

# Catalyse électrochimique moléculaire

Cyrille Costentin

**Résumé** Les enjeux énergétiques contemporains engendrent la nécessité d'établir une conversion efficace d'un flux d'électron en énergie chimique (et réciproquement), requérant donc la catalyse de réactions électrochimiques. Les performances des catalyseurs moléculaires utilisés à cet effet doivent être évaluées et comparées. L'électrochimie moléculaire et ses outils s'avèrent particulièrement adaptés à cette fin et sont présentés dans cet article. Des exemples concernant la production de dihydrogène et la conversion électrochimique de CO<sub>2</sub> en CO sont discutés.

**Mots-clés** **Électrochimie moléculaire, catalyse, voltammétrie cyclique.**

**Abstract** **Electrochemical molecular catalysis**  
Modern energy challenges require efficient conversion of electricity into chemicals and vice-versa thus dealing with electrochemical molecular catalysis. Benchmarking of catalysts appears as a priority task and molecular electrochemistry offers useful tools to this endeavor as presented in this paper. Examples related to hydrogen production and CO<sub>2</sub> to CO conversion are discussed.

**Keywords** **Molecular electrochemistry, catalysis, cyclic voltammetry.**

La transformation électrochimique de petites molécules (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>...) en molécules énergétiquement valorisables (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>...) [1] à des vitesses appréciables requiert une dépense énergétique importante, ce qui se traduit par l'existence d'une surtension. Pour réduire cette surtension, une approche consiste en l'utilisation de catalyseurs moléculaires qui pourront être en solution – on parlera de catalyse électrochimique moléculaire homogène –, ou bien immobilisés sous forme d'un film poreux à la surface de l'électrode [2].

L'étude de réactions électrochimiques catalysées par des catalyseurs moléculaires est apparue dès les premières heures du développement de l'électrochimie moléculaire et les bases de l'analyse par voltammétrie cyclique de tels processus ont été établies il y a plusieurs décennies [3]. Toutefois, un regain d'intérêt pour ces processus est manifeste ces dernières années et des développements permettant de faciliter rationaliser les facteurs de mérite comparés des catalyseurs [4] ainsi que la prise en compte de mécanismes complexes impliquant des réactions à plusieurs électrons sont apparus [5-6]. Ces développements, ainsi que les travaux pionniers, s'appuient sur une méthode de choix pour l'étude de réactions en électrochimie moléculaire : la voltammétrie cyclique.

Nous nous proposons donc dans cet article de rappeler les principes de l'étude par voltammétrie cyclique de la catalyse électrochimique moléculaire homogène, tout d'abord dans le cas d'un mécanisme simple. Dans un second temps, nous étendrons les concepts mis en avant à des schémas mécanistiques plus complexes (deux transferts électroniques et deux étapes chimiques). Nous détaillerons ensuite quelques exemples expérimentaux illustrant différents aspects de la catalyse électrochimique moléculaire homogène et pour finir, nous indiquerons les phénomènes complémentaires à considérer dans le cas de la catalyse électrochimique moléculaire supportée.

## Catalyse électrochimique moléculaire homogène

### Cas d'un mécanisme simple

Le processus envisageable le plus simple pour la catalyse électrochimique moléculaire est celui représenté sur la *figure 1* où la réduction du substrat A en produit B est catalysée par le catalyseur P via une étape irréversible caractérisée par une constante de vitesse  $k_{cat}$  après que la forme active du catalyseur Q ait été générée à l'électrode (la transition à une réaction d'oxydation est triviale). Le catalyseur est donc caractérisé par deux constantes intrinsèques que sont le potentiel standard  $E_{P/Q}^0$  et la constante de vitesse  $k_{cat}$ .

L'efficacité du catalyseur P quant à sa capacité à catalyser la transformation de A en B doit a priori être jugée à partir de la mesure du courant obtenu en fonction du potentiel dans une expérience d'électrolyse au cours de laquelle on prendrait soin d'approvisionner le système en substrat A, de sorte que sa consommation ne soit pas limitante et que sa concentration demeure constante dans toute la solution. Dans une telle expérience, la réaction catalytique a lieu dans une couche de diffusion-réaction à proximité de l'électrode. Au-delà de cette couche se développe une couche de diffusion-convection dépendant de l'agitation de la solution et beaucoup plus grande que la couche de réaction si la catalyse est rapide (si tel n'est pas le cas, l'étude du catalyseur est sans intérêt), puis se trouve le sein de la solution dans lequel va s'accumuler le produit B. Il apparaît donc nécessaire d'exprimer le courant en fonction des caractéristiques du catalyseur et des conditions opératoires. L'étude par voltammétrie cyclique d'une solution contenant le substrat A et le catalyseur P en offre l'opportunité via une expérience simple et rapide à réaliser.

Les différents types de voltammogrammes que l'on peut obtenir lors d'un processus tel que celui décrit sur la *figure 1*

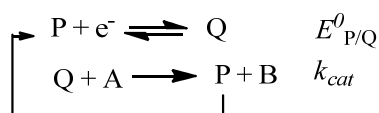
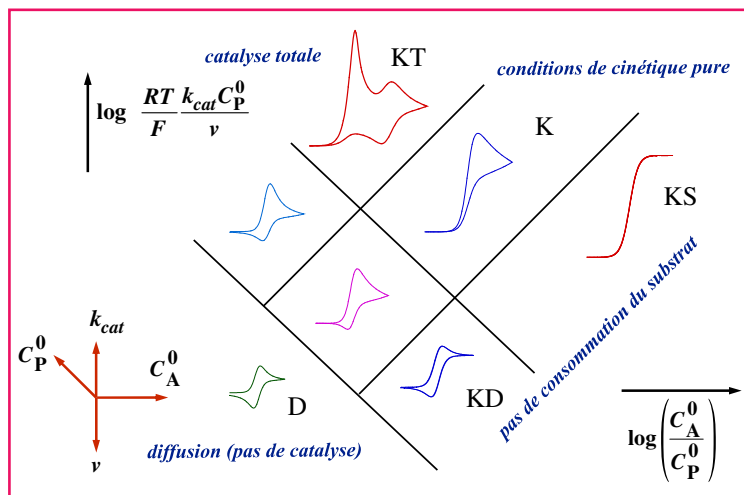
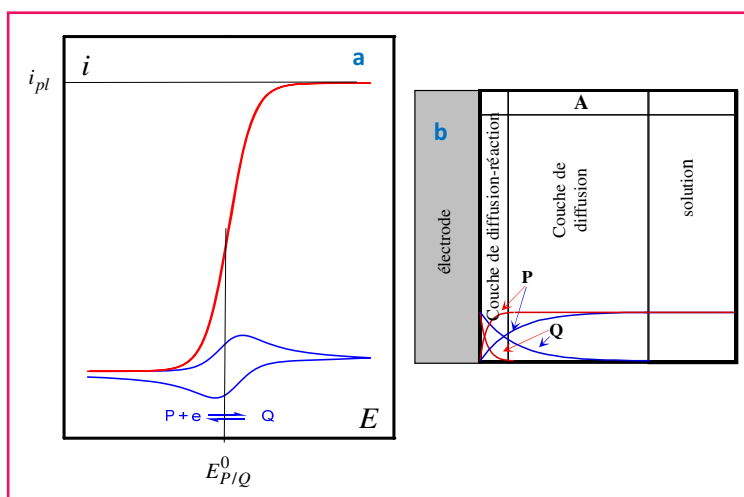


Figure 1 - Mécanisme catalytique simple.

Figure 2 - Diagramme de zone correspondant au schéma de la figure 1.  $v$  est la vitesse de balayage.Figure 3 - a) Voltammogramme du catalyseur seul (bleu) et voltammogramme correspondant au schéma de la figure 1 (rouge) dans des conditions catalyse canonique. b) Profils de concentration pour un potentiel correspondant à  $E \ll E_{\text{P/Q}}$  pour le catalyseur seul (bleu) et pour une réaction catalytique correspondant au schéma de la figure 1 (rouge) montrant que les profils sont alors dans une couche de diffusion-réaction.

sont rassemblés dans le diagramme de zone simplifié de la figure 2 [7].

La situation qui nous intéresse et que l'on considérera comme atteinte dans la suite (sauf mention contraire) est la zone notée KS correspondant à une catalyse rapide et un substrat en excès suffisant pour que sa consommation soit négligeable. Ces conditions sont identiques à celles décrites plus haut dans une expérience d'électrolyse avec absence de consommation du substrat ; elles conduisent à une expression simple de la relation courant-potentiel correspondant à un voltammogramme stationnaire, *i.e.* indépendant de la vitesse de balayage, en forme de sigmoïde (figure 3).

On montre alors que la vitesse d'accumulation du produit dépend des caractéristiques intrinsèques du catalyseur ( $E_{\text{P/Q}}^0$  et  $k_{\text{cat}}$ ), du paramètre opératoire  $E$  et de paramètres physiques tels que le coefficient de diffusion du catalyseur  $D_{\text{P}}$  et de la « profondeur de cellule »  $V/S$ . L'obtention d'un facteur de mérite intrinsèque au catalyseur en vue d'une comparaison raisonnée des catalyseurs requiert donc la définition d'une grandeur autre que le simple courant. On introduit ainsi la fréquence de renouvellement *TOF* (pour « turnover frequency ») :

$$\text{TOF}(\text{s}^{-1}) = \frac{d\text{mol}(\text{B}^{\text{sol}})/dt}{\text{mol}(\text{Q})}$$

avec  $\text{mol}(\text{Q})$  le nombre de molécules de catalyseurs actifs impliqués dans la production de B. Ce nombre est pris égal au nombre maximal de catalyseurs actifs pouvant être générés lorsque le potentiel est suffisamment négatif pour que tous les catalyseurs P atteignant l'électrode soient réduits. Il s'agit donc du nombre de catalyseurs Q dans la couche de diffusion-réaction. Ceci conduit au tracé d'une « courbe de Tafel catalytique » reliant la fréquence de renouvellement du catalyseur à la surtension (figure 4).

On obtient, comme recherché, une représentation permettant de visualiser les mérites comparés de différents catalyseurs sur la base de leurs propriétés intrinsèques indépendamment des caractéristiques de la cellule utilisée. Cette représentation rend compte, pour un catalyseur donné, du lien entre l'énergie dépensée (surtension) et la rapidité du processus (*TOF*) : dans la partie ascendante du graphique, l'obtention plus rapide du produit nécessite une surtension plus importante. Le tracé de la « courbe de Tafel catalytique » nécessite, outre le potentiel standard  $E_{\text{A/B}}^0$ , la connaissance du potentiel standard du catalyseur  $E_{\text{P/Q}}^0$  et la constante de vitesse de la réaction catalytique  $k_{\text{cat}}$ . Cette constante de vitesse est directement obtenue *via* le courant de plateau en voltammétrie cyclique dans les conditions de catalyse canonique.

Toutefois, il peut s'avérer que l'obtention de ce plateau ne soit pas chose aisée en raison de phénomènes secondaires tels que l'inhibition de la surface de l'électrode par un produit, la désactivation du catalyseur, ou bien tout simplement la consommation du substrat. Dans ce dernier cas, une stratégie pour atteindre le plateau consiste à augmenter la

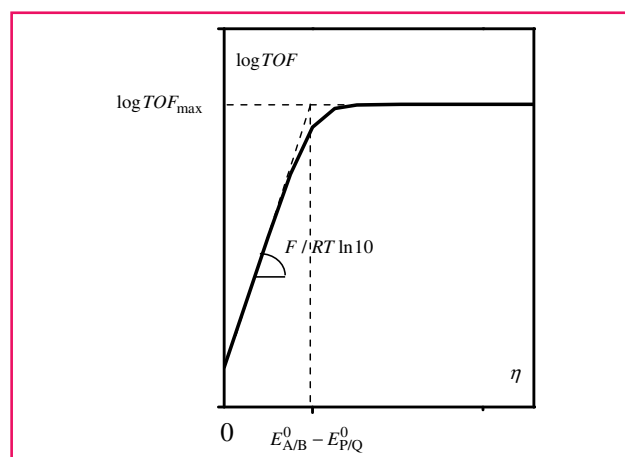


Figure 4 - Courbe de Tafel catalytique.

vitesse de balayage. En effet, comme on le voit sur le diagramme de zone de la *figure 2*, l'augmentation de la vitesse de balayage permet de passer des zones KT (catalyse totale) à K puis KS (catalyse canonique). Notons également que l'augmentation de la vitesse de balayage limite les effets des processus secondaires tels que l'inhibition et la désactivation du catalyseur puisque la charge passée lors du voltammogramme diminue lorsque la vitesse de balayage augmente. Cependant, cette stratégie peut s'avérer insuffisante et une alternative peut être envisagée : la méthode de l'analyse du pied de la vague catalytique [4].

Aux côtés des caractéristiques intrinsèques d'efficacité catalytique d'un catalyseur vis-à-vis d'une réaction électrochimique donnée, d'autres facteurs de mérite doivent être considérés : d'une part, la sélectivité du catalyseur mesurée *via* la détermination du rendement faradique (FE) et nécessitant l'analyse de la distribution des produits d'électrolyse, et d'autre part, la stabilité du catalyseur. Ce dernier aspect conduit à introduire la notion de nombre de cycles limite ou  $TON_{lim}$  (pour « limiting turnover number ») correspondant au nombre maximal de cycles que peut effectuer une molécule de catalyseur avant sa dégradation. Dans le cas d'un catalyseur idéal, parfaitement stable, ce nombre est infini. Malheureusement, cette situation n'est que très rarement rencontrée en pratique et il convient de caractériser la durabilité des catalyseurs en mesurant  $TON_{lim}$ . Cette grandeur peut être déterminée en effectuant une électrolyse sur un temps long jusqu'à dégradation complète du catalyseur. Toutefois, si l'on considère un processus de dégradation simple, la croissance temporelle de la charge passée lors d'une électrolyse suit la loi :

$$q \approx \frac{FVC_P^0}{TON_{lim}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{chem}}\right) \right]$$

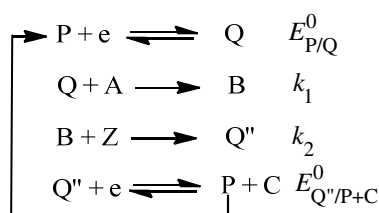
avec  $t_{chem}$ , caractéristique temporelle du système dépendant à la fois des caractéristiques du catalyseur mais aussi de la cellule et des conditions opératoires (agitation, potentiel appliqué) [8]. L'analyse de la charge au cours du temps permet ainsi d'estimer  $TON_{lim}$  sans qu'il soit nécessaire de faire une électrolyse exhaustive.

La présente analyse a permis de mettre en évidence les différents facteurs de mérite à considérer pour un catalyseur moléculaire électrochimique et la mise en œuvre de la voltammétrie cyclique pour les déterminer. Cependant, les réactions électrochimiques d'intérêt pour la transformation de petites molécules ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ...) en molécules énergétiquement valorisables ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ...) sont des processus plus complexes que le mécanisme simple considéré jusqu'à présent. Il est donc nécessaire d'étendre les concepts ci-dessus à des processus multi-électroniques. Dans de nombreux cas, ceux-ci peuvent se ramener à un processus simple moyennant la prise en compte d'un facteur stœchiométrique. Il convient également de noter que la méthodologie développée ici exclut les cas où le catalyseur ne serait pas un couple nernstien. Des adaptations sont bien évidemment possibles pour prendre en considération la lenteur du transfert, mais elles dépassent le cadre de cet article [9].

### Processus multi-électroniques

Nous limiterons ici la discussion aux mécanismes impliquant deux électrons et deux réactions chimiques ; il est cependant possible d'étendre le traitement à des situations

Processus hétérolytique ECCE avec  
le second transfert plus facile que  
le premier :



Processus homolytique :

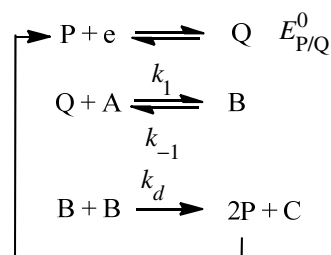


Figure 5 - Schémas mécanistiques pour une réaction à deux électrons.

plus complexes. Le traitement de processus biélectroniques est classique en électrochimie moléculaire car bien souvent un transfert d'électron à une électrode (considérons par ex. une réduction) déclenche une réaction chimique (par ex. une rupture de liaison ou une protonation) conduisant à un produit (par ex. un radical) plus facilement réductible que la molécule de départ. Ce second transfert d'électron aura lieu à l'électrode (mécanisme dit ECE) ou bien en solution (mécanisme dit DISP). La dichotomie ECE/DISP a été très largement étudiée, notamment par voltammétrie cyclique, y compris dans le cadre de processus catalytiques [3].

Différents schémas mécanistiques sont en principe à considérer [5]. Pour plus de clarté, nous limiterons la description à deux mécanismes typiques représentés sur la *figure 5*. Dans chaque cas, A est le substrat, P/Q le couple redox catalyseur, C le produit et Z un co-substrat. Les étapes chimiques ne sont pas nécessairement des étapes élémentaires mais peuvent être une association de plusieurs étapes équivalentes à une étape irréversible.

Pour le mécanisme hétérolytique ECCE, l'expression du voltammogramme, en condition de catalyse canonique, est analogue à l'équation obtenue dans le cas d'un mécanisme simple (vague à plateau de type sigmoïde), mais le courant de plateau et le potentiel standard sont remplacés par des expressions adéquates dépendant des constantes de vitesses des deux étapes chimiques [5]. De même, l'expression du TOF est du type :

$$TOF = \frac{TOF_{max}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{1/2})\right]}$$

$$\text{avec } TOF_{max} = \frac{k_1 C_A^0 \times k_2 C_Z^0}{k_1 C_A^0 + k_2 C_Z^0} \quad [5].$$

Le tracé de la courbe de Tafel catalytique correspondante nécessite donc désormais la mise en œuvre d'une stratégie pour déterminer  $k_1$  et  $k_2$  (sauf si l'une ou l'autre des constantes est prédominante). Cette stratégie repose essentiellement sur l'analyse de la variation des courants de plateau ou des pieds de vague avec les concentrations de A et Z. Le processus impliquant une dimérisation, du fait de son second ordre, conduit à des expressions singulières du courant et du TOF [5].

Il est remarquable de constater que quel que soit le mécanisme, l'efficacité intrinsèque du catalyseur est mise en évidence, comme dans le cas du mécanisme simple, *via* une courbe de Tafel catalytique bâtie à partir de paramètres qu'il est possible d'extraire d'une étude par voltammétrie cyclique.

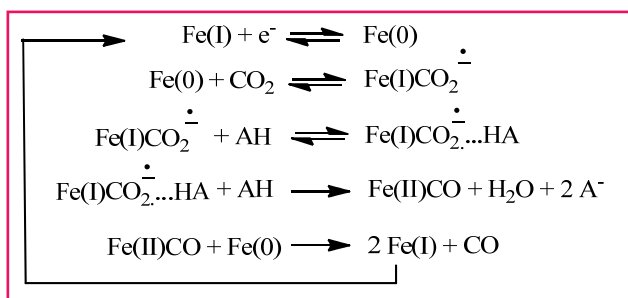


Figure 6 - Mécanisme simplifié de la réduction du CO<sub>2</sub> en CO par Fe(0)TPP.

## Applications

Les catalyseurs utilisés actuellement pour effectuer la transformation d'acide en dihydrogène sont à base de métaux nobles et, même si le coût actuel du catalyseur dans les électrolyseurs n'est pas le handicap majeur à leur développement, la recherche de catalyseurs alternatifs peut s'avérer intéressante [10]. Dans ce cadre, de nombreux travaux, à caractères fondamentaux, sont menés pour synthétiser des catalyseurs moléculaires à base de métaux abondants capables de réduire efficacement des acides en dihydrogène. Notons que nombre de ces catalyseurs sont inspirés des sites actifs des hydrogénases [11]. Une comparaison de leur activité est nécessaire et ceci a récemment été proposé sur la base des concepts présentés précédemment pour une série de catalyseurs à base de métaux de transition réduisant des acides de force variable en milieu organique [12]. Il apparaît que le catalyseur le plus performant est un complexe de cobalt de type bis-cobaloxime. Toutefois, cette comparaison ne rend pas compte de la stabilité des différents catalyseurs et il a été montré que les cobaloximes présentent une certaine instabilité en milieu acide [13]. La tétraphénylporphyrine de fer (FeTPP) fait figure d'exception parmi les catalyseurs comparés dans cette étude quant au mécanisme considéré. À vrai dire, il s'agit d'un des rares cas pour lequel le mécanisme ait été établi en détail [14]. Dans le cas des cobaloximes notamment, le mécanisme suivi fait toujours l'objet d'interrogations. La formation du dihydrogène peut en effet résulter de la réaction d'un hydruire intermédiaire avec une seconde molécule d'acide (mécanisme hétérolytique) ou bien de la dimérisation de l'intermédiaire (mécanisme homolytique). Cette compétition dépend bien évidemment de l'hydricité de l'intermédiaire, mais une étude mécanistique détaillée de cette compétition hétérolytique vs. homolytique a montré qu'il ne s'agit pas uniquement d'une propriété intrinsèque du catalyseur, mais que la voie mécanistique suivie résulte d'une compétition contrôlée par les constantes de vitesse intrinsèques et les concentrations en acide et catalyseur [15].

Outre la réduction des protons pour former du dihydrogène, une autre réaction présente un fort intérêt pour le stockage de l'électricité en énergie chimique ; il s'agit de la réduction du CO<sub>2</sub> qui permet d'obtenir de petites molécules à haute valeur énergétique comme le monoxyde de carbone, le formiate, le méthanol ou le méthane [16]. En particulier,

le monoxyde de carbone, en association avec le dihydrogène, permet de former un mélange d'hydrocarbures de synthèse *via* le procédé Fischer-Tropsch. La réduction du CO<sub>2</sub> à une électrode inerte par sphère externe *via* la formation du radical anion CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> est particulièrement difficile [17]. La réaction peut être catalysée par le matériau d'électrode (électrocatalyse) mais la sélectivité est en général médiocre, un mélange de produits étant obtenu [18]. Divers catalyseurs homogènes ont été proposés conduisant à une grande sélectivité vis-à-vis de la production de monoxyde de carbone en solvant aprotique [19]. Parmi ceux-ci, les porphyrines de fer(0) électrogénérées ont été particulièrement étudiées et un mécanisme a été proposé dans le cas de la tétraphénylporphyrine de fer (FeTPP) montrant le rôle important d'acides présents dans le milieu [20]. Le mécanisme a pu être établi grâce à la détermination des ordres réactionnels en CO<sub>2</sub> et en acide ajouté (co-substrat) [21]. Le mécanisme simplifié fait apparaître plusieurs phases (*figure 6*) : la génération de l'espèce catalytique active Fe(0), la fixation du CO<sub>2</sub>, la formation d'une liaison hydrogène avec une première molécule d'acide, la rupture de la liaison C-O *via* un transfert d'électron interne concerté avec l'addition d'une seconde molécule d'acide, et enfin la libération de CO *via* une réduction en solution.

Ayant montré que l'étape clé du processus est la rupture de la liaison C-O, rendue possible par un mécanisme de type « push-pull » *via* l'action d'un acide présent en solution, il apparaît pertinent de s'intéresser au rôle possible d'une fonction acide judicieusement positionnée sur le catalyseur lui-même. Les deux catalyseurs, 5,10,15,20-tétrakis(2',6'-diméthoxyphényl)-porphyrine de fer (CAT) et 5,15-bis(2',6'-dihydroxyphényl)-10,20-bis(pentafluorophényl)-porphyrine de fer (FCAT), portant des fonctions phénol, ont donc été étudiés dans cette optique en présence d'un acide externe, le phénol [22]. L'introduction de ces fonctions modifie le mécanisme *via* une stabilisation par liaison hydrogène de l'adduit formé après addition du CO<sub>2</sub> sur le centre métallique. Il en résulte que l'initiation de la catalyse nécessite l'injection d'un électron supplémentaire à un potentiel plus négatif (*figure 7*), conduisant à un mécanisme de type ECCE [23]. Outre son rôle dans la

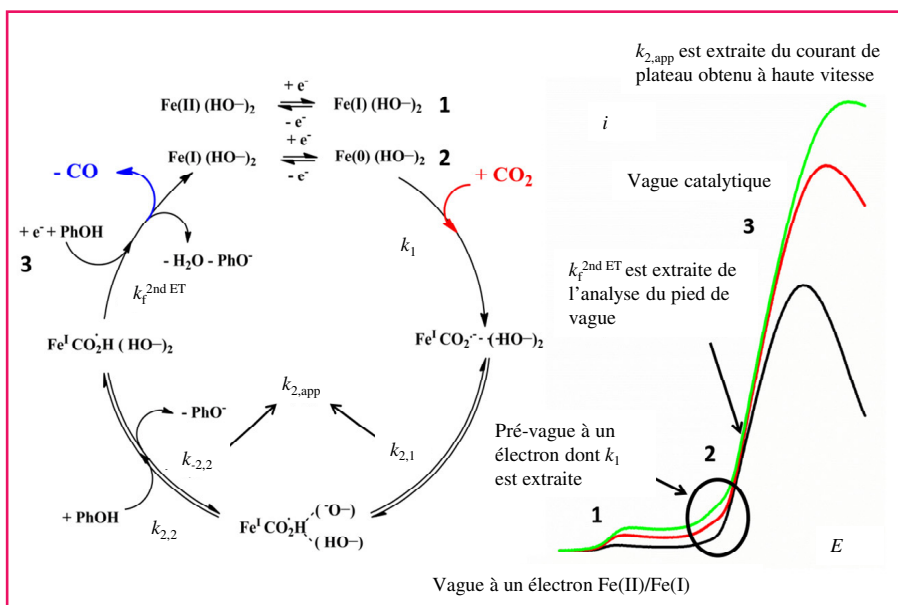


Figure 7 - Cycle catalytique simplifié présentant les différentes constantes de vitesse associées au mécanisme de réduction du CO<sub>2</sub> par CAT et FCAT (symbolisés par Fe(HO)<sub>2</sub>) et la façon dont elles sont déterminées. Les voltammogrammes obtenus avec FCAT à différentes vitesses de balayage en présence de CO<sub>2</sub> sont représentés sur la droite de la figure [23].

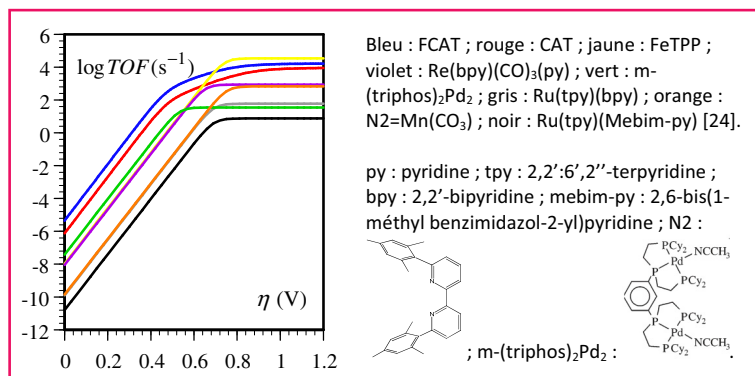


Figure 8 - Courbe catalytique de Tafel pour la comparaison des catalyseurs de la réduction de CO<sub>2</sub> en CO [24].

stabilisation de l'intermédiaire, la fonction acide locale permet que le second transfert d'électron soit concerté avec la rupture de la liaison C-O grâce à une protonation concomitante.

Les mécanismes étant connus, il est alors possible de procéder à une comparaison de ces catalyseurs FeTPP, CAT et FCAT sur la base de l'efficacité catalytique décrite par les courbes de Tafel catalytiques. Ces porphyrines peuvent également être comparées à d'autres catalyseurs moléculaires permettant la réduction de CO<sub>2</sub> en CO en solvant aprotique (figure 8) [24]. On notera toutefois que pour les autres catalyseurs, le mécanisme n'a pas été établi avec précision et donc l'établissement des facteurs de mérite requiert des hypothèses. Il apparaît néanmoins que le catalyseur FCAT, en présence de 3M de phénol, est un bon catalyseur de la réduction du CO<sub>2</sub> en CO. Cette propriété se conjugue avec une excellente sélectivité et une bonne stabilité.

## Catalyse électrochimique moléculaire supportée

L'un des buts ultimes de la catalyse électrochimique moléculaire consiste en l'utilisation de catalyseurs moléculaires au sein de dispositifs permettant la conversion d'énergie électrique (éventuellement issue d'une conversion de l'énergie solaire) en énergie chimique et vice-versa. Pour ce faire, il apparaît raisonnable d'envisager une immobilisation du catalyseur sur l'électrode. Ceci peut notamment se faire via l'immobilisation du catalyseur dans une matrice poreuse déposée sur l'électrode ; on parle alors d'électrode modifiée et de catalyse électrochimique moléculaire supportée. L'analyse complète de tels assemblages dépasse le cadre de cet article, aussi nous nous bornerons ici à rappeler les phénomènes physico-chimiques à considérer pour adapter l'analyse présentée plus haut. En plus de la réaction catalytique et de la diffusion du substrat au sein de la solution, il convient désormais de prendre en compte non pas la diffusion du catalyseur puisque celui-ci est désormais immobile, mais le déplacement des électrons au sein du film électrocatalytique. Ce déplacement peut se faire par un processus de transfert d'électron entre molécules de catalyseur (processus dit de « hopping ») ou bien par conduction si le film électrocatalytique est imprégné d'un conducteur ; des phénomènes de percolation peuvent être à considérer entre microdomaines conducteurs. Enfin, la diffusion du substrat au sein du film peut également intervenir. La compétition entre ces différents phénomènes gouverne la réponse cinétique (i.e. le courant catalytique) et il convient de séparer les contributions des différents phénomènes pour d'une part optimiser le film (notamment en ce qui concerne son épaisseur), et d'autre part

dégager les caractéristiques propres à chaque catalyseur afin d'établir une comparaison des performances. Les bases de l'analyse cinétique de tels films ont été développées dans le cadre de la technique stationnaire de l'électrode tournante il y a une trentaine d'années en se limitant au courant de plateau [25] et ont été complétées récemment par l'étude du pied de la vague (ce qui est fort utile lorsque le plateau est difficile à atteindre) [26] et étendues au cas de la voltammétrie cyclique [27].

## Conclusion

Les outils de l'électrochimie moléculaire donnent accès à une comparaison raisonnée des performances intrinsèques des catalyseurs permettant l'activation électrochimique de petites molécules, ainsi qu'à la mise à jour des mécanismes mis en jeu. Cette compréhension ouvre la voie à l'élaboration de catalyseurs moléculaires plus performants et à l'optimisation des conditions opératoires, notamment dans le cadre de la mise en œuvre de la catalyse électrochimique moléculaire supportée.

## Références

- [1] Lewis N.S., Nocera D.G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, *103*, p. 15729.
- [2] Savéant J.-M., *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p. 2348.
- [3] Savéant J.-M., *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [4] Costentin C., Drouet S., Robert M., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 11235.
- [5] Costentin C., Savéant J.-M., *ChemElectroChem*, **2014**, *1*, p. 1226.
- [6] Rountree E.S., McCarthy B.D., Eisenhart T.T., Dempsey J.L., *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, p. 9983.
- [7] Savéant J.-M., Su K.B., *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *171*, p. 341.
- [8] Costentin C., Passard G., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, p. 5461.
- [9] Savéant J.-M., Vianello E., *Electrochim. Acta*, **1965**, *10*, p. 905.
- [10] Armaroli N., Balzani V., *ChemSusChem*, **2011**, *4*, p. 21.
- [11] Tard C., Pickett C.J., *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, p. 2245.
- [12] Artero V., Savéant J.-M., *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, p. 3808.
- [13] Anxolabéhère-Mallart E., Costentin C., Fournier M., Nowak S., Robert M., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 6104.
- [14] Bhugun I., Lexa D., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 3982.
- [15] Costentin C., Dridi H., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 13727.
- [16] Ballivet-Tkatchenko D., Toulhoat H., *L'Act. Chim.*, **2013**, *371-372*, p. 23.
- [17] Lamy E., Nadjo L., Savéant J.-M., *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, *78*, p. 403.
- [18] Goldberg I.B., McKinney T.M., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., P.T. Kissinger, W.E. Heineman (eds), Marcel Dekker, **1996**, p. 901-960.
- [19] Costentin C., Robert M., Savéant J.-M., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 2423.
- [20] Bhugun I., Lexa D., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 1769.
- [21] Costentin C., Drouet S., Passard G., Robert M., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 9023.
- [22] Costentin C., Drouet S., Robert M., Savéant J.-M., *Science*, **2012**, *338*, p. 90.
- [23] Costentin C., Passard G., Robert M., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 11829.
- [24] Costentin C., Passard G., Robert M., Savéant J.-M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2014**, *111*, p. 14990.
- [25] Andrieux C.P., Savéant J.-M., *Molecular Design of Electrode Surface*, R.W. Murray (ed), John Wiley & Sons, **1992**, *22*, p. 207.
- [26] Bediako D.K., Costentin C., Jones E.C., Nocera D.G., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 10492.
- [27] Costentin C., Savéant J.-M., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, p. 12174.



**Cyrille Costentin**

est professeur à l'Université Paris Diderot\*.

\* Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire d'Électrochimie moléculaire, UMR Université/CNRS 7591, Bât. Lavoisier, 15 rue Jean de Baïf, F-75205 Paris Cedex 13.  
Courriel : cyrille.costentin@univ-paris-diderot.fr