-178.
- 277.** Xie, J.; Varadan, V. K., Synthesis and characterization of high surface area tin oxide/functionalized carbon nanotubes composite as anode materials. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *91* (2), 274-280.
- 278.** Lemoine, C. Synthèse de Nanocatalyseurs Métalliques Supportés pour l'Électrooxydation du Glucose : Application en Pile Implantable. *Université de Poitiers* **2019**.
- 279.** Holade, Y. Transformation électrocatalytique de sucres couplée à la réduction enzymatique de l'oxygène moléculaire pour la production d'énergie. *Université de Poitiers* **2015**.
- 280.** Kitabayashi, S.; Koga, N., Thermal Decomposition of Tin(II) Oxyhydroxide and Subsequent Oxidation in Air: Kinetic Deconvolution of Overlapping Heterogeneous Processes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (28), 16188-16199.
- 281.** Westsson, E.; Koper, G., How to Determine the Core-Shell Nature in Bimetallic Catalyst Particles? *Catalysts* **2014**, *4*, 375-396.
- 282.** Schmetterer, C.; Flandorfer, H.; Richter, K. W.; Saeed, U.; Kauffman, M.; Roussel, P.; Ipser, H., A new investigation of the system Ni-Sn. *Intermetallics* **2007**, *15* (7), 869-884.

- 283.** Augis, J. A.; Bennett, J. E., Kinetics of the Transformation of Metastable Tin-Nickel Deposits: II . Formation and Transformation Mechanisms. *Journal of The Electrochemical Society* **1978**, *125* (2), 335-339.
- 284.** Glibin, V. P.; Vorobyova, T. N.; Kuznetsov, B. V., New thermodynamic assessment of nickel–tin solid and liquid alloys. *Thermochimica Acta* **2010**, *507-508*, 35-44.
- 285.** Shengming, J.; Liangsheng, Y.; Ying, Z.; Guanzhou, Q.; Cuifeng, W., Study on thermodynamics and oxidation mechanism of ethylene glycol in the preparation of nanometer nickel powders. *Materials Research Bulletin* **2006**, *41* (11), 2130-2136.
- 286.** Singh, B.; Laffir, F.; McCormac, T.; Dempsey, E., PtAu/C based bimetallic nanocomposites for non-enzymatic electrochemical glucose detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *150* (1), 80-92.
- 287.** Holade, Y.; Both-Engel, A.; Tingry, S.; Cherifi, A.; Cornu, D.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B., Insights on Hybrid Glucose Biofuel Cells Based on Bilirubin Oxidase Cathode and Gold-Based Anode Nanomaterials. *ChemElectroChem* **2014**, *1* (11), 1976-1987.
- 288.** Meser Ali, M., S.K., X-RAY Diffraction: Its Theory And Applications. *PHI Learning* **2010**.
- 289.** Langford, J. I.; Wilson, A. J. C., Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography* **1978**, *11* (2), 102-113.
- 290.** Ryota, W.; Toshitaka, I., High-Strength Pressure-Free Bonding Using Cu and Ni-Sn Nanoparticles. *Particle & Particle Systems Characterization* **2014**, *31* (6), 699-705.
- 291.** Chou, N. H.; Schaak, R. E., Shape-Controlled Conversion of β -Sn Nanocrystals into Intermetallic M-Sn (M = Fe, Co, Ni, Pd) Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (23), 7339-7345.
- 292.** Doulache, M.; Benchettara, A., Effect of the nature of conductive supported nickel electrocatalyst for salicylic acid oxidation in alkaline medium. *Russian Journal of General Chemistry* **2014**, *84* (4), 775-781.
- 293.** Neale, A. R.; Jin, Y.; Ouyang, J.; Hughes, S.; Hesp, D.; Dhanak, V.; Dearden, G.; Edwardson, S.; Hardwick, L. J., Electrochemical performance of laser micro-structured nickel oxyhydroxide cathodes. *Journal of Power Sources* **2014**, *271*, 42-47.
- 294.** van Drunen, J.; Kinkead, B.; Wang, M. C.; Sourty, E.; Gates, B. D.; Jerkiewicz, G., Comprehensive structural, surface-chemical and electrochemical characterization of nickel-based metallic foams. *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5* (14), 6712-22.
- 295.** van Drunen, J.; Napporn, T. W.; Kokoh, B.; Jerkiewicz, G., Electrochemical oxidation of isopropanol using a nickel foam electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, *716*, 120-128.
- 296.** Lv, W.; Zhang, R.; Gao, P.; Lei, L., Studies on the faradaic efficiency for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate on tin electrode. *Journal of Power Sources* **2014**, *253*, 276-281.
- 297.** Kapusta, S. D.; Hackerman, N., Anodic passivation of tin in slightly alkaline solutions. *Electrochimica Acta* **1980**, *25* (12), 1625-1639.

- 298.** Zhang, C.; Fu, Z.; Zhao, Q.; Du, Z.; Zhang, R.; Li, S., Single-atom-Ni-decorated, nitrogen-doped carbon layers for efficient electrocatalytic CO₂ reduction reaction. *Electrochemistry Communications* **2020**, *116*, 106758.
- 299.** Zhang, X.; Wu, Z.; Zhang, X.; Li, L.; Li, Y.; Xu, H.; Li, X.; Yu, X.; Zhang, Z.; Liang, Y.; Wang, H., Highly selective and active CO₂ reduction electrocatalysts based on cobalt phthalocyanine/carbon nanotube hybrid structures. *Nature communications* **2017**, *8* (1), 14675.
- 300.** Abe, T.; Taguchi, F.; Yoshida, T.; Tokita, S.; Schnurpfeil, G.; Wöhrle, D.; Kaneko, M., Electrocatalytic CO₂ reduction by cobalt octabutoxyphthalocyanine coated on graphite electrode. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *112* (1), 55-61.
- 301.** Elgrishi, N.; Griveau, S.; Chambers, M. B.; Bedioui, F.; Fontecave, M., Versatile functionalization of carbon electrodes with a polypyridine ligand: metallation and electrocatalytic H⁺ and CO₂ reduction. *Chemical Communications* **2015**, *51* (14), 2995-2998.
- 302.** Lacy, D. C.; McCrory, C. C. L.; Peters, J. C., Studies of Cobalt-Mediated Electrocatalytic CO₂ Reduction Using a Redox-Active Ligand. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53* (10), 4980-4988.
- 303.** Aga, H.; Aramata, A.; Hisaeda, Y., The electroreduction of carbon dioxide by macrocyclic cobalt complexes chemically modified on a glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *437* (1), 111-118.
- 304.** Abe, T.; Yoshida, T.; Tokita, S.; Taguchi, F.; Imaya, H.; Kaneko, M., Factors affecting selective electrocatalytic CO₂ reduction with cobalt phthalocyanine incorporated in a polyvinylpyridine membrane coated on a graphite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *412* (1), 125-132.
- 305.** Shibata, M.; Furuya, N., Simultaneous reduction of carbon dioxide and nitrate ions at gas-diffusion electrodes with various metallophthalocyanine catalysts. *Electrochimica Acta* **2003**, *48* (25), 3953-3958.
- 306.** Zhang, A.; Zhang, W.; Lu, J.; Wallace, G. G.; Chen, J., Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Cobalt-Phthalocyanine-Incorporated Polypyrrole. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2009**, *12* (8), E17.
- 307.** Isaacs, M.; Armijo, F.; Ramírez, G.; Trollund, E.; Biaggio, S. R.; Costamagna, J.; Aguirre, M. J., Electrochemical reduction of CO₂ mediated by poly-M-aminophthalocyanines (M=Co, Ni, Fe): poly-Co-tetraaminophthalocyanine, a selective catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *229* (1), 249-257.
- 308.** Talukdar, K.; Issa, A.; Jurss, J. W., Synthesis of a Redox-Active NNP-Type Pincer Ligand and Its Application to Electrocatalytic CO₂ Reduction With First-Row Transition Metal Complexes. *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7* (330).
- 309.** Chapovetsky, A.; Welborn, M.; Luna, J. M.; Haiges, R.; Miller, T. F.; Marinescu, S. C., Pendant Hydrogen-Bond Donors in Cobalt Catalysts Independently Enhance CO₂ Reduction. *ACS central science* **2018**, *4* (3), 397-404.
- 310.** Chapovetsky, A.; Do, T. H.; Haiges, R.; Takase, M. K.; Marinescu, S. C., Proton-Assisted Reduction of CO₂ by Cobalt Aminopyridine Macrocycles. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (18), 5765-5768.

- 311.** Wang, M.; Torbensen, K.; Salvatore, D.; Ren, S.; Joulie, D.; Dumoulin, F.; Mendoza, D.; Lassalle-Kaiser, B.; Isci, U.; Berlinguette, C. P.; Robert, M., CO₂ electrochemical catalytic reduction with a highly active cobalt phthalocyanine. *Nature communications* **2019**, *10* (1), 3602.
- 312.** Cometto, C.; Chen, L.; Lo, P.-K.; Guo, Z.; Lau, K.-C.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Fave, C.; Lau, T.-C.; Robert, M., Highly Selective Molecular Catalysts for the CO₂-to-CO Electrochemical Conversion at Very Low Overpotential. Contrasting Fe vs Co Quaterpyridine Complexes upon Mechanistic Studies. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (4), 3411-3417.
- 313.** Cometto, C.; Chen, L.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Fave, C.; Lau, T.-C.; Robert, M., Molecular Electrochemical Catalysis of the CO₂-to-CO Conversion with a Co Complex: A Cyclic Voltammetry Mechanistic Investigation. *Organometallics* **2019**, *38* (6), 1280-1285.
- 314.** Guo, Z., Cheng, S., Cometto, C., Anxolabéhère-Mallart, E., Ng, S.-M., Ko, C.-C., Liu, G., Chen, L., Robert, M., and Lau, T.-C., Highly Efficient and Selective Photocatalytic CO₂ Reduction by Iron and Cobalt Quaterpyridine Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (30), 9413-9416.
- 315.** Little, L. H.; Amberg, C. H., Infrared Spectra Of Carbon Monoxide And Carbon Dioxide Adsorbed On Chroniia-Alumina And On Alumina. *Canadian Journal of Chemistry* **1962**, *40*.
- 316.** Innocent, B. Etude Des Mecanismes Reactionnels de l'Electro-Reduction du Dioxyde de Carbone sur le Plomb en vue de sa Transformation en des Composés Organiques. *Université de Poitiers* **2008**.
- 317.** Gerakines, P. A.; Schutte, W. A.; Greenberg, J. M.; van Dishoeck, E. F., The Infrared Band Strengths of H₂O, CO and CO₂ in Laboratory Simulations of Astrophysical Ice Mixtures. *Astronomy & Astrophysics* **1994**.
- 318.** Ortiz, R.; Márquez, O. P.; Márquez, J.; Gutiérrez, C., FTIR spectroscopy study of the electrochemical reduction of CO₂ on various metal electrodes in methanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *390* (1), 99-107.

Résumé :

La conversion du dioxyde de carbone en produits chimiques à valeur ajoutée a récemment reçu beaucoup d'attention de la communauté scientifique, car elle peut contribuer à atténuer les effets du réchauffement climatique, à fournir des alternatives à l'épuisement des combustibles fossiles et ouvrir de nouvelles voies de stockage d'énergie. La réaction de réduction électrochimique du dioxyde de carbone (CO₂RR) est une méthode prometteuse pour obtenir divers produits carbonés tels que le monoxyde de carbone (CO) et l'acide formique (HCOOH) utilisés dans l'industrie. Cette réaction nécessite l'utilisation d'un matériau d'électrode approprié. Dans les travaux de cette thèse, une première étude a porté sur la synthèse d'un catalyseur à base de métaux non nobles, le nickel et l'étain, supporté sur du carbone Vulcan XC-72R pour la CO₂RR dans un électrolyte NaHCO₃. Ce matériau a été caractérisé physico-chimiquement par ATD-ATG, ICP, MET, EDX et DRX pour déterminer sa composition, sa morphologie ainsi que sa structure. Ensuite, des électrodes à diffusion de gaz ont été préparées par aérogographie à l'aide du catalyseur Ni-Sn, puis testées dans un électrolyseur sous flux conçu et développé pendant cette thèse. Les produits de la CO₂RR obtenus, CO et HCOOH, ont été identifiés et quantifiés par des méthodes chromatographiques μ GC et HPLC, spectroscopie RMN et spectrométrie MS.

Une deuxième étude a consisté en l'utilisation du complexe moléculaire de cobalt [Co(qpy)]²⁺ supporté sur différents matériaux carbonés (carbone Vulcan XC-72R, oxyde de graphène GO, oxyde de graphène réduit rGO, rGO dopé N et rGO dopé N, S) comme catalyseur pour la CO₂RR. Nous montrons que le support carboné induit un changement significatif du courant catalytique. La nature de l'interaction entre le support et le complexe ainsi que le potentiel de début de la réduction du CO₂ ont été étudiés par voltammétrie cyclique. Des mesures de voltammétrie linéaire couplée à la spectroscopie FTIR *in situ* ont été réalisées pour identifier les produits formés et déterminer la géométrie du complexe sur le support. Des électrolyses ont été effectuées sur chaque matériau pour déterminer la densité de courant maximale et la sélectivité pour la formation de monoxyde de carbone.

Mots-clés : Réduction du CO₂, Électrolyse, catalyseur bimétallique, Nickel-étain, Complexe de cobalt, Supports carbonés, Électrolyseur sous flux.

Abstract:

The conversion of carbon dioxide into valuable chemicals has recently gained a lot of attention from the scientific community as it can help mitigate the effects of the global warming, provide alternatives to the depletion of fossil fuels as well as the energy storage concerns. The electrochemical carbon dioxide reduction reaction (CO₂RR) is a promising method to obtain various carbon-based products such as carbon monoxide (CO) and formic acid (HCOOH) considered as platform molecules. This reaction requires the use of an appropriate electrode material. In this work, a first study focused on the synthesis of a catalyst from non-noble metals, nickel and tin, supported on carbon Vulcan XC-72R for CO₂RR in a NaHCO₃ electrolyte. This material has been characterized physico-chemically by DTA-TGA, ICP, TEM, EDX and XRD to determine its composition, morphology and structure. Afterwards, gas diffusion electrodes were prepared by airbrushing using the Ni-Sn catalyst, and then tested in a flow electrolyzer designed and developed during this thesis. The obtained CO₂RR products, CO and HCOOH, were identified and quantified by chromatographic (μ -GC and HPLC), spectroscopic (NMR) and spectrometric (MS) techniques.

A second study consisted on the use of [Co(qpy)]²⁺ molecular complex supported on different carbonaceous materials (carbon Vulcan XC-72R, graphene oxide GO, reduced graphene oxide rGO, N and N, S doped rGO) as catalyst for CO₂RR. We show that the carbonaceous support induces a significant enhancement of the catalytic activity. The nature of the interaction between the support and the complex as well as the onset potential for CO₂ reduction were investigated by cyclic voltammetry. Linear sweep voltammetry coupled to *in situ* FTIR spectroscopy were performed to identify the intermediates and final products formed, and determine the geometry of the complex over the support. Electrolysis was carried out on each material to determine the maximum current density and the selectivity for carbon monoxide formation.

Keywords: CO₂ reduction, Electrolysis, Bimetallic catalyst, Nickel-tin, Cobalt complex, Carbonaceous supports, Flow electrolyzer.