

# Mémoire

## HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

De l'école doctorale I-MEP2 (n°510)

**Ingénierie Matériaux Mécanique Energétique Environnement  
Procédés Production**

### **Effets de structure en électrocatalyse et durabilité des matériaux de pile à combustible à membrane échangeuse de protons**

Présentée et soutenue publiquement par

**Frédéric MAILLARD**

Le **20 Septembre 2011**

Devant le jury composé de :

**D.R. Claude DESLOUIS (Rapporteur)**

Directeur de recherche, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), Paris

**D.R. Claude HENRY (Rapporteur)**

Directeur de recherche, Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM /CNRS), Marseille

**Pr. Jacques FOULETIER (Rapporteur)**

Professeur, Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces, Saint Martin d'Hères

**Pr. Elena SAVINOVA (Examinatrice)**

Professeure, Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, Strasbourg

**D.R. Fethi BEDIQUI (Examineur et Président)**

Directeur de recherche, Unité de Pharmacologie Chimique et Génétique et d'Imagerie, Paris





*A Lucie et Pablo, les étoiles les plus brillantes ;  
A Laetitia.*



# TABLE DES MATIERES

<b>PARTIE I : NOTICE DES TITRES ET TRAVAUX.....</b>	<b>9</b>
<b>1. ETAT CIVIL.....</b>	<b>10</b>
<b>2. POSITION ACTUELLE.....</b>	<b>10</b>
<b>3. PARCOURS PROFESSIONNEL ANTERIEUR.....</b>	<b>10</b>
<b>4. FORMATION.....</b>	<b>10</b>
<b>5. ACTIVITES DE RECHERCHE.....</b>	<b>11</b>
5.1. DOMAINES DE RECHERCHE PRINCIPAUX.....	11
5.2. PRODUCTION SCIENTIFIQUE (AU 1 <sup>ER</sup> NOVEMBRE 2011).....	11
5.3. PROGRAMMES DE RECHERCHE LABELISES PAR L'AGENCE NATIONALE DE LA RECHERCHE (ANR) OU OSEO-AGENCE POUR L'INNOVATION INDUSTRIELLE (AII) (2005 - 2011).....	11
5.3.1. <i>Participation à des programmes de recherche.....</i>	<i>11</i>
5.3.2. <i>Coordination/responsabilité de programmes de recherche.....</i>	<i>12</i>
5.4. EXPERTISE SCIENTIFIQUE.....	12
5.5. VIE ET RAYONNEMENT SCIENTIFIQUE.....	13
5.6. MOBILITE NATIONALE ET INTERNATIONALE.....	13
5.7. COLLABORATIONS SCIENTIFIQUES.....	14
5.7.1. <i>Internationales.....</i>	<i>14</i>
5.7.2. <i>Nationales.....</i>	<i>14</i>
5.8. COLLABORATIONS INDUSTRIELLES.....	15
5.8.1. <i>Internationales.....</i>	<i>15</i>
5.8.2. <i>Nationales.....</i>	<i>15</i>
<b>6. ENSEIGNEMENT, FORMATION ET DIFFUSION DE LA CULTURE SCIENTIFIQUE.....</b>	<b>15</b>
6.1. ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT.....	15
6.2. ACTIVITES D'ENCADREMENT (AU 1 <sup>ER</sup> NOVEMBRE 2011).....	16
6.2.1. <i>Direction et co-direction de post-doctorats.....</i>	<i>16</i>
6.2.2. <i>Direction et co-direction de doctorats.....</i>	<i>16</i>
6.2.3. <i>Diplôme de recherche technologique.....</i>	<i>17</i>
6.2.4. <i>Master 1.....</i>	<i>17</i>
6.2.5. <i>Ecole d'ingénieur.....</i>	<i>17</i>
6.3. PARTICIPATION A DES JURYS.....	17
6.3.1. <i>Jurys de thèse.....</i>	<i>17</i>
6.3.2. <i>Jurys de Master 2.....</i>	<i>18</i>
<b>PARTIE II : RESUME DES TRAVAUX ET PROJET DE RECHERCHE.....</b>	<b>19</b>
<b>7. RECHERCHE SCIENTIFIQUE (DE 1998 A 2005).....</b>	<b>20</b>
7.1. DOCTORAT.....	20
7.2. POST-DOCTORAT.....	21
<b>8. RECHERCHE SCIENTIFIQUE (DEPUIS LE 1<sup>ER</sup> OCTOBRE 2005).....</b>	<b>22</b>
8.1. THERMODYNAMIQUE, PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DE NANOMATERIAUX.....	24
8.1.1. <i>Thermodynamique.....</i>	<i>24</i>
8.1.2. <i>Propriétés structurales.....</i>	<i>29</i>
8.1.3. <i>Propriétés électroniques.....</i>	<i>33</i>
8.2. SYSTEMES MODELES POUR L'ETUDE DES EFFETS DE STRUCTURE EN ELECTROCATALYSE.....	34
8.2.1. <i>Quelles limitations?.....</i>	<i>34</i>
8.2.2. <i>Quelles possibilités?.....</i>	<i>36</i>
8.3. VERS UN LIEN ENTRE NANOSTRUCTURE ET ACTIVITE ELECTROCATALYTIQUE.....	39
8.3.1. <i>Adsorption/désorption de H, H<sub>2</sub>O et CO.....</i>	<i>39</i>
8.3.2. <i>Détermination de l'aire réelle de nanomatériaux.....</i>	<i>41</i>
8.3.3. <i>Electrooxydation de CO sur Pt/C et Pt-Ru/C.....</i>	<i>44</i>

8.3.4.	<i>Des noirs de carbones aux oxydes métalliques : un regard sur le rôle du support en électrocatalyse</i> .....	49
8.3.5.	<i>Elaboration, caractérisation et utilisation de nanopyramides Pt/W(111)</i> .....	54
8.4.	<b>VERS UNE MEILLEURE UTILISATION DU PT EN PEMFC</b> .....	57
8.4.1.	<i>Réduction du chargement en Pt dans les couches catalytiques</i> .....	58
8.4.2.	<i>Amélioration du transport de matière au sein de la couche catalytique</i> .....	59
8.5.	<b>MÉCANISMES DE DÉGRADATION DES COUCHES CATALYTIQUES DE PEMFC</b> .....	60
8.5.1.	<i>Rappels bibliographiques</i> .....	60
8.5.2.	<i>Performance d'électrodes à base de Pt<sub>3</sub>Co/C en stack 16-cellules</i> .....	61
8.5.3.	<i>Taille/forme des nanoparticules Pt<sub>3</sub>Co/C après fonctionnement en PEMFC</i> .....	63
8.5.4.	<i>Caractérisation électrochimique des nanoparticules Pt<sub>3</sub>Co/C après fonctionnement en PEMFC</i> .....	64
8.5.5.	<i>Variations de la composition chimique des nanoparticules Pt<sub>3</sub>Co/C après fonctionnement en PEMFC</i> .....	65
8.5.6.	<i>Vers un lien entre nanostructure et activité électrocatalytique pour l'électroréduction du dioxygène</i> .....	67
8.5.7.	<i>Hétérogénéités de vieillissement dans les couches catalytiques de piles à combustible</i> .....	72
<b>9.</b>	<b>PROJET DE RECHERCHE</b> .....	<b>79</b>
9.1.	<b>VERS LA DÉTERMINATION DES SITES « ACTIFS » POUR UNE RÉACTION ÉLECTROCATALYTIQUE</b> .....	79
9.1.1.	<i>Modification de la structure de surface de nanoparticules de Pt au niveau atomique</i> .....	79
9.1.2.	<i>Utilisation de surfaces bien définies</i> .....	81
9.2.	<b>ELABORATION DE SURFACES ÉLECTROCATALYTIQUES DE TAILLE NANOMETRIQUE : CONTRÔLE DE LA MORPHOLOGIE</b> .....	81
9.3.	<b>DURABILITÉ DES MATÉRIAUX DE PILE À COMBUSTIBLE</b> .....	84
9.3.1.	<i>Mécanismes de corrosion des supports carbonés utilisés en PEMFC</i> .....	84
9.3.2.	<i>Vers des techniques d'analyse locales</i> .....	86
<b>10.</b>	<b>PRODUCTION SCIENTIFIQUE</b> .....	<b>87</b>
10.1.	<b>SYNTHÈSE (AU 1<sup>ER</sup> NOVEMBRE 2011)</b> .....	87
10.2.	<b>CODIFICATION VISUELLE</b> .....	87
10.3.	<b>CHAPITRES D'OUVRAGES COLLECTIFS</b> .....	87
10.4.	<b>PUBLICATIONS DANS DES JOURNAUX INTERNATIONAUX À COMITÉ DE LECTURE</b> .....	88
10.5.	<b>ACTES ÉTENDUS DE CONGRÈS INTERNATIONAUX RÉFÉRÉS SUR LE TEXTE COMPLET</b> .....	91
10.6.	<b>ACTES ÉTENDUS DE CONGRÈS INTERNATIONAUX RÉFÉRÉS SUR LE RÉSUMÉ</b> .....	91
10.7.	<b>CONFÉRENCES INVITÉES DANS DES CONGRÈS INTERNATIONAUX</b> .....	91
10.8.	<b>COMMUNICATIONS DANS DES CONGRÈS INTERNATIONAUX</b> .....	92
10.9.	<b>COMMUNICATIONS DANS DES CONGRÈS NATIONAUX</b> .....	96
10.10.	<b>ATELIERS ET SYMPOSIUMS</b> .....	98
10.11.	<b>SEMINAIRES INVITÉS DONNÉS DANS DES LABORATOIRES EXTÉRIEURS</b> .....	99
10.12.	<b>SEMINAIRES DONNÉS DANS DES GROUPEMENTS DE RECHERCHE</b> .....	99
<b>11.</b>	<b>NOMENCLATURE</b> .....	<b>101</b>
11.1.	<b>NOTATIONS, UNITÉS</b> .....	101
11.1.1.	<i>Symboles standard</i> .....	101
11.1.2.	<i>Symboles grecs</i> .....	102
11.1.3.	<i>Constantes</i> .....	103
11.2.	<b>ACRONYMES</b> .....	103
<b>12.</b>	<b>REFERENCES</b> .....	<b>105</b>

## Remerciements

Déposer un mémoire d'habilitation à diriger des recherches nous amène à nous tourner vers le futur mais aussi à retracer, même rapidement, le passé. En écrivant les premières lignes de ce manuscrit, mes pensées vont aux personnes qui ont accompagné mon parcours en sciences.

Jean-Claude Moutet, Eric Saint Aman et Jean-Claude Leprêtre furent mes premiers guides. Je me souviens des discussions autour du café matinal, de leur bonne humeur permanente, des nettoyages du labo à l'azote liquide et des tournois de foot et de pétanque... Comment ne pas envisager de poursuivre en thèse après une telle initiation à la recherche?!

Frédéric Gloaguen, pour son esprit « rugby » : l'esprit « famille », sa joie coutumière et sa grande franchise. Il possède des qualités scientifiques indéniables et je me réjouis qu'il ait réussi sa reconversion en électrochimie moléculaire « ancré » dans son Finistère natal...

Elena R. Savinova. C'est peut-être la personne qui m'a le plus marqué dans ma vie scientifique. J'ai beaucoup appris d'elle lors de mon post-doctorat à Munich. Nous travaillions ensemble et nous travaillions énormément, toujours avec plaisir... Nos joies étaient immenses, nos déconvenues aussi parfois... Je n'ai que des souvenirs merveilleux de notre collaboration.

Antoine Bonnefont, avec qui j'ai partagé bien plus que deux ans à Munich. Par ses qualités humaines et ses compétences scientifiques, il est sans nul doute le collègue que bon nombre d'entre nous rêvent d'avoir. Je me souviendrai longtemps des matches de football le samedi et le dimanche à l'Englischer Garten et de nos désespoirs communs au mois de juin à l'annonce des résultats des concours CNRS et Maître de Conférences... C'est probablement là qu'est née notre belle amitié.

Ulrich Stimming, qui nous accueillait dans son groupe à Munich, m'a fait comprendre qu'il faut se « battre » pour faire vivre ses opinions scientifiques. Son esprit vif et sa grande culture scientifique m'ont toujours forcé à argumenter avec rigueur et à valider mes arguments par des expériences adaptées. Je le remercie de m'avoir fait confiance en m'acceptant comme post-doctorant mais aussi d'avoir soutenu ma candidature au CNRS.

Si je me penche sur les cinq années passées à Grenoble, ce sont bien entendu les noms de Marian Chatenet et de Bruno Gilles qui me viennent à l'esprit. Marian est un chercheur brillant et dynamique avec qui chaque jour est différent. Bruno est un chercheur réfléchi et curieux qui dispose d'un grand bagage scientifique et n'hésite pas à s'ouvrir à de nouveaux domaines de recherche : j'ai encore beaucoup à apprendre de lui.

J'aimerais également souligner ici que la recherche scientifique, surtout dans le domaine des sciences expérimentales, reste un travail collégial et collectif. A cette époque où l'on prône l'excellence et où l'on cherche à récompenser les chercheurs les plus méritants par des avantages salariaux comme de carrière, je réaffirme mon attachement à cette idée. Les résultats présentés dans ce manuscrit ne sont pas le fait d'une seule personne : ils appartiennent tout autant à Elodie, Audrey, Laetitia, Laure et Julien pour la partie durabilité, Emmanuel, Johan et Elisabeth pour la partie électrodes de PEMFC, Fabrice, Nathalie et Joanna pour la partie support et Mohammad pour la partie nanopyrâmides. D'autres collègues ne travaillent pas directement avec moi mais vivent dans le même laboratoire : les croiser, discuter et rire avec eux leur confère également une part de ce travail.

Enfin, je suis extrêmement reconnaissant à Messieurs Claude Deslouis et Claude Henry, Directeurs de Recherche CNRS, et à Monsieur Jacques Fouletier, Professeur à l'université Joseph Fourier, pour avoir accepté de rapporter ce mémoire d'habilitation à diriger des recherches. Je tiens également à remercier Mademoiselle Elena R. Savinova, Professeure à l'université de Strasbourg et Monsieur Fethi Bedioui, Directeur de Recherche CNRS pour le temps et l'intérêt qu'ils ont consacrés à ce manuscrit.

**Partie I :**  
**Notice des titres et travaux**

---

## 1. Etat civil

---

Nom : Maillard  
Prénom : Frédéric  
Né le 17 juin 1976 à Bagnols sur Cèze (Gard)  
Téléphone : 04 76 82 65 88 ; Fax : 04 76 82 67 77  
Mèl : [frederic.maillard@lepmi.grenoble-inp.fr](mailto:frederic.maillard@lepmi.grenoble-inp.fr)

## 2. Position actuelle

---

### **Chargé de recherche CNRS 1<sup>ère</sup> classe**

Institut de chimie

Section 14 (Chimie de coordination, interfaces et procédés)

Affectation : Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI), UMR 5279 CNRS - Grenoble INP - Université de Savoie - Université Joseph Fourier, 1130, rue de la piscine - BP 75 - 38402 Saint Martin d'Hères

## 3. Parcours professionnel antérieur

---

- **Janvier 2005 – Juillet 2005, Ingénieur recherche & développement**  
Saft Batteries, Poitiers, France
- **Novembre 2002 – Juillet 2004, Post-doctorat**  
Département de Physique de l'Université Technique de Munich, Allemagne.  
Equipe Interfaces et Conversion de l'Energie du Prof. Stimming (Pergamon Electrochimica Acta Gold Medal 2010 de l'International Society of Electrochemistry)

## 4. Formation

---

- **Octobre 1999 – Octobre 2002, Doctorat en chimie physique, théorique et analytique**  
Ecole Doctorale Ingénierie Chimique, Biologique, Géologique.  
Equipe Electrocatalyse du LACCO (UMR 6503 CNRS - Université de Poitiers)  
Mention Très Honorable
- **Septembre 1998 – Juillet 1999, Diplôme d'études approfondies en électrochimie**  
Institut National Polytechnique de Grenoble  
Equipe Reconnaissance Electrochimique du LEOPR (UMR 5630 CNRS - Université Joseph Fourier Grenoble)  
Mention Assez-Bien.

## 5. Activités de recherche

---

### 5.1. Domaines de recherche principaux

- **Electrochimie interfaciale et électrocatalyse** sur surfaces modèles (monocristaux, nanoparticules mono et bimétalliques)
- **Effets de structure** (taille, forme, composition) de nanoparticules métalliques sur l'adsorption et l'activation électrochimique de petits adsorbats/molécules
- **Détermination des mécanismes de vieillissement** de cœurs de PEMFC

### 5.2. Production scientifique (au 1<sup>er</sup> novembre 2011)

- **4 chapitres** d'ouvrages collectifs
- **39 articles dans des journaux internationaux à comité de lecture** (dont 3 invités)
- **90 communications** dans des congrès internationaux/nationaux (dont 14 invitées)
- **5 actes étendus de congrès** internationaux référés sur le texte complet et 1 sur le résumé
- **Au 1<sup>er</sup> novembre 2011, 892 citations** par 613 articles ; **28,8 citations par article** ; **h-index : 15** (ISI Web of Science)

### 5.3. Programmes de recherche labellisés par l'agence nationale de la recherche (ANR) ou Oseo-Agence pour l'innovation industrielle (AII) (2005 - 2011)

#### 5.3.1. Participation à des programmes de recherche

- **Projet MEA8000 (Réseau PACO)**  
Durée : 2005 - 2006  
Thème : Vieillessement de cœurs de piles à combustible PEMFC  
Budget : 542,8 k€ pour le LEPMI.  
Partenaires académiques : G2E Lab.
- **Projet ECRINS (ANR)**  
Durée : 2006 - 2009  
Thème : Diffraction X *in situ* en rayonnement Synchrotron sur électrodes monocristallines à base de Pt  
Budget : 145,6 k€ pour le LEPMI  
Partenaires académiques : Institut Louis Néel, SIMAP.

- **Projet CARBOCELL (ANR)**  
Durée : 2007-2010  
Thème : Utilisation d'aérogels de carbone provenant de la cellulose comme supports d'électrocatalyseurs à base de Pt  
Budget : 331 k€ pour le LEPMI  
Partenaires académiques : ARMINES CEMEF, ARMINES CEP.  
Partenaires industriels : SAFT, Bolloré.
- **Projet SESAME soumis à l'édition 2011 "ANR MATETPRO"**  
Durée : 2011-2014  
Thème : Supports de catalyseur architecturés pour Electrodes résistantes à l'oxydation au sein d'Assemblages Membranes-Electrodes de PEMFC  
Budget : 203 k€ pour le LEPMI  
Partenaires académiques : ARMINES CEMEF, ARMINES CEP, IRCELYON, LMI.  
Partenaires industriels : Paxitech, Separex.

### 5.3.2. Coordination/responsabilité de programmes de recherche

- **Projet MDM (ANR), responsable pour le LEPMI**  
Durée : 2008 - 2011  
Thème : Détermination des mécanismes de dégradation d'une pile PEMFC  
Budget : 273 k€ pour le LEPMI  
Partenaire académique : LMOPS.  
Partenaires industriels : AXANE, Air Liquide, Solvicore.
- **Projet Horizon Hydrogène Energie H<sub>2</sub>E (OSEO-AII), co-responsable pour le LEPMI**  
Durée : 2008-2015  
Thème : Durabilité des cœurs de PEMFC  
Budget : 200 M€ pour l'ensemble des partenaires (1,032 M€ pour le LEPMI)  
Partenaires académiques : LEMTA, LMOPS.  
Partenaires industriels : AXANE, Air Liquide, Solvicore.
- **Projet HOLLOW (ANR), coordinateur du projet soumis à l'édition 2011 "ANR Blanc"**  
Durée : 2011 - 2014  
Thème : Des nanoparticules creuses pour une électrocatalyse efficace  
Budget : 196 k€ pour le LEPMI  
Partenaires académiques : CEA-LITEN, CEA-INAC, CRMD.

### 5.4. Expertise scientifique

- **Editeur invité dans Fuel Cells : From Fundamentals to Systems**, Numéro spécial pour le congrès FDFC 2011, à paraître en 2012 (Vol.1).
- **Arbitrage** dans 49 articles de journaux internationaux à comité de lecture sur la période 2005 - 2011 (J. Phys. Chem., Electrochim. Acta, J. Electroanal. Chem., Phys. Chem. Chem. Phys., Fuel Cells, Angewandte Chemie, Catalysis Today, Langmuir).
- **Expert** pour 2 programmes de l'ANR

## 5.5. Vie et rayonnement scientifique

- **Prix d'électrochimie appliquée 2011** de l'International Society of Electrochemistry
- **Membre élu du conseil de laboratoire** du LEPMI (2011-2015)
- **Membre élu du conseil scientifique** de Grenoble INP (2012-2016)
- **Membre du Groupement de Recherche CNRS n°3339** « Piles à Combustible et Systèmes »
- **Membre du comité scientifique et organisateur** du congrès international **FDFC 2011**
- **Mise en place** depuis 2006 et animation des séminaires de l'équipe ESME (langue anglaise, hebdomadaire, 1 h).
- **Membre** de « The International Society of Electrochemistry » depuis 2005  
N° sociétaire : 7068
- **Membre** de « The Electrochemical Society » depuis 2005  
N° sociétaire : 330035
- **Membre** de la « Société Française de Chimie » depuis 2010  
N° sociétaire : 63142
- **Membre** de « American Nano Society » depuis 2011

## 5.6. Mobilité nationale et internationale

- **2002-2004**, Post-doctorat, 20 mois, Université Technique de Munich, Allemagne - Prof. Stimming  
Effet de la taille de nanoparticules de Pt sur l'électrooxydation de CO<sub>ads</sub>
- **2006**, 7 jours, Université Technique de Munich, Allemagne - Prof. Stimming  
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier couplée *in situ* à l'électrochimie
- **2006**, 7 jours, Synchrotron ANKA, Karlsruhe, Allemagne - Dr. Hahn  
Spectroscopie à transformée de Fourier dans l'infrarouge lointain couplée *in situ* à l'électrochimie
- **2006**, 7 jours, NRC – Institute for Fuel Cell Innovation, Vancouver, Canada - Prof. M. Eikerling  
Modélisation des cinétiques de réaction dans une PEMFC
- **2007**, 11 jours, Université Technique de Munich, Allemagne - Prof. Krischer  
Conception d'une expérience d'imagerie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier couplée *in situ* à l'électrochimie

- **2008**, 14 jours, Université de Strasbourg, France - Prof. E. R. Savinova  
Conception et réalisation d'un montage expérimental couplant électrochimie et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour le LMSPC
- **2008**, 8 jours, Université de Strasbourg, France - Prof. E. R. Savinova  
Expériences de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier couplées *in situ* à l'électrochimie
- **2009**, 14 jours, Université de Strasbourg, France - Prof. E. R. Savinova  
Expériences de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier couplées *in situ* à l'électrochimie
- **2010**, 12 jours, Université de Strasbourg, France - Prof. E. R. Savinova  
Expériences de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier couplées *in situ* à l'électrochimie
- **2010**, 4 jours, Sun Yat-Sen University, Chine - Prof. P.K. Shen  
Séminaire invité - Echange d'étudiants

## 5.7. Collaborations scientifiques

### 5.7.1. Internationales

- **Prof. Eikerling**, Simon Fraser University, Vancouver – Canada, *Modélisation des cinétiques de réaction de piles à combustible PEMFC*
- **Dr. Job**, Université de Liège – Belgique, *Utilisation d'électrocatalyseurs supportés sur xérogels de carbone pour des applications de type PEMFC*

### 5.7.2. Nationales

- **Prof. Savinova**, Laboratoire des Matériaux Surfaces et Procédés pour la Catalyse, Strasbourg – France, **Dr. Bonnefont**, Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Strasbourg, *Couplage in situ de la spectroscopie FTIR à l'électrochimie, effets de structure en électrocatalyse*
- **Dr. Gilles**, Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés, Saint Martin d'Hères, *Elaboration et caractérisation en ultra-haut vide de surfaces modèles pour l'électrocatalyse*
- **Dr. Guétaz**, Grenoble Electron Microscopy @ Minatec, CEA Grenoble, *Caractérisation d'électrocatalyseurs nanostructurés par microscopie électronique en transmission haute résolution*
- **Prof. Lottin, Dr. Maranzana**, Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, Nancy, *Phénomènes de transport de matière et de charges dans les PEMFC - Durabilité des PEMFC*

- **Dr. Berthon-Fabry**, Centre Energétique et Procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris basée à Sofia Antipolis, *Aérogels de carbone comme substrats pour électrocatalyseurs de PEMFC*

## 5.8. Collaborations industrielles

### 5.8.1. Internationales

- **SolviCore/Umicore** (Hanau, Allemagne, <http://www.solvicore.unicore.com/en/>), *Durabilité des couches catalytiques de PEMFC*
- **Johnson-Matthey Fuel Cells** (Swindon, Royaume-Uni, <http://www.matthey.com/>), *Durabilité des couches catalytiques de PEMFC*

### 5.8.2. Nationales

- **Axane/Air Liquide** (Sassenage, France, <http://www.axane.fr/>), *Durabilité des couches catalytiques de PEMFC*

## 6. Enseignement, formation et diffusion de la culture scientifique

---

### 6.1. Activités d'enseignement

- **1999-2000 et 2000-2001, Tutorat en Chimie physique** – Université de Poitiers en DEUG Sciences de la Matière, Sciences de la Vie et Sciences de la Terre et de l'Univers 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> année (44 heures)
- **2000-2001, Travaux pratiques en Chimie organique** – Université de La Rochelle, Licence de Biochimie (40 heures)
- **2001-2002, Travaux pratiques en Chimie organique** – Université de La Rochelle en DEUG Sciences de la Matière, Sciences de la Vie et Sciences de la Terre et de l'Univers (30 heures)
- **2002-2003, Travaux dirigés (en anglais) en Electrochimie** – Technische Universität München, Maîtrise de Physique (16 heures)
- **2006 – 2007, Intervention dans le cours d'Electrochimie interfaciale** – Grenoble INP, Master 2 Recherche (2 heures)
- **2009 - 2012, Travaux pratiques en Chimie analytique** – Grenoble INP, 1<sup>ère</sup> année d'école d'ingénieur Phelma (33 heures)

## 6.2. Activités d'encadrement (au 1<sup>er</sup> novembre 2011)

### 6.2.1. Direction et co-direction de post-doctorats

- **Elodie Guilminot** (50 % de la direction, octobre 2005 – octobre 2006), « Etude du vieillissement des cœurs de PEMFC », *co-direction M. Chatenet* dans le cadre du projet MEA8000. Elodie Guilminot est ingénieure de recherche chez Arcantique, depuis octobre 2006.  
*A donné lieu aux publications [P12, P13, P14, P15, P16, ACT1, ACT3, ACR1].*
- **Karima Solhy** (50 % de la direction, mars 2008 - mars 2009), « Membrane-Electrode-Assemblies Degradation Mechanisms », *co-direction M. Chatenet* dans le cadre du projet ANR MDM. Karima Abdelouahdi-Solhy est chercheuse au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) de Rabat (Maroc) depuis septembre 2009.
- **Joanna Rooke** (50 % de la direction, mars 2008 - mars 2009), « Utilisation de carbones issus de la cellulose en tant que supports d'électrocatalyseurs de PEMFC », *co- direction M. Chatenet* dans le cadre du projet ANR CARBOCELL. Joanna Rooke a depuis accepté un contrat de trois ans à l'Université de Namur.  
*A donné lieu aux publications [P33, P35].*
- **Laetitia Dubau** (50 % de la direction, septembre 2008 à aujourd'hui), « Membrane-Electrode-Assemblies Degradation Mechanisms », *co-direction M. Chatenet* dans le cadre du projet ANR MDM puis H2E.  
*A donné lieu aux publications [P24, P27, P29, P30, P31, P32, P34, P37].*

### 6.2.2. Direction et co-direction de doctorats

- **Fabrice Micoud** (50 % de la direction, octobre 2006 - octobre 2009), « Influence d'un support MO<sub>x</sub> (M = W, Ti) sur les propriétés électrocatalytiques de nanoparticules de platine », *co-direction Marian Chatenet*, bourse MENRT. Fabrice Micoud est ingénieur R&D au CEA Grenoble depuis le 1<sup>er</sup> octobre 2009.  
*A donné lieu aux publications [P20, P26, P38].*
- **Mohammad El Jawad** (50 % de la direction, octobre 2007 - février 2011), « Nanopyramides auto-organisées Pt/W(111) : des surfaces modèles pour électrocatalyseurs de piles à combustible basse température PEMFC », Mention Très Honorable, *co-direction Bruno Gilles*, bourse MENRT. Mohammad El Jawad est membre de la Faculté des Sciences à l'Université du Liban à Beyrouth depuis le 1<sup>er</sup> novembre 2011.  
*Donne lieu aux publications [AT5, P40, P41].*
- **Zuzhen Zhao** (100 % de la direction, octobre 2009 - aujourd'hui), « Electro-catalyseurs pour PEMFC à base de nouveaux oxydes métalliques d'architecture bien définie et de haute stabilité ». Zuzhen Zhao a obtenu une bourse du gouvernement chinois pour effectuer sa thèse sous ma *direction*.  
*Donne lieu à la publication [P42].*

- **Julien Durst** (50 % de la direction, octobre 2009 - aujourd'hui), « Compréhension et mitigation de l'évolution des propriétés électrocatalytiques d'électrodes de PEMFC après vieillissement », *co-direction M. Chatenet*, bourse Grenoble-INP.  
*Donne lieu aux publications [P27, P32, P34, P37]*
- **Marc Zimmerman** (50 % de la direction, octobre 2011 - aujourd'hui), « Développement d'électrodes à base de carbones monolithiques pour systèmes Li-air », *co-direction M. Chatenet*, bourse Grenoble-INP.
- **Luis Rodrigues Castanheira** (50 % de la direction, octobre 2011 - aujourd'hui), « Détermination des mécanismes de corrosion de supports carbonés dans les couches catalytiques de PEMFC », *co-direction L. Dubau*, bourse Grenoble-INP.

### 6.2.3. Diplôme de recherche technologique

- **Emmanuel Billy** (50 % de la direction, septembre 2006 - septembre 2008), « Développement de catalyseurs nanodispersés pour les matériaux d'électrodes de piles à combustibles PEMFC » (*directeur de travaux universitaires*). Emmanuel Billy a démarré une thèse Cifre au LEPMI en mars 2009.  
*A donné lieu à la publication [P25].*
- **Eric Mayousse** (50 % de la direction, septembre 2008 - mars 2010), « Production d'hydrogène. Développement et étude de composants optimisés pour l'électrolyse PEM » (*directeur de travaux universitaires*). Eric Mayousse est ingénieur R&D au CEA Grenoble depuis le 1<sup>er</sup> mars 2010.  
*A donné lieu à la publication [P36].*

### 6.2.4. Master 1

- **Adeline Gourgaud** (100 % de la direction, avril 2007 - juillet 2007), « Elaboration et caractérisations de nanoparticules de Pt/WO<sub>3</sub> en tant qu'électrocatalyseur d'anode de PEMFC », *direction*. Adeline Gourgaud a intégré l'INSA Lyon en septembre 2007.  
*A donné lieu à la publication [P20].*

### 6.2.5. Ecole d'ingénieur

- **Richard Butters** (janvier 2011 - juillet 2011), « Etude des mécanismes de diffusion des atomes de Co dans des nanoparticules Pt<sub>3</sub>Co par théorie de la fonctionnelle de la densité », *co-encadrement Noël Jakse*. Richard Butters (Imperial College London) effectue un an d'études à Phelma en France.

## 6.3. Participation à des jurys

### 6.3.1. Jurys de thèse

- **Examineur** dans le jury de thèse de Fabrice Micoud, « Influence d'un support MO<sub>x</sub> (M = W, Ti) sur les propriétés électrocatalytiques de nanoparticules de platine », soutenue le 13 novembre 2009 devant le jury composé de Prof. E. R. Savinova, Prof. D. Duprez (rapporteurs), Prof. J.-P. Petit, Dr. A. Bonfont (examineurs), Dr. M. Chatenet et Dr. F. Maillard (respectivement directeur et co-directeur de thèse).

- **Examineur** dans le jury de thèse de Pavel Ruvinskiy, « Development of novel catalytic layers with controlled architecture based on carbon nano-filaments for fuel cell applications », soutenue le 25 janvier 2011 devant le jury composé de Prof. H. A. Gasteiger et Prof. J. Schneider (rapporteurs), Dr. M. Drillon, Dr. F. Maillard (examineurs) et Prof. E. R. Savinova (directrice de thèse).
- **Examineur** dans le jury de thèse de Mohammad El Jawad, « Nanopyramides auto-organisées Pt/W(111) : des surfaces modèles pour électrocatalyseurs de piles à combustible basse température PEMFC », soutenue le 11 février 2011 devant le jury composé de Prof. E. R. Savinova, Dr. C. Henry (rapporteurs), Prof. R. Nogueira, Dr. S. Zafeiratos, Dr. R. Faure (examineurs), Dr. B. Gilles et Dr. F. Maillard (respectivement directeur et co-directeur de thèse).
- **Examineur** dans le jury de thèse de Julia Mainka, « Distribution de flux de matière, de courant et de température dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons » soutenue le 4 juillet 2011 devant le jury composé de Prof. M. Eikerling, Prof. Y. Bultel (rapporteurs), Dr. J. Scholta, Dr. D. Kramer, Dr. P. Guillemet, Dr. F. Maillard (examineurs), Dr. J. Dillet (invité), Pr. O. Lottin et Dr. G. Maranzana (respectivement directeur et co-directeur de thèse).
- **Examineur** dans le jury de thèse de Marina Lebedeva, « Investigation of the electrocatalytic oxygen reduction reaction on bimetallic PtCo nanoparticles and films: influence of the chemical order », soutenue le 20 juillet 2011 devant le jury composé de Prof. N. Alonso-Vante et Dr. Deborah Jones (rapporteurs), Dr. V. Pierron Bohnes, Dr. A. Bonnefont, Dr. F. Maillard (examineurs), Prof. E. R. Savinova et Dr. F. Garin (respectivement directeur et co-directeur de thèse).

### 6.3.2. Jurys de Master 2

- **Rapporteur** dans le jury de Master 2 Recherche Electrochimie de Benoit Vion-Dury, « Corrélation entre dégradation de performances et évolution des catalyseurs pendant le vieillissement d'assemblages membrane-électrodes de pile à combustible à membrane échangeuse de protons », soutenu le 11 juillet 2008 devant le jury composé de Prof. J.-P. Petit et Dr. F. Maillard (rapporteurs), Dr. S. Escibano et Dr. L. Guétaz (tutrices) et Dr. M. Chatenet (correspondant Grenoble-INP).

**Partie II :**  
**Résumé des travaux et projet de recherche**

---

## 7. Recherche scientifique (de 1998 à 2005)

---

### 7.1. Doctorat

**Durée** : 01 octobre 1999 – 17 octobre 2002

**Lieu** : Laboratoire de catalyse en chimie organique, UMR 6503 CNRS/Université de Poitiers, France

**Thème** : Etude de la structure d'électrocatalyseurs nanodispersés sur les réactions impliquées dans une pile à combustion directe de méthanol

**Encadrement** : M. Léger Jean-Michel (Directeur de recherche CNRS) et M. Gloaguen Frédéric (Chargé de recherche CNRS).

**Mots-clés** : pile à combustible à méthanol direct (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC), réaction d'électrooxydation du méthanol (MOR), réaction de réduction de l'oxygène moléculaire (ORR), mobilité de  $\text{CO}_{\text{ads}}$

Les réactions électrochimiques impliquées dans les piles à combustion directe de méthanol, *i.e.* électrooxydation du méthanol à l'anode et électroréduction du dioxygène à la cathode, sont des processus électrochimiques lents accélérés par des électrocatalyseurs à base de Pt de taille nanométrique. On admet généralement que l'électrooxydation du méthanol procède par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood dans lequel :

- le méthanol s'adsorbe et se dissocie sur Pt, seul métal capable de déshydrogéner la molécule de méthanol en milieu acide, menant à  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Les molécules de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  sont fortement adsorbées à la surface de l'électrode, l'empoisonnent et empêchent toute oxydation ultérieure du méthanol ;
- l'adsorption et la dissociation d'une molécule d'eau sur un site du catalyseur amène la réaction d'électrooxydation à son produit final : le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ .

Sur des nanoparticules de Pt supportées sur carbone ( $\bar{d}_s \sim 3,2\text{nm}$ ), mon travail de doctorat a montré par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) couplée *in situ* à l'électrochimie que la production de  $\text{CO}_2$ , *i.e.* la libération des sites catalytiques de Pt, ne débute que vers 0,60V *vs* RHE [1, 2]. L'ajout d'un second métal, comme le ruthénium, à Pt/C permet de dissocier les molécules d'eau à un potentiel inférieur et limite l'empoisonnement par  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Cet effet est communément nommé mécanisme bifonctionnel. Des électrocatalyseurs modèles Ru/Pt ont été élaborés par dépôt potentiostatique ou spontané de ruthénium sur des nanoparticules Pt/C. Le taux de recouvrement en ruthénium à la surface de l'électrocatalyseur Pt/C ( $\theta_{\text{Ru}}$ ) a été estimé par microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM) et comparé avec ceux déterminés par des méthodes chimiques/physiques (ICP, XPS, LEISS) sur des nanoparticules de Pt et/ou des monocristaux de Pt dans des conditions similaires. Le couplage de la spectroscopie FTIR *in situ* et de l'électrochimie a mis en évidence deux populations de CO cohabitant à la surface de l'électrode :  $\text{CO}_L/\text{Pt}$  et  $\text{CO}_L/\text{Ru}$ . A l'aide d'expériences chronoampérométriques, nous avons démontré qu'un échange entre ces deux populations est possible, *i.e.* que  $\text{CO}_{\text{ads}}$  est mobile à la surface du catalyseur. En termes de performances électrocatalytiques, ces électrocatalyseurs modèles possèdent une activité électrocatalytique équivalente à celle de Pt:Ru 1:1 (alliage connu pour être l'électrocatalyseur le plus performant).

Des maxima d'activité électrocatalytique pour l'électrooxydation du méthanol à 298 K ont été obtenus pour une composition surfacique de l'ordre de 15 à 20 at. % en Ru pour des électrocatalyseurs Ru/Pt modifiés respectivement par voie spontanée ou électrochimique. Ces différences sont attribuées à la nature chimique du ruthénium présent sur l'électrode. Essentiellement métallique dans le second cas, il est composé d'un mélange de Ru oxydé et de Ru métallique lorsque le dépôt est effectué « spontanément ». La comparaison de nos données avec celles obtenues par d'autres groupes de recherche prouve que la formation d'un alliage n'est pas une condition nécessaire à une électrocatalyse du méthanol efficace.

Du côté cathodique, l'électroréduction de l'oxygène moléculaire entraîne une surtension supérieure à 300 mV. Les membranes de type Nafion® utilisées comme conducteurs protoniques dans les piles à combustible à méthanol direct (DMFC) sont perméables au méthanol. On assiste en cours de fonctionnement au passage du méthanol de l'anode vers la cathode où il peut être oxydé. Dans ce contexte, le défi électrocatalytique est double : trouver un catalyseur performant pour la réduction de l'oxygène et tolérant au méthanol, *i.e.* défavoriser l'électrooxydation du méthanol au potentiel de la cathode. Ce travail a montré que deux voies sont possibles : diminuer la taille des nanoparticules Pt/C ou utiliser un alliage Pt-M/C (avec M = Cr, Co, Ni) [3]. Dans le premier cas, la baisse d'activité massique ( $A \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$ ) est plus importante pour le MOR que pour l'ORR, ce qui est probablement lié à un effet géométrique (la taille des terrasses défavorise l'adsorption dissociative du méthanol). Dans le second cas, la présence de Cr, Co ou Ni ne modifie pas le mécanisme de l'ORR mais les pentes de Tafel élevées obtenues démontrent que leur surface est moins oxydée que celle des catalyseurs Pt/C. La formation d'un alliage Pt-M diminue le paramètre de maille du Pt, favorise l'adsorption et l'activation de  $\text{O}_2$  alors qu'il défavorise l'adsorption dissociative du méthanol. Pour des problèmes liés à la corrosion de l'électrocatalyseur au cours du temps, Pt-Cr/C semble être le catalyseur le plus intéressant pour augmenter la sélectivité au méthanol des catalyseurs de l'ORR.

## 7.2. Post-doctorat

**Durée** : 01 novembre 2002 – 01 juillet 2004

**Lieu** : Département de Physique de l'Université Technique de Munich (TUM), Allemagne. Equipe Interfaces et Conversion de l'Energie du Prof. Stimming (*Pergamon Electrochimica Acta Gold Medal 2010 de l'International Society of Electrochemistry*)

**Thème** : Effet de la taille de nanoparticules de Pt sur l'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$

**Mots-clés** : spectroscopie infrarouge IR *in situ*, effet de taille de particules

Durant mon post-doctorat, je me suis intéressé à l'influence de la taille et de la morphologie de nanoparticules de Pt sur l'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  (mécanisme et cinétique). Afin de m'affranchir de tout paramètre extérieur pouvant influencer l'activité électrocatalytique de Pt (porosité/propreté du support carboné), une méthode de synthèse de nanoparticules de Pt développée par les Dr P. Simonov et Dr E. R. Savinova a été modifiée. Nous avons été capables de faire varier la taille des nanoparticules entre 1,7 et ~ 4,0 nm (i) sans changement de forme, (ii) à densité de particules constante (par  $\text{cm}^{-2}$  géométrique de carbone vitreux), (iii) et en évitant leur agglomération [4-7].

L'électrooxydation de CO est possible thermodynamiquement à des potentiels  $E > -0,103 \text{ V vs SHE}$  mais ne débute cinétiquement que pour  $E > 0,6 \text{ V vs RHE}$  *i.e.* lorsque les molécules d'eau sont dissociées en espèces oxygénées  $\text{OH}_{\text{ads}}$  (milieu acide). Mon travail de post-doctorat a montré l'effet de la taille des nanoparticules de Pt sur l'adsorption de l'hydrogène/de

l'oxygène et les cinétiques d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Une augmentation de la surtension d'électrooxydation et une asymétrie prononcée des réponses transitoires ont été mises en évidence lorsque la taille des nanoparticules diminue en dessous de 3 nm, ce qui est caractéristique d'une mobilité limitée de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  à la surface du matériau.

Nous avons établi un modèle mathématique en collaboration avec Dr. M. Eikerling (alors post-doctorant à la TUM) pour décrire les réponses transitoires  $I(t)$ . Il utilise la notion de « sites actifs » développée par Boudart en catalyse hétérogène phase gaz pour expliquer la dépendance de l'activité spécifique (le rapport de l'activité catalytique à l'aire du catalyseur) à la taille des particules. Une solution analytique ainsi que des paramètres clés ont été obtenus (valeur du coefficient de diffusion  $D_{\text{CO}}$  de l'espèce CO adsorbée à la surface du catalyseur, vitesse de réaction par site de Pt). Les conclusions suggèrent que  $D_{\text{CO}}$  est fortement dépendant de la taille des nanoparticules de Pt : proche de  $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  pour des tailles de particules supérieures à 3 nm, il décroît à  $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  pour des tailles de particules inférieures à 2,0 nm.

Enfin, j'ai utilisé la spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* afin de déterminer comment s'effectue l'adsorption de sous-monocouche de CO sur des nanoparticules de Pt (site/géométrie d'adsorption, formation ou non d'îlots par les molécules de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ ). Pour ce faire, j'ai développé une nouvelle cellule FTIR permettant d'établir des sous-monocouche en  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Ce travail a mis en évidence que les pics d'électrooxydation observés en voltampérométrie cyclique constituent une « empreinte » de la distribution de taille de l'électrocatalyseur, une observation largement confirmée depuis par la communauté scientifique (hétérogénéité inter-particules). Mon travail a aussi montré que l'adsorption de CO s'effectue de façon aléatoire sur chaque particule (hétérogénéité inter-particules). Si l'on autorise les sous-monocouches à relaxer,  $\text{CO}_{\text{ads}}$  peuple majoritairement les coins et arêtes (atomes de coordination -  $CN = 6$  ou  $7$ , respectivement) puis les terrasses (atomes de coordination  $CN = 9$ ). Ceci se traduit expérimentalement en FTIR : sur des nanoparticules de 1,7 nm, le nombre d'onde correspondant au mode de vibration de CO est proche de  $2010 \text{ cm}^{-1}$  pour une faible concentration en  $\text{CO}_{\text{ads}}$  à la surface de l'électrode. Il se décale progressivement vers le bleu lorsque la concentration en  $\text{CO}_{\text{ads}}$  augmente, ce qui est caractéristique d'un couplage dipôle-dipôle et de la formation d'îlots de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ .

## 8. Recherche scientifique (depuis le 1<sup>er</sup> octobre 2005)

---

Il ne subsiste guère plus de doutes que le réchauffement climatique a pris place sur Terre. Ce dernier est causé principalement par les émissions de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) rejeté par les activités humaines qui utilisent massivement les énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz). Paradoxalement, c'est au moment même où nous devrions réduire notre consommation énergétique que deux facteurs, l'augmentation de la population mondiale et l'accroissement du revenu moyen par habitant, provoquent une hausse de la demande énergétique mondiale.

Le pétrole et le charbon restent difficilement substituables dans le secteur des transports et de la production d'électricité. Les experts s'accordent à dire qu'il n'y aura pas de substitution brutale aux énergies fossiles mais qu'une transition vers un nouveau vecteur énergétique doit se faire dans la décennie à venir. Parmi les pistes envisageables, le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) demeure la piste la plus crédible.  $\text{H}_2$  peut être utilisé comme un combustible classique : brûlé dans des moteurs, des turbines ou des chaudières pour fournir de l'énergie ou bien converti en électricité directement dans une pile à combustible, sans les limitations thermodynamiques

d'un procédé thermique. En particulier, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont une solution prometteuse pour alimenter en électricité des applications stationnaires, mobiles ou portables [8]. Elles oxydent par voie électrochimique du dihydrogène à l'anode et réduisent le dioxygène de l'air ( $O_2$ ) à la cathode, le bilan global ne produisant que de l'eau si le dihydrogène est produit de façon écologiquement « propre ».

Toutefois, de nombreux obstacles entravent encore leur développement technologique et économique et doivent être surmontés. En l'état, le coût, la durabilité et la disponibilité géologique des électrocatalyseurs à base de platine (Pt) utilisés dans l'assemblage membrane-électrodes (MEA) sont les facteurs limitant la commercialisation massive des PEMFC [9]. Le chargement en Pt des MEA actuelles est proche de  $50 \mu g_{Pt} cm_{geo}^{-2}$  à l'anode et de  $400 \mu g_{Pt} cm_{geo}^{-2}$  à la cathode [10-13]. La différence de chargement entre les deux électrodes résulte de cinétiques différentes pour l'ORR (densité de courant d'échange  $i_0 \sim 10^{-8} A cm_{Pt}^{-2}$  à  $T = 338 K$  et  $p = 1 bar$ ) et l'HOR ( $i_0 \sim 0,05 A cm_{Pt}^{-2}$  à  $T = 353 K$  et  $p = 1 bar$ ). Elle contraint les fabricants de MEA à utiliser des masses de Pt excessives et augmente leur coût. Considérons un module de 100 kW (« stack » en anglais) utilisé dans une application automobile : son fonctionnement requiert  $0,5 g_{Pt} kW^{-1}$  soit près de 45 g de platine (~ 2300 € en novembre 2011 [14]) ce qui est commercialement irréalisable. Toutefois, des projections économiques indiquent que diviser ce coût par 5 serait une avancée significative [9], ce qui requiert des efforts de recherche concertés s'orientant vers (i) la meilleure utilisation possible de la masse de Pt contenue dans les couches catalytiques (CL) et (ii) l'élaboration d'électrocatalyseurs à base de Pt beaucoup plus actifs que la génération actuelle ou (iii) ne contenant pas de Pt [15]. Enfin, utiliser des couches catalytiques performantes mais dont la durée de vie est limitée ne présente que peu d'intérêt. Dans ce sens, le département de l'énergie américain (« US Department of Energy ») a fixé des objectifs de durabilité des cœurs de pile de 40.000 h pour des applications stationnaires et de 5000 h pour des applications mobiles.

Les thématiques mentionnées dans cette courte introduction constituent le cœur de mes travaux de recherche. Après une première partie rappelant quelques propriétés intrinsèques aux nanomatériaux, j'aborderai trois axes de recherche distincts visant à diminuer le coût en métal précieux des couches catalytiques de PEMFC. Le premier axe s'intéresse à la microcinétique des couches catalytiques et plus particulièrement aux relations existantes entre la taille, la forme ou la structure (isolées/agglomérées) des nanomatériaux et leur activité électrocatalytique. Nous nous intéresserons à l'adsorption et l'activation de sondes moléculaires « simples » comme le monoxyde de carbone (CO), l'hydrogène (H) et l'oxygène (O) sur des matériaux modèles (nanoparticules de Pt/C ou PtRu/C, nanopyramides de Pt/W(111)). En second lieu, j'aborderai brièvement la partie macrocinétique d'une PEMFC, résultat de collaborations fructueuses avec l'Université de Liège, le CEA Grenoble et le Centre Energie et Procédés de l'Ecole Mines ParisTech (projet ANR Carbocell). Notre travail porte sur le développement de CL utilisant de façon optimale les métaux précieux et facilitant l'accessibilité des réactifs/l'évacuation des produits de réaction vers/ depuis le catalyseur. Enfin, je montrerai comment l'expérience acquise dans la première thématique a été réinvestie dans l'étude des mécanismes de dégradation des CL de PEMFC. Cet axe de recherche est fondé sur une collaboration septennale avec Axane-Air Liquide et bénéficie d'un soutien financier de l'ANR (projet MEA8000 puis MDM) et de l'AII-Oseo (projet H<sub>2</sub>E).

## 8.1. Thermodynamique, propriétés structurales et électroniques de nanomatériaux

Diminuer la taille d'un électrocatalyseur permet d'augmenter la dispersion  $D$  (le rapport entre le nombre d'atomes présents à la surface  $N_s$  et  $N_{\text{total}}$  le nombre total d'atomes). Pour des matériaux (hémi)sphériques,  $D$  varie de façon inverse avec la taille moyenne des nanoparticules ( $1/d$ ) et avec  $(N_{\text{total}})^{-1/3}$ . Ainsi, pour une nanoparticule de diamètre  $d = 1$  nm, 90 % des atomes sont situés à la surface. Ils ont moins de voisins directs que ceux contenus dans le volume, ce qui entraîne que le nombre de coordination ( $CN$ ) moyen est plus faible pour des matériaux nanostructurés. En conséquence, dans l'intervalle de taille  $1 < d < 5$  nm, les propriétés physiques et chimiques de nanoparticules métalliques varient avec  $D$  [16]. Comprendre comment et pourquoi s'effectuent ces variations est essentiel pour appréhender (i) l'effet de la taille des particules sur les cinétiques de réaction en électrocatalyse et (ii) leur durabilité lors d'un fonctionnement en PEMFC.

### 8.1.1. Thermodynamique

#### 8.1.1.1. Rappels

L'énergie interne d'un système  $U$  est la somme de toutes les énergies cinétiques et les énergies d'interaction (énergies potentielles) des particules qu'il contient. Sans interaction, cette énergie est constante. Toutefois, lorsque le système interagit avec le milieu environnant, il change d'énergie par transfert de travail ( $W$ ) ou de chaleur ( $h$ ) selon :

$$\Delta U = h + W \quad (\text{Equation 8-1})$$

Dans la plupart des expériences où la pression est constante, le travail est effectué en faisant varier le volume  $V$ , ce qui donne une fonction d'état, l'enthalpie ( $H$ ), définie comme :

$$H = U + pV \quad (\text{Equation 8-2})$$

Avec  $p$  la pression. Si de la chaleur est absorbée par une réaction chimique, on dit qu'elle est endothermique et  $\Delta H > 0$ . Si de la chaleur est émise, on parle de réaction exothermique et  $\Delta H < 0$ . Une valeur élevée de  $-\Delta H$  dénote une affinité particulière entre les espèces qui réagissent. Lorsque le système produit de l'énergie sous forme de travail, on peut séparer ce dernier sous la forme d'énergie produite (énergie libre) et celle qui ne peut être produite (énergie de liaison). Si le processus est réversible, l'entropie du système ( $S$ ) est définie comme :

$$S = \frac{\Delta H}{T} \quad (\text{Equation 8-3})$$

Avec  $T$  la température. Pour définir l'équilibre de la réaction, on utilise le terme d'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs ( $G$ ) :

$$G = H - TS \quad (\text{Equation 8-4})$$

Où  $S$  représente l'entropie du système.  $G$  est une fonction d'état qui permet de prédire l'évolution d'un système, à  $T$  et  $p$  constantes.

La variation d'énergie interne ( $dU$ ) d'un système ouvert comportant  $N_i$  particules pouvant échanger travail et espèces chimiques avec le milieu extérieur vaut donc :

$$dU = dW + TdS + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{Equation 8-5})$$

Où  $\mu_i$  et  $N_i$  sont le potentiel chimique et le nombre de particules des espèces chimiques  $i$  contenues dans le système

### 8.1.1.2. Thermodynamique des interfaces

On définit généralement la surface d'un matériau comme la région dans laquelle il réalise la transition entre son volume intérieur et le milieu environnant (vide, gaz, liquide ou solide). Les atomes situés à la surface d'un matériau possèdent un environnement chimique différent de celui des atomes contenus dans le volume. Ils ont moins de voisins (liaisons « coupées ») et peuvent être distribués de façon anisotrope, ce qui influence grandement leurs propriétés physico-chimiques [17, 18]. La surface peut abaisser son énergie :

- en interagissant avec son environnement physico-chimique (adsorption de molécules, oxydation etc.) ;
- en interagissant avec son propre volume : modification de sa composition chimique superficielle par ségrégation superficielle d'impuretés ou d'éléments d'alliages provenant du volume ;
- en interagissant avec elle-même : modification de son aire, de sa microstructure (relaxation, reconstruction).

En thermodynamique des surfaces, on sépare le travail mécanique du travail permettant de créer ou déformer une surface [19] :

$$dU = -PdV + TdS + \gamma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (\text{Equation 8-6})$$

Où  $dA$  représente une augmentation de la surface du matériau.

Les excès de surface sont définis par rapport à une référence, ici le volume du matériau, et indexés dans la relation 8-7 avec l'exposant  $s$  :

$$dU^s = TdS^s + \gamma dA + \sum_{i=2}^N \mu_i dN_i^s \quad (\text{Equation 8-7})$$

La composante de travail de création de la surface est une quantité d'excès puisqu'elle ne peut exister qu'en surface. La composante de travail mécanique disparaît (le plan diviseur de Gibbs n'a pas de volume) et la composante chimique comprend  $(N - 1)$  quantités d'excès. En supposant que  $T$ ,  $V$  et  $N_i$  restent constants, le travail « réversible » requis pour augmenter la surface  $A$  d'un incrément  $dA$  vaut :

$$dG_{T,P}^s = dW_{T,P}^s = \gamma dA \quad (\text{Equation 8-8})$$

Où  $\gamma$  est la tension superficielle (« surface tension » en anglais), *i.e.* l'énergie nécessaire à la création d'une interface.  $\gamma$  est exprimée en joules par mètre carré ( $\text{J m}^{-2}$ ) ou en Newtons par mètre ( $\text{N m}^{-1}$ ). Il est intéressant de noter que  $\gamma$  est l'analogie en deux dimensions d'une pression s'opposant à la création d'une interface et que le facteur  $dV$  est remplacé par  $dA$ .

La tension superficielle  $\gamma$  est le paramètre-clé de la thermodynamique des interfaces. Elle égale l'énergie libre de surface  $\sigma$  pour des liquides mais diffère de  $\sigma$  pour des matériaux solides. Pour ces derniers, un incrément  $dA$  peut être réalisé en augmentant le nombre d'atomes de surface sans changer les distances interatomiques (le premier terme dans l'équation (8-9)) ou en la déformant de façon élastique pour rééquilibrer les liaisons atomiques (le second terme dans l'équation 8-9) :

$$\gamma = \sigma + A \frac{\partial \sigma}{\partial A} \quad (\text{Equation 8-9})$$

L'équation (8-9) n'est valide que pour un solide isotrope (pour un solide anisotrope,  $\gamma$  est un tenseur). On définit alors le potentiel chimique comme :

$$\mu_i = (\partial U / \partial N_i)_{S,V} = (\partial G / \partial N_i)_{P,T} \quad (\text{Equation 8-10})$$

En fonction de la résistance à la contrainte des matériaux,  $\gamma$  peut être supérieur ou inférieur à  $\sigma$ . Payne *et coll.* [20] ont calculé le rapport  $\gamma/\sigma$  pour de nombreux métaux en utilisant l'approximation des pseudo-potentiels (où le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons dits « de cœur », considérés comme fortement liés, sont substitués par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons « de valence »).  $\gamma/\sigma$  vaut respectivement 1,3 ; 1,6 ; 2,5 et 2,2 pour Al, Ir, Pt et Au dans leur orientation (111), ce qui implique que pour ces métaux le potentiel chimique augmentera encore plus rapidement que ce qui est prévu par l'équation de Gibbs-Thompson lorsque la taille des cristallites diminue (*cf.* section suivante). Nous soulignons également que le potentiel chimique ne dépend pas directement de la taille mais de la forte contribution des atomes de surface dont l'énergie est différente du volume. Ceci implique que des modifications du potentiel chimique sont également prévues pour les films minces, bien que leur courbure soit égale à zéro.

### 8.1.1.3. Thermodynamique des nanomatériaux

Intéressons-nous maintenant à des systèmes de taille nanométrique. En raison de l'excès d'énergie de surface, les équations de la thermodynamique classique de Gibbs nous indiquent que leur potentiel chimique est plus élevé que celui d'un matériau massif  $\mu_{i,(d=\infty)}$ . Le potentiel chimique de gouttelettes sphériques de diamètre  $d$  est donné par l'équation de Gibbs-Thompson [21] :

$$\mu_{i,(d)} = \mu_{i,(d=\infty)} + \frac{4v_m \gamma}{d} \quad (\text{Equation 8-11})$$

Avec  $v_m$  le volume d'un atome et  $\gamma$  la tension superficielle.

La pression à l'intérieur d'une gouttelette excède la pression extérieure d'une quantité appelée la pression d'excès de Laplace ( $\Delta p_L$ ), qui dépend essentiellement de la tension de surface, et vaut pour une sphère :

$$\Delta p_L = \frac{4\gamma}{d} \quad (\text{Equation 8-12})$$

Il est important de noter que les équations (8-11) et (8-12) ne sont rigoureuses que pour un liquide en équilibre avec sa phase vapeur mais qu'elles sont communément appliquées aux matériaux solides (voir références [22-25]). Toutefois, pour des nanoparticules solides sphériques isotropes, Nagaev [26] a montré que le potentiel chimique varie avec le diamètre des nanoparticules selon la relation de Gibbs-Thompson. Il s'agit là d'une conclusion très importante qui montre comment la thermodynamique peut être utilisée pour prédire (au moins qualitativement) les propriétés des matériaux de taille nanométrique.

Les nanoparticules qui nous intéressent dans le cadre de ce travail sont des solides anisotropes comportant des terrasses d'orientation (*hkl*) limitées par des sommets et des arêtes. Chaque face du cristal possède sa propre tension superficielle et sa propre énergie de surface. La tension superficielle de la  $i^{\text{ème}}$  face du cristal vaut :

$$\gamma_i = \sigma_i + A \frac{d\sigma_i}{dA_i} \quad (\text{Equation 8-13})$$

L'énergie de surface totale d'une nanoparticule cristalline comprenant  $N$  facettes,  $M$  arêtes et  $Z$  sommets vaut [27, 28] :

$$\sigma = \frac{(\sum_i^N \sigma_i A_i + \sum_j^M k_j l_j + \sum_k^Z \varepsilon_k)}{A} \quad (\text{Equation 8-14})$$

Où  $k_j$  est l'énergie de formation de la  $j^{\text{ème}}$  arête,  $l_j$  est la longueur de la  $j^{\text{ème}}$  arête,  $\varepsilon_k$  est l'énergie de formation du  $k^{\text{ème}}$  sommet (ces paramètres dépendent de la forme à l'équilibre du cristal, voir section suivante).

Pour une particule sphérique, l'énergie d'excès de Gibbs vaut alors :

$$G_s = \gamma A = \sigma A + \Delta G_e = \sigma \frac{6V}{L} + \Delta G_e \quad (\text{Equation 8-15})$$

Où  $V$  et  $L$  sont respectivement le volume et la taille du cristal et  $\Delta G_e$  est l'énergie de déformation élastique du cristal :

$$\Delta G_e \approx \sum A_i \frac{d\sigma_i}{dA_i} \quad (\text{Equation 8-16})$$

Dans des cristaux réels, le terme  $\Delta G_e$  dépend de plusieurs facteurs comme la forme du cristal, la tension superficielle de la surface, le type de symétrie du réseau et la présence de défauts cristallins [27]. Si le cristal est hautement dispersé, la contribution des termes de surface est importante et induit des effets de la taille du cristal sur ses propriétés physiques comme des changements de forme à l'équilibre, de paramètre de maille, de température de Debye et de température de fusion ou de transition de phase etc.

Parmi les exemples célèbres, nous citons le travail de Buffat et Borel [29] concernant l'influence de la taille de cristallites d'or sur leur température de fusion. En utilisant les équations classiques de la thermodynamique, les auteurs ont montré qu'il existe un accord parfait entre théorie et expérience pour des tailles de particules comprises entre 25 et 2,5 nm (diminution de la température de fusion avec la taille des cristallites). Pour des tailles de particule < 2,5 nm, l'écart avec les équations de la thermodynamique classique demeure considérable. Campbell *et coll.* [22] ont effectué des mesures de microcalorimétrie de la chaleur d'adsorption de Pb sur MgO(100) et ont montré que l'énergie d'un atome métallique dans une nanoparticule augmente avec une diminution de la taille de façon beaucoup plus marquée que ce qui est prévu par la relation de Gibbs-Thompson. Les auteurs ont proposé un modèle simple, qui reproduit parfaitement la tendance observée dans l'intervalle de taille de 1 à 4 nm. Sun *et coll.* [30] ont élaboré un modèle corrélant longueur et force des liaisons métalliques en utilisant les principes suivants : (i) variation des longueurs de liaison dans les matériaux de taille nanométrique en raison du nombre de coordination réduit à la surface, (ii) augmentation de l'énergie de liaison des liaisons relaxées, et (iii) variation de l'énergie de cohésion des atomes de surface par rapport au volume. Leur modèle est capable d'expliquer une variété de phénomènes se produisant à l'échelle nanométrique : transition de phase, de frittage, réactivité chimique et stabilité thermique.

Ce travail s'intéressant à la durabilité de nanomatériaux métalliques, il est particulièrement utile de comprendre comment varie le potentiel standard de nanoparticules métalliques. Sur la base de la relation de Gibbs-Thompson, Plieth [21] a prédit que le potentiel redox d'un couple  $M^{z+}/M^0$  décroît avec la taille des nanoparticules comme :

$$E_{(d)} = E_{(d=\infty)} - \frac{4V_m\gamma}{zFd} \quad (\text{Equation 8-17})$$

Avec  $V_m$  le volume d'un atome (pour le Pt,  $V_{m,Pt} = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )[31] et  $\gamma$  la tension superficielle ( $\gamma_{Pt} = 2,370 \text{ J m}^{-2}$ ) [17, 23].

Traduisons cette équation en valeurs accessibles à l'expérimentateur. Pour le Pt, métal qui nous intéresse particulièrement en électrocatalyse des PEMFC, l'équation de Gibbs-Thompson permet d'accéder au Tableau 1. La vitesse de dissolution des nanoparticules de Pt variant de façon exponentielle avec  $\gamma_{Pt}$ , Rinaldo *et coll.*[31, 32] ont calculé que des nanoparticules de Pt possédant une tension superficielle  $\beta\gamma_{Pt} = 0,2 \text{ J m}^{-2}$  sont dissoutes en environ  $t = 2000 \text{ h}$  à haut potentiel et  $T = 353 \text{ K}$ . Cette période n'est que de  $t = 100 \text{ h}$  pour une tension superficielle  $\beta\gamma_{Pt} = 1,2 \text{ J m}^{-2}$  et  $t = 10 \text{ heures}$  avec  $\beta\gamma_{Pt} = 1,7 \text{ J m}^{-2}$  ( $\beta$  est une constante analogue au terme électrochimique utilisé dans l'équation de Butler-Volmer).

On le voit, malgré ses limitations, l'équation (8-17) permet d'expliquer le phénomène de maturation d'Ostwald électrochimique dans un électrolyte liquide [33, 34]. La maturation d'Ostwald provoque une solubilité plus importante des petites cristallites (corrosion électrochimique), la production d'ions métalliques et le redépôt électrochimique d'une partie de ces ions sur des cristallites de taille plus importante (dont le potentiel standard est plus élevé). Expérimentalement, ce phénomène se traduit par la disparition des plus petites cristallites au cours du temps, un décalage de la taille moyenne de l'échantillon et une queue de distribution aux fortes tailles de particules dans la distribution de taille de particules. Le lecteur intéressé se réfèrera aux références [34, 35] pour des nanoparticules d'Ag et à [24, 25, 36-38] pour des nanoparticules de Pt ou d'alliages à base de Pt. Un décalage négatif du potentiel redox a aussi été observé expérimentalement sur des nanoparticules de Cu [39].

**Tableau 1.** Calculs des variations de potentiel chimique et de potentiel standard pour des nanoparticules de Pt, typiquement utilisées en électrocatalyse des PEMFC.

Diamètre des particules / nm	$\Delta\mu_{Pt} / J mol^{-1}$	$\Delta E^0_{(Pt_2+/Pt)} / mV$
1	$4,32 \times 10^{-4}$	447
2	$2,16 \times 10^{-4}$	224
4	$1,08 \times 10^{-4}$	112
5	$0,86 \times 10^{-4}$	89

Ce paragraphe est aussi l'occasion de se demander si l'approche thermodynamique permet de rendre compte de l'effet de la taille sur les cinétiques de réactions en électrocatalyse/catalyse hétérogène phase gaz ? Cette question a été soulevée par Nagaev [26], Savinova [40] et Parmon [41] pour les réactions électrochimiques. L'idée principale repose sur le fait que l'énergie d'activation nécessaire pour adsorber (ou désorber) des molécules sur une surface dépend de son potentiel chimique par la relation de Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) qui établit que l'énergie d'activation et la chaleur d'une réaction sont liées de façon linéaire [42-45] :

$$\Delta E_{TST} = \alpha_{BEP} \Delta E_{react} \quad (\text{Equation 8-18})$$

Avec  $\Delta E_{TST}$  l'énergie d'activation nécessaire pour atteindre l'état de transition (à  $p$  constante, l'enthalpie d'activation),  $\Delta E_{react}$  la chaleur de la réaction (à  $p$  constante, l'enthalpie de la réaction) et  $\alpha_{BEP}$  une constante de proportionnalité reliée à la nature de l'état de transition.

Lorsque  $\alpha_{BEP} < 1/2$ , l'état de transition est dit « avancé » (« early » en anglais), la nature chimique de l'état de transition ressemble à celle des réactifs de départ. Lorsque  $\alpha_{BEP} > 1/2$ , l'état de transition est dit « tardif » (« late » en anglais), la nature chimique de l'état de transition ressemble à celle des produits. Puisque le potentiel chimique d'un catalyseur dans son état nanodispersé dépend de sa taille, les énergies d'adsorption/désorption des réactifs ou des produits avec le catalyseur influencent donc l'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition et par conséquent la réactivité de la surface. Même si un accord quantitatif semble illusoire (l'énergie de surface dépend de l'environnement chimique et du potentiel de l'électrode), il semble que la thermodynamique des interfaces puisse nous aider à comprendre certaines tendances essentielles de la réactivité des nanomatériaux.

En dernier lieu, il convient de se demander jusqu'à quelle taille de particule les lois de la thermodynamique classique sont valables. Une réponse simplifiée est que la thermodynamique macroscopique est applicable aussi longtemps que la différence d'énergie entre les niveaux d'énergie électronique ( $\delta$ ) est inférieure à l'agitation thermique :

$$\delta \ll k_B T \quad (\text{Equation 8-19})$$

Avec  $k_B$  la constante de Boltzman. Toutefois, il faut souligner que, même lorsque l'inégalité (8-19) est valable, des déviations importantes sont observées si le nombre d'atomes situés en surface et dans le volume deviennent comparables (critère de Kubo, voir section 8.1.3).

### 8.1.2. Propriétés structurales

La structure et la morphologie de nanoparticules métalliques supportées varient considérablement en fonction de (i) leur taille, (ii) leur interaction avec le support, (iii)

leur environnement (electro)chimique et (iv) les conditions dans lesquelles elles sont synthétisées et prétraitées avant les mesures électrochimiques.

### 8.1.2.1. Forme à l'équilibre

La forme d'équilibre d'un cristal est définie par la condition d'enthalpie libre minimale à température, pression et volume constants :

$$G_{\min} = \sum_{i=1}^{n_{\text{faces}}} (\sigma_i A_i)_{\min} \quad (\text{Equation 8-20})$$

Où  $G_{\min}$  est l'énergie de Gibbs minimale,  $\sigma_i$  est la tension interfaciale correspondant au travail minimum « réversible » qu'il faut fournir pour amener des atomes (liés les uns aux autres par des forces de cohésion) du cœur du matériau à sa surface  $A$  afin de l'augmenter d'un incrément  $dA$  ou de la déformer.

Des cristallites métalliques de taille nanométrique s'organisent selon des structures qui dépendent de la nature chimique du métal et du nombre d'atomes ( $N_{\text{total}}$ ) qu'ils contiennent. Leur forme d'équilibre est établie par la construction de Wulff selon laquelle :

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{constante} \quad (\text{Equation 8-21})$$

avec  $h_i$  la distance du centre de la nanoparticule à la  $i^{\text{ème}}$  facette [46, 47].

En utilisant le concept de « liaisons localisées », Romanowski a montré que seules les interactions entre plus proches voisins sont importantes pour déterminer l'énergie de surface minimale [48]. Pour des cristaux métalliques de structure cubique faces centrées (FCC), cubique centré (CC) et hexagonal compact (HCP), les formes à l'équilibre sont respectivement le cuboctaèdre, le rhombo-dodécaèdre et la bipyramide hexagonale tronquée [48].

Lorsque la nanoparticule est supportée, la construction est modifiée en introduisant l'énergie d'adhésion (construction de Wulff-Kaishew [47]). La forme à l'équilibre évolue en conséquence vers un polyèdre tronqué à l'interface d'une quantité  $\Delta h_s$  selon la relation :

$$\frac{\Delta h_s}{h_i} = \frac{\beta_{\text{adh}}}{\sigma_i} \quad (\text{Equation 8-22})$$

où  $\beta_{\text{adh}}$  est l'énergie d'adhésion du cristal sur le support.

Il est extrêmement important de préciser que la forme à l'équilibre n'est valable que lorsque la contribution des atomes de faible coordination à l'énergie de surface est faible par rapport à celle des autres atomes, c'est-à-dire typiquement pour  $d > 1$  nm. Dans le cas contraire, les clusters métalliques peuvent adopter une structure thermodynamiquement plus favorable que celle prévue par les calculs de Romanowski. Burton *et coll.* [49] et Mottet *et coll.* [50-52] ont ainsi montré théoriquement que de petites particules ( $d < 1$  nm) adoptent une structure icosaédrique, ce qui a été confirmé expérimentalement pour des clusters de Pd<sub>561</sub> [53]. De façon intéressante, la tendance à former des structures de faible symétrie peut aussi les amener à être amorphe [54]. Les calculs effectués par Ajayan et Marks [55] montrent que

des nanoparticules d'or de diamètre  $d < 1$  nm sont à l'état quasi-fondu à température ambiante, ce qui a été confirmé expérimentalement par Henry *et coll.* [56]. La tendance est moins marquée pour le Pt et le Pd [57] et encore moins pour l'Ag, le Cu et le Ni [54].

Si le polyèdre de Wulff est plus stable que le cuboctaèdre, son étude demeure délicate à cause de la complexité des formules mathématiques permettant de dénombrer ses différents sites [50]. Pour cette raison, nous considérons maintenant que des nanoparticules métalliques de structure FCC adoptent une forme cuboctaédrique comportant :

- 12 sommets comportant 1 atome,
- 24 arêtes de  $(n-1)$  atomes,
- 6 facettes carrées possédant une orientation (100) constituées de  $(n-1)^2$  atomes
- 8 facettes triangulaires possédant une orientation (111) constituées de  $(n-2)(n-1)/2$  atomes

Où  $n$  est l'ordre du cuboctaèdre (le nombre de couches atomiques qui entourent l'atome central [50, 58]).

Le plus petit agrégat (ordre  $n = 1$ ) est constitué d'un atome central et de 12 plus proches voisins (Figure 8-1). L'agrégat d'ordre ( $n = 2$ ) est obtenu en ajoutant une couche supplémentaire de proches voisins et ainsi de suite.



**Figure 8-1.** Cuboctaèdres de taille croissante : 12, 55, 147 et 309 atomes (ordre  $n = 1$  à 4). Figure issue de la référence [50].

L'icosaèdre est une structure dérivée du cuboctaèdre qui comporte le même nombre d'atomes en surface et dans le volume mais dont les distances interatomiques sont compressées de 5 % par rapport aux distances entre les couches. Ceci implique que les 6 facettes d'orientation (100) sont chacune divisées en 2 facettes d'orientation (100) faisant apparaître 6 arêtes supplémentaires. Un icosaèdre compte :

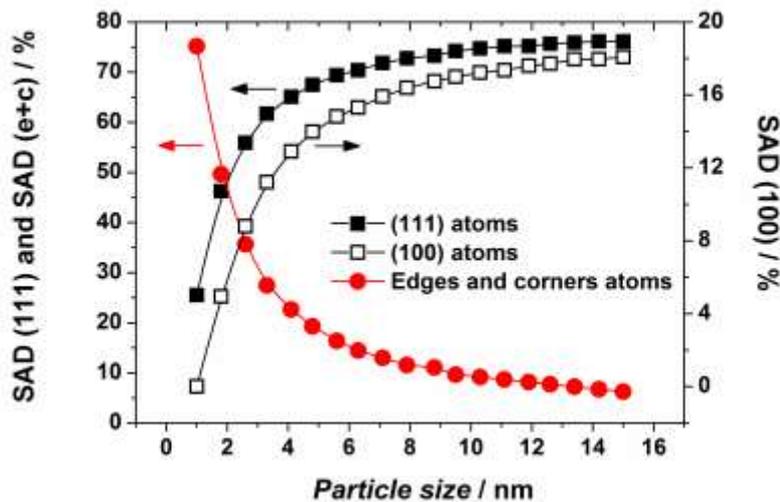
- 12 sommets comportant 1 atome,
- 30 arêtes de  $(n-1)$  atomes,
- 20 facettes triangulaires possédant une orientation (111) constituées de  $(n-2)(n-1)/2$  atomes

où  $n$  est l'ordre de l'icosaèdre (correspondant au nombre de couches) [50, 58].



**Figure 8-2.** Icosaèdres de taille croissante : 12, 55, 147 et 309 atomes (ordre  $n = 1$  à 4). Figure issue de la référence [50].

Considérons maintenant une nanoparticule de Pt, métal qui cristallise dans la structure FCC et qui nous intéresse particulièrement. La distribution surfacique des atomes présents sur les terrasses, les sommets et les arêtes d'un cuboctaèdre est quantifiable mathématiquement grâce à l'analyse de Van Hardeveld *et coll.* [59, 60] ou de Montejano-Carrizales *et coll.* [58]. La Figure 8-3 nous montre que lorsque la taille des particules diminue, la fraction de surface de sommets ( $CN = 5$ ) et des arêtes ( $CN = 7$ ) augmente, tandis que celle des atomes présents sur les facettes (100) et les facettes (111) ( $CN = 8$  et 9, respectivement) décroît [58, 59, 61]. Il est aussi marquant de noter que, pour des tailles de particules inférieures à 2 nm, la fraction surfacique d'atomes de faible coordination est plus importante que celle d'atomes de terrasses.



**Figure 8-3.** Distribution surfacique des atomes situés sur des terrasses (orientation (111) et (100) ( $CN = 9$ ) et sur des sommets ( $CN = 5$ ) ou des arêtes ( $CN = 7$ ) d'après la référence [62].

A ces considérations thermodynamiques, il convient toutefois d'apporter un regard critique. D'une part, il semble irréaliste de supposer que des nanoparticules métalliques comportent toujours le nombre exact d'atomes requis pour former un polyèdre de Wulff ou un polyèdre simplifié. D'autre part, il faut remarquer que les nanoparticules utilisées en électrocatalyse sont synthétisées à partir de méthodes de synthèse dites « douces » (colloïdes, micelles) et qu'elles opèrent aux alentours de  $T = 353$  K dans une PEMFC. En conséquence, il semble raisonnable de penser qu'elles n'atteignent pas leur forme d'équilibre mais adoptent une morphologie leur permettant de minimiser leur énergie de surface. En troisième lieu, nous soulignons que les considérations mentionnées ci-dessus sont valables dans le vide et non pas à l'interface métal-gaz ou métal-liquide. Dans ces derniers, l'adsorption de molécules sur des nanoparticules permet de diminuer leur énergie de surface [63] et peut conduire à des

changements structuraux (cf. Equation 8-20 et référence [56, 64-66]). Expérimentalement, Cabié *et coll.* [67] ont élaboré et observé par TEM environnemental des nanoparticules de Pt comportant des facettes de largeur comprise entre 10 et 20 nm. Alors que ces dernières sont proches de la forme d'équilibre sous H<sub>2</sub> (pression équivalente à quelques millibars), l'aire des facettes (001) augmente considérablement après adsorption d'O<sub>2</sub>, conférant aux nanoparticules une forme carrée. Ces observations nous rappellent le travail de Ramachandran *et coll.* [68] et de Ruprecheter *et coll.* [69]. En électrocatalyse, Mukerjee et Mac Breen [70] ont proposé, à partir d'une étude par spectrométrie d'absorption des rayons X *in situ* (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS), que les nanoparticules sont proches de leur forme d'équilibre à des potentiels proches de 0 V *vs* RHE, *i.e.* lorsque des atomes d'hydrogène sont adsorbés sur la surface. Toutefois, lorsque le potentiel approche de 0,54 V *vs* RHE, on observe une soudaine décroissance du nombre moyen de coordination que les auteurs ont attribué à un changement de morphologie du cuboctaèdre vers une forme plus allongée et mouillant le substrat. Ceci a été confirmé dans la récente étude *in situ* de Kikuchi avec un microscope à force atomique [71]. Ici, il convient de préciser que cet effet peut également être attribué au champ électrique considérable présent à l'interface métal/solution en milieu électrolytique. Finalement, nous insistons sur le fait que les électrocatalyseurs de PEMFC comportent de forts chargements massiques (masse de métal / masse de métal + masse de support carboné) [72] qui conduisent à la coalescence et à l'agglomération des nanoparticules sur le support carboné. D'un point de vue physico-chimique, ces agglomérats possèdent une densité volumique de joints de grains très élevée [73] qui leur confère des propriétés physico-chimiques singulières, par rapport aux mêmes cristallites « isolées ».

#### 8.1.2.2. Paramètre de maille

En même temps que leur forme à l'équilibre, de fortes variations du paramètre de maille sont observées lorsque la taille des agrégats métalliques diminue. Les premières études entreprises sur ce sujet ont évoqué le rôle de la pression d'excès de Laplace qui comprime les cristallites de petite taille [27]. Toutefois, cette approche demeure simplifiée et ne tient pas compte, par exemple, de l'effet de contrainte (Equation 8-9). Si on considère la contrainte, alors la pression d'excès peut excéder la pression de Laplace (compression du réseau) ou, au contraire, devenir négative (expansion du paramètre de maille) [26, 27, 74-76]. Une compression du paramètre de maille a été observée lorsque la taille de particules décroît pour Au [74], Pt [77] et Ag [74]. Expérimentalement, Klimenkov *et coll.* [78] ont montré une contraction du paramètre de maille pouvant aller jusqu'à 10 % pour des particules de platine déposées sur un film mince d'oxyde d'aluminium en épitaxie avec un substrat NiAl(110). *A contrario*, pour des particules de Cu [77], le paramètre de maille est relativement indépendant de la taille des particules ou augmente légèrement pour une diminution de taille. Nous mentionnons aussi que Krueger *et coll.* [79] ont montré à partir de calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité qu'il existe une relation linéaire entre la longueur de la liaison et le nombre de coordination moyen (et donc avec l'inverse de la taille de la particule).

#### 8.1.3. Propriétés électroniques

La taille des nanoparticules exerce une influence considérable sur leurs propriétés électroniques (voir articles de revue [16, 26, 27, 47, 56, 80, 81]). Au niveau électronique, les clusters métalliques ont une structure électronique intermédiaire entre celle d'atomes isolés et la structure de bande observée sur des matériaux volumiques. Selon Kubo [82], l'écart entre les niveaux électroniques d'un cluster métallique varie inversement avec le nombre d'atomes. L'équation 8-19 implique une transition des propriétés électroniques de conducteur à isolant pour des particules métalliques de basse symétrie et de moins de 100 atomes. Toutefois, les

calculs de chimie quantique réalisés par Nagaev [26] suggèrent que des modifications des propriétés électroniques (décalage de la densité d'états au niveau de Fermi, décalage du niveau de Fermi et, dans certains cas, apparition d'états électroniques de surface) se produisent pour de plus grosses particules. De façon grossière, l'évolution du niveau de Fermi pour une particule métallique (ou un film) par rapport à la position correspondante pour le matériau volumique ( $\Delta E_F$ ) vaut [26] :

$$\Delta E_F = \frac{E_F}{k_F L} \quad (\text{Equation 8-23})$$

Où  $k_F$  est le moment de Fermi et  $L$  la dimension caractéristique de la nanoparticule (pour une sphère, son diamètre). En utilisant cette relation, on estime  $\Delta E_F$  à 0,5 eV pour des clusters d'argent de diamètre 5 nm ( $L = 5$  nm,  $(1/k_F) = 0,5$  nm et  $E_F \sim 5$  eV).

Expérimentalement, les perturbations de la structure électronique se mesurent à l'aide de spectrométries de photoélectrons X produits par un rayonnement incident de rayons X de basse énergie (XPS) ou un rayonnement ultra-violet (UPS). D'après le travail de Henry, la largeur de la bande de valence décroît (meilleure localisation des charges due à une diminution du nombre de coordination moyen) et son centre se décale vers les fortes énergies lorsque la taille des nanoparticules diminue [47, 56]. Ceci provoque, en catalyse hétérogène, une augmentation des énergies de chimisorption de petites molécules comme H, OH et CO [83, 84].

## **8.2. Systèmes modèles pour l'étude des effets de structure en électrocatalyse**

### **8.2.1. Quelles limitations?**

Le cœur d'une PEMFC est composé d'une membrane échangeuse de protons (PEM, la plus répandue étant le Nafion<sup>®</sup>) avec, de part et d'autre, des couches catalytiques (sur lesquelles se produisent les réactions électrochimiques) et de couches de diffusion gazeuse (Gas-Diffusion Layer, GDL offrant un accès au combustible H<sub>2</sub> et au comburant O<sub>2</sub>). Il est dénommé assemblage membrane-électrodes (MEA) et est représenté sur la Figure 8-4. Les couches catalytiques permettent d'accélérer la vitesse des réactions électrochimiques : elles sont constituées de nanoparticules métalliques (de diamètre compris entre 2-5 nm) reliées électriquement par leur support carboné et ioniquement par un ionomère. Les métaux de choix pour l'électrocatalyse des réactions de PEMFC sont à base de Pt (Pt/C ou Pt-M/C, où M est un métal de transition 3d). En pratique, l'élaboration des couches catalytiques se fait en préparant une encre (suspension d'ionomère et de poudre de catalyseur dans l'eau et/ou un solvant organique) puis en l'appliquant par brosse ou pulvérisation sur les couches de diffusion (« Catalyst-Coated Backing », CCB) ou sur la PEM (« Catalyst-Coated Membrane », CCM) [13]. Etudier l'effet de la taille des nanoparticules métalliques dans une pile PEMFC complète est une tâche compliquée sinon impossible en raison d'un certain nombre de limitations.

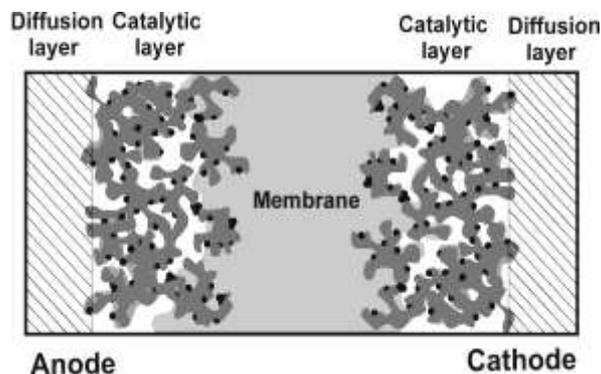
La *première* est liée à la perméabilité gazeuse de la PEM. Cette dernière induit le passage de dihydrogène à la cathode et de dioxygène à la cathode et provoque l'apparition de potentiels mixtes qui rendent impossible la détermination de l'activité catalytique intrinsèque des matériaux.

La *seconde* est liée à la constante de temps d'un MEA ( $\tau$ ), qui peut atteindre plusieurs secondes et restreint l'utilisation de techniques électrochimiques transitoires comme la chronoampérométrie ou la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La *troisième* provient du fait que la tension aux bornes de la cellule est influencée par des surtensions d'activation ( $\eta^k$ ), de concentration ( $\eta^{conc}$ ) et des résistances ohmiques ( $\eta_{ohmiques}$ ).

$$\Delta V_{cell} = E_{cathode} - E_{anode} = \Delta V_{rev} - |\eta_{anode}| - |\eta_{cathode}| - \Delta E_{ohmiques} \quad (\text{Equation 8-24})$$

Où  $\Delta V_{cell}$  est la tension aux bornes de la cellule,  $E_{cathode}$  et  $E_{anode}$  sont respectivement le potentiel de la cathode/de l'anode,  $\Delta V_{rev}$  est la tension « à l'équilibre » qui dépend de la pression partielle en  $H_2$ , en  $O_2$  et de la température,  $|\eta_{anode}|$  et  $|\eta_{cathode}|$  sont respectivement les surtensions anodique et cathodique et  $\Delta E_{ohmiques}$  représente la somme des pertes ohmiques dans la PEM, les couches catalytiques, les couches de diffusion, les GDL et les plaques bipolaires et les résistances de contact entre chaque composant mentionné précédemment.



**Figure 8-4.** Représentation schématique d'un MEA. Les nanoparticules de Pt apparaissent en noir, le support carboné en gris. D'après la référence [5].

Il est également difficile de distinguer la surtension qui résulte de l'activation de la réaction électrochimique ( $\eta^k$ , surtension d'activation) de la surtension liée au passage des gaz dans la CL ( $\eta^{conc}$ , surtension de concentration qui dépendra de la structure des agglomérats de carbone, la distribution de taille des pores, la répartition de l'ionomère à la surface de l'électrocatalyseur et la diffusion des espèces gazeuses dans l'ionomère). A la cathode, par exemple, nous avons :

$$\eta_{cathode} = \eta_{cathode}^k + \eta_{cathode}^{conc} \quad (\text{Equation 8-25})$$

La *quatrième* limitation est liée au taux d'utilisation de l'électrocatalyseur ( $u_{Pt}$ ) dans les couches catalytiques de PEMFC. On définit ce dernier comme le rapport entre le nombre d'atomes qui participent à la réaction électrochimique d'intérêt sur le nombre total d'atomes présents en surface. Il est difficile de trouver un accord entre les différentes valeurs de  $u_{Pt}$  calculées ou mesurées expérimentalement dans la littérature. Selon Eikerling *et coll.* [85], la valeur maximale de  $u_{Pt}$  dans une couche catalytique sans ordre spécifique est de 0,4. Au contraire, Gasteiger *et coll.* [13] suggèrent que  $u_{Pt}$  peut approcher 1 dans une couche catalytique optimisée. En conséquence, même si l'on parvient à dégager la valeur du courant cinétique des autres composantes ohmiques et diffusionnelles, il est quasiment impossible de

calculer une activité spécifique intrinsèque puisqu'on ne connaît pas précisément le nombre d'atomes impliqués dans la réaction électrocatalytique.

La *cinquième* limitation est liée au mode de préparation des nanoparticules Pt/C ou Pt-M/C et à leur structure finale. Afin de faire varier la taille des nanoparticules, les expérimentateurs

- augmentent le chargement massique (masse de métal / (masse de métal + masse de support carboné)), approche qui a longtemps été utilisée par la compagnie E-Tek mais engendre l'agglomération des nanoparticules isolées et donne naissance à des matériaux polydispersés loin du matériau modèle que l'on désire ;
- augmentent la surface spécifique du support carboné à masse de métal constante, approche entreprise par Watanabe *et coll.* [86] par exemple.

Malheureusement, ces deux approches affectent non seulement l'activité intrinsèque de l'électrocatalyseur mais aussi le transport de matière et les pertes ohmiques [87].

### 8.2.2. Quelles possibilités?

Comme nous l'avons développé dans le chapitre précédent, il est quasi-impossible d'accéder à l'activité électrocatalytique intrinsèque des électrocatalyseurs nanostructurés dans une pile en fonctionnement. Afin de mieux comprendre les phénomènes intervenant en électrocatalyse, la communauté scientifique a donc entrepris plusieurs approches comme l'utilisation de surfaces monocristallines/vicinales, objets parfaitement organisés à longue distance dont nous discuterons l'intérêt et les limites. Nous présenterons ensuite l'intérêt d'électrodes de géométrie simplifiée qui permettent d'accéder à l'activité électrocatalytique des matériaux.

#### 8.2.2.1. Surfaces monocristallines

Peut-on assimiler l'activité électrocatalytique de nanoparticules à une simple moyenne de l'activité de chaque facette cristallographique pondérée par sa distribution surfacique? Au vu de la première partie sur la thermodynamique des nanomatériaux, la réponse semble simple mais elle demeure encore et toujours sujet à débats dans la littérature [88, 89]. Les surfaces monocristallines ont été primordiales pour comprendre les propriétés d'électrosorption et d'activation électrochimique de petits adsorbats comme H, H<sub>2</sub>O et CO [90-95] ou le rôle des anions de l'électrolyte [93, 96-103]. Elles ont aussi permis d'isoler l'effet de l'orientation cristallographique sur la sélectivité et l'activité électrocatalytique pour l'ORR [93, 96-100, 103], l'électrooxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée [104-109], de l'acide formique [92, 110] ou du méthanol [91, 111-114]. Les surfaces vicinales simples ou complexes [100, 103, 106, 107, 115-121] sont quant à elles des surfaces monocristallines légèrement désorientées par rapport à une surface de bas indice. Elles sont caractérisées par la création de défauts contrôlés dont le comportement électrochimique pourrait rappeler celui engendré par les atomes de sommets et d'arêtes présents sur une nanoparticule polyédrique. Toutefois, ces matériaux possèdent une topologie de surface différente de celle des nanoparticules et, à ce titre, ne peuvent totalement rendre compte des effets de structure cristallographique et électronique présents sur les nanoparticules. En effet, nous avons vu précédemment qu'une nanoparticule comporte un ensemble de facettes, d'atomes de sommet et d'arête qui possèdent des potentiels chimiques locaux différents et influencent ou même déterminent les cinétiques réactionnelles [89, 95, 122]. En second lieu, il est important de préciser que le confinement des électrons dans le volume réduit des nanoparticules provoque des changements du potentiel chimique, du niveau de Fermi et de la densité d'états au niveau de Fermi qu'il est bien évidemment impossible de reproduire avec une surface

monocristalline. Il faut aussi noter que l'approche de type monocristaux néglige l'influence du support et son influence sur les propriétés géométriques (forme à l'équilibre, paramètre de maille) et électroniques (densités d'états, décalage de la bande d) du matériau et, dans certains cas, son rôle dans la réaction à proprement parler [122]. Enfin, nous mentionnons que les électrocatalyseurs de PEMFC sont fortement chargés en métal, ce qui provoque leur agglomération et donne lieu à la formation de joints de grains possédant des propriétés électrocatalytiques particulières [7, 123, 124] que l'on ne peut reproduire avec des surfaces monocristallines.

#### 8.2.2.2. *Electrodes de géométrie simplifiée*

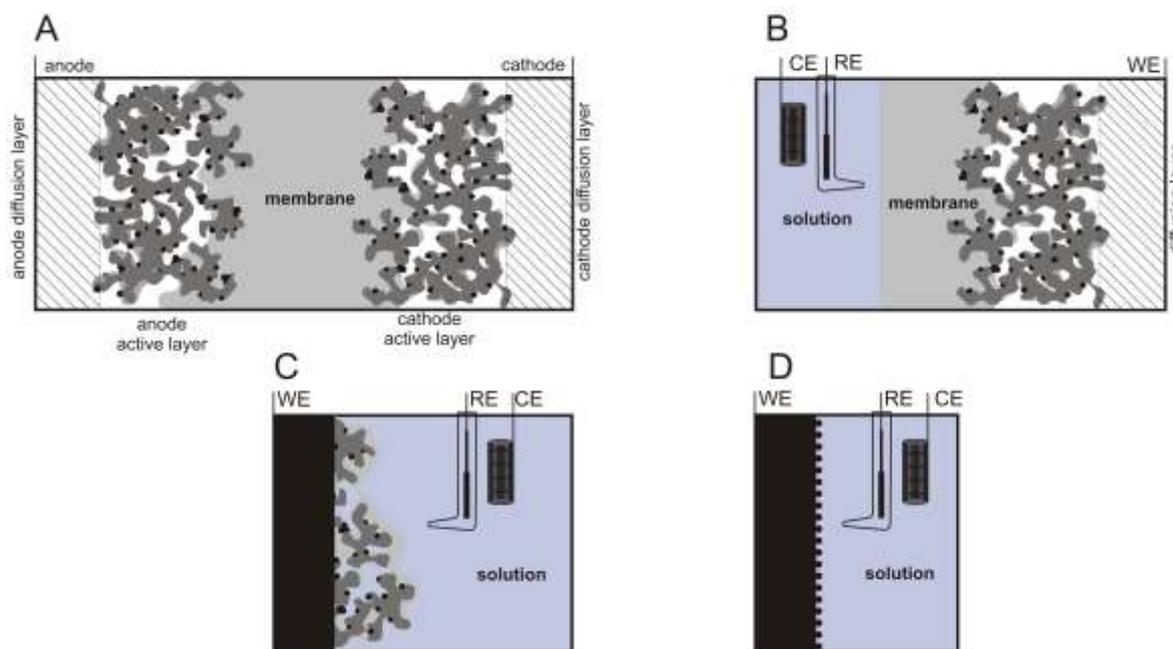
Une approche intéressante permettant de mesurer l'activité électrocatalytique de différents électrocatalyseurs de pile à combustible consiste à utiliser des électrodes à diffusion de gaz (Gas-Diffusion Electrode, GDE) dans une configuration dite « demi-pile » (Figure 8-5B). Un côté de l'électrode sert alors à l'amenée de l'espèce gazeuse/des électrons et l'autre côté est en contact avec l'électrolyte aqueux ce qui permet le transport des protons. Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à l'électrode de référence (et comprend la chute ohmique dans la PEM) mais les processus intervenant à la contre-électrode sont sans incidence sur l'électrode de travail. Ceci implique que la première des limitations mentionnées est levée (perméabilité gazeuse de la PEM), tandis que les seconde et troisième sont partiellement prises en compte (constante de temps de la cellule électrochimique, expression complexe de la tension d'un MEA en fonctionnement). Cette approche a été initiée par Antoine *et coll.* [125, 126] pour étudier les effets de taille sur les cinétiques de l'HOR et de l'ORR mais elle demeure toutefois assez complexe dans sa mise en œuvre expérimentale.

L'approche la plus utilisée en électrocatalyse consiste à immobiliser un film de quelques micromètres d'épaisseur constitué de l'électrocatalyseur à tester à la surface d'un matériau non-poreux et inerte chimiquement dans le domaine de potentiel balayé (généralement du carbone vitreux (GC) ou de l'or). On trouve trois variantes de cette approche dans la littérature. Dans la première (« porous electrode ») introduite par Gloaguen *et coll.* [127], un volume précis d'une encre contenant le catalyseur et l'ionomère Nafion<sup>®</sup> en solution est déposé sur le support non poreux puis séché [127-129]. Le matériau nanostructuré et le ionomère Nafion<sup>®</sup> sont alors distribués de façon homogène dans le film, ce qui rend la situation comparable à celle du « modèle aggloméré » des électrodes de PEMFC [130]. Dans la seconde (« thin film electrode ») introduite par Schmidt *et coll.* [131], l'encre ne contient pas de Nafion<sup>®</sup>. Un volume de cette dernière est déposé sur le support non-poreux, séché puis recouvert d'un film de Nafion<sup>®</sup> [131, 132]. Cette situation est comparable au « modèle du film mince » simulé par Srinivasan et Hurwitz [133]. Enfin, il demeure possible de s'affranchir complètement du ionomère Nafion<sup>®</sup>, le catalyseur étant alors fixé sur la surface inerte par adhésion [134, 135].

Si l'on travaille avec une espèce électroactive faiblement soluble dans l'électrolyte, la technique de l'électrode tournante permet alors de contrôler le transport de matière à l'interface, ce qui n'est pas envisageable dans le cas d'une électrode volumique « réelle ». La méthode dite de « correction de diffusion » de Koutecky-Lévich [136] permet d'accéder au courant cinétique pour la réaction d'intérêt. Il convient toutefois, en fonction de la vitesse de la réaction étudiée, d'optimiser l'épaisseur et à la composition volumique du film mince pour s'affranchir des quatre premières limitations mentionnées (voir [126, 137, 138] pour une discussion plus poussée). Plus intéressant encore, ces trois types d'électrodes permettent de coupler les mesures électrochimiques à des techniques physico-chimiques : spectroscopie

d'impédance, spectroscopie infrarouge ou Raman, spectroscopie de masse (DEMS), présentant ainsi un grand intérêt pour la détermination des mécanismes de réactions.

Le dernier type d'électrode mentionné ci-dessous est celui d'architecture la plus simple (Figure 8-5D). Dans ce cas, des nanoparticules du métal d'intérêt sont déposées par des voies chimiques, électrochimiques ou sous vide sur le support. La couche catalytique est alors libre de tout ionomère et possède une épaisseur quasi-nulle, ce qui permet de s'affranchir de toute limitation ionique et/ou de transport de matière. Cette dernière approche a permis de comprendre les effets de structure rencontrés lors de l'électrooxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée à la surface du catalyseur [6, 139, 140], de CO en solution [141], l'électroréduction du dioxygène (ORR) [141, 142], l'électrooxydation du méthanol (MOR) [143, 144] ou de l'acide formique [145].



**Figure 8-5.** Représentation schématique des différents types de cellules utilisées pour l'étude des cinétiques de réactions en PEMFC. (A) Monocellule PEMFC, (B) électrode à diffusion de gaz, (C) cellule électrochimique avec un dépôt fin d'électrocatalyseur et de ionomère solide sur une surface inerte électrochimiquement et non-poreuse, (D) nanoparticules immobilisées sur une électrode non-poreuse. Figure issue de la référence [5].

Dans ce qui suit, nous avons utilisé indifféremment la dernière approche mentionnée ou des électrodes poreuses développées par Gloaguen *et coll.* [127, 129] Dans le dernier cas, avant toute série d'expériences, nous nous sommes assurés que (i) la masse d'électrocatalyseur déposée est utilisée à 100 %, (ii) l'on obtient le courant limite de diffusion prédit par l'équation de Levich et observé sur une électrode plane (si l'espèce électroactive est faiblement soluble en solution), (iii) le transport de matière dans l'électrode n'est pas limitant (l'électrode n'est pas trop épaisse) et (iv) que l'activité spécifique (*i.e.* par  $\text{cm}^2$  réel d'électrocatalyseur) ne dépend pas de la masse d'électrocatalyseur déposé sur l'électrode.

### 8.3. Vers un lien entre nanostructure et activité électrocatalytique

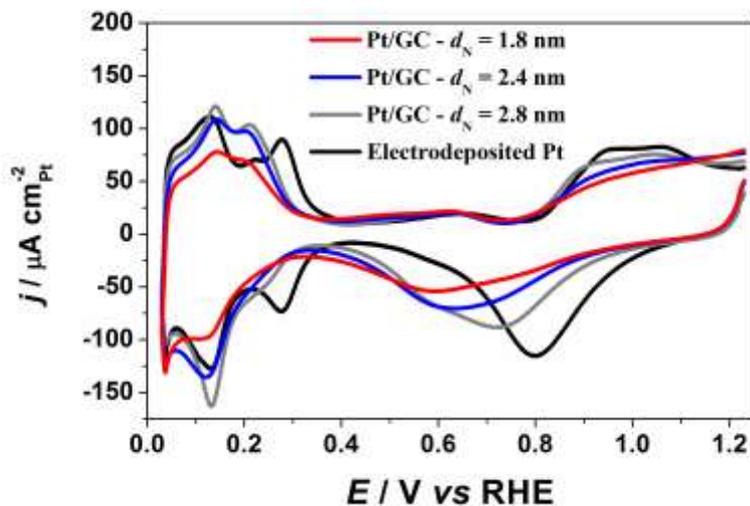
Il est possible, selon la définition de Boudart [146], de classifier les réactions catalytiques. Si, pour une réaction donnée, l'activité (électro)catalytique spécifique (*i.e.* l'activité par  $\text{cm}^2$  réel du matériau) ne dépend pas de la taille des particules, la réaction entre dans la catégorie des réactions dites « faciles » ou « insensibles à la structure » (« surface-insensitive »). Pour ce type de réaction, l'activité massique (*i.e.* par gramme de matériau) augmente de façon inversement proportionnelle avec la taille des nanoparticules. L'autre type de réaction est dit « sensible à la structure de surface » (« demanding » ou « surface-sensitive » en anglais) et prédomine en catalyse hétérogène (cf. [147]). C'est aussi le cas de la plupart des réactions en électrocatalyse des PEMFC : les cinétiques de l'ORR [128, 129, 142, 148], de l'ORR en milieu contenant du méthanol [3], d'électrooxydation du méthanol [129, 140, 143, 144, 149] et d'électrooxydation du CO [4, 6, 7, 135, 140, 144, 150-153] dépendent fortement de la taille des nanoparticules. Dans ce qui suit, nous montrerons l'effet de la distribution surfacique des atomes sur l'adsorption et l'activation électrochimique de sondes moléculaires simples comme H, CO et  $\text{H}_2\text{O}$  [5, 154]. Nous discuterons ensuite l'effet remarquable de la taille et de la structure des nanoparticules de Pt et Pt-Ru sur les cinétiques d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  [5-7, 150, 154-156]. Nous terminerons cette partie en abordant l'effet du support en électrocatalyse [157-160] et l'utilisation de surfaces monocristallines modèles pour électrocatalyseurs nanostructurés.

#### 8.3.1. Adsorption/désorption de H, $\text{H}_2\text{O}$ et CO

Sur la Figure 8-6, nous représentons les voltampérogrammes cycliques (CV) obtenus sur des électrodes modèles composées de nanoparticules de Pt supportées sur GC. Ces nanoparticules sont élaborées par réduction sous  $\text{H}_2$  d'un sel de Pt à  $T = 523$  K. En faisant varier la masse de précurseur métallique, nous avons été capables de faire varier la taille des nanoparticules entre 1,7 et  $\sim 3,2$  nm tout en évitant leur agglomération [4, 6, 7]. Nous avons soustrait sur la Figure 8-6 le courant provenant du substrat carboné et l'avons normalisé à un  $\text{cm}^2$  réel de Pt (la surface a été estimée par électrooxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée sur Pt en assumant que  $420 \mu\text{C}$  sont nécessaires par  $\text{cm}^2$  réel).

Les voltampérogrammes de la Figure 8-6 présentent trois régions courant-potential caractéristiques : (i) la région d'adsorption/désorption en sous-tension des protons ( $\text{H}_{\text{upd}}$ ) entre  $0,05 < E < 0,40$  V vs RHE, (ii) la région dite de « double-couche » entre  $0,40 < E < 0,60$  V vs RHE et (iii) la région d'adsorption/désorption de l'oxygène pour  $E > 0,70$  V vs RHE. Dans la région (i), on note deux pics d'adsorption (courant négatif) et trois pics de désorption (courant positif). Sur la base des données obtenues sur surfaces monocristallines [90] et vicinales [100, 103], les deux pics de désorption situés à *ca.*  $0,25 - 0,28$  V vs RHE sont attribués aux atomes d'hydrogène « fortement liés » sur des facettes Pt(111) et Pt(100) [90-93]. Le pic situé à *ca.*  $0,13 - 0,15$  V RHE) est attribué à la désorption des protons des sites Pt(110) [90, 94, 95]. Lorsque la taille des particules diminue, l'intensité du pic situé à  $E = 0,27 - 0,28$  V vs RHE (adsorption des protons sur les domaines Pt(100)) diminue de façon conséquente. Plus étonnant, on remarque que la densité de charge associée au processus d'adsorption/désorption des protons  $\text{H}_{\text{upd}}$  diminue de façon considérable avec la taille des particules, ce que nous discuterons dans la section suivante. A des potentiels supérieurs au potentiel de formation des (hydr)oxydes de surface sur Pt, les molécules d'eau sont dissociées en espèces  $\text{OH}_{\text{ads}}$  et  $\text{O}_{\text{ads}}$ . Selon Anderson [161], le potentiel standard de ce processus est proche de  $0,62$  V vs RHE sur Pt polycristallin. Sur des nanoparticules de Pt/GC, Andreas *et coll.* [150] ont estimé que ce potentiel est proche de  $0,67 - 0,69$  V vs RHE et ce, quelle que

soit la taille des nanoparticules. Comme le montre la Figure 8-6, le potentiel du pic de réduction des espèces oxygénées se décale vers les potentiels négatifs lorsque la taille des nanoparticules diminue, ce qui est en accord avec la littérature [4, 7, 127, 129, 142, 148, 149]. Combiné à la faible dépendance du potentiel de formation des oxydes de surface, ceci nous indique une irréversibilité prononcée du phénomène d'oxydation de surface. Nous mentionnons le phénomène dit de « place-échange » proposé par Conway *et coll.* [162], qui provoque la pénétration d'atomes d'oxygène dans la maille cristalline du Pt et constitue probablement la source de cette irréversibilité.



**Figure 8-6.** Voltampérommes obtenus sur des électrodes Pt/GC. Electrolyte: 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\nu = 0,100 \text{ V s}^{-1}$ ,  $T = (293 \pm 2) \text{ K}$ , pas de rotation de l'électrode. Les courants ont été normalisés par rapport à l'aire réelle du catalyseur estimée par électrooxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée (« CO stripping »). D'après les références [5, 154].

La Figure 8-7 présente les voltampérommes de base enregistrés dans 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (trait plein, noir) et 0,1 M HClO<sub>4</sub> (trait pointillé, rouge). Elle montre très clairement que l'adsorption d'ions (bi)sulfates provoque un décalage de près de 100 mV du potentiel auquel se forment les espèces oxygénées OH<sub>ads</sub>, espèces nécessaires à l'électrooxydation de CO<sub>ads</sub> en CO<sub>2</sub>. Ceci est dû à l'adsorption spécifique des ions de l'électrolyte dont l'interaction avec des polycristaux de Pt varie comme :



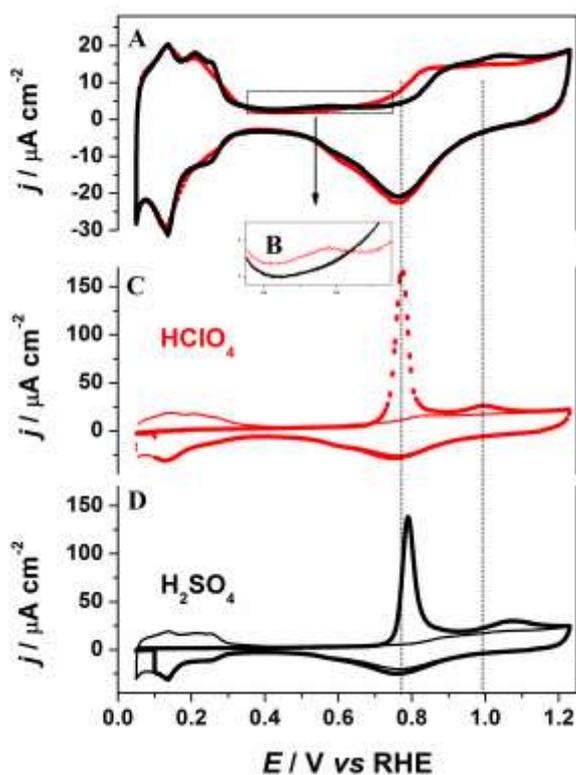
(anions fortement adsorbés)

(anions faiblement adsorbés)

Où - SO<sub>3</sub><sup>-</sup> représente l'adsorption des groupements sulfonates présent dans l'ionomère Nafion<sup>®</sup> utilisé pour la construction des électrodes modèles.

Les ions spécifiquement adsorbés jouent un rôle prépondérant en électrocatalyse puisqu'ils déterminent le nombre de sites catalytiques disponibles pour la réaction. Ceci explique pourquoi la nature de l'électrolyte influence grandement l'activité intrinsèque de l'électrocatalyseur pour l'HOR [101], l'ORR [163] et le MOR [102].

Finalement, intéressons-nous à l'adsorption de CO sur des nanoparticules de Pt. Les études de spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* de Park *et coll.* [134, 164] prolongées par les nôtres [1, 135, 156] ont montré que (i) les molécules de CO s'adsorbent préférentiellement en configuration linéaire sur de petites nanoparticules mais que (ii) la fraction de CO doublement lié et le nombre d'onde de la vibration C=O augmentent avec la taille des nanoparticules. En adsorbant des sous-monocouches de CO, nous avons montré que les molécules de CO<sub>ads</sub> peuplent majoritairement les atomes de faible coordination (sommets et arêtes – atomes de coordination respectivement CN = 6 et 7) puis les terrasses (atomes de coordination CN = 9). Ceci se traduit expérimentalement en spectroscopie FTIR : sur des nanoparticules de 1,7 nm, le nombre d'onde correspondant au mode de vibration de CO est proche de 2010 cm<sup>-1</sup> pour de faibles taux de recouvrement en CO<sub>ads</sub> à la surface de l'électrode. Il se décale progressivement vers le bleu lorsque la concentration en CO<sub>ads</sub> augmente, ce qui est caractéristique de la formation d'îlots de CO<sub>ads</sub> (couplage dipôle-dipôle).

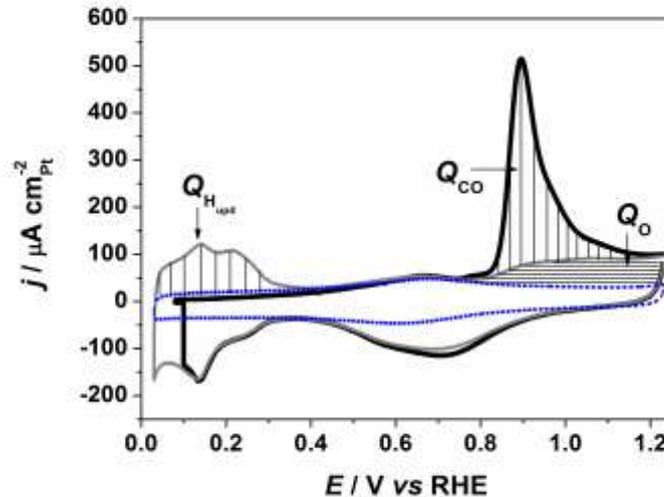


**Figure 8-7.** (a) Voltampérométrie de base enregistrée sur des nanoparticules Pt/Sibunit dans 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (trait plein, noir) ou 0,1 M HClO<sub>4</sub> (pointillé rouge), (b) Zoom dans la région de potentiel correspondant à l'adsorption des anions (bi)sulfates. (c, d) Voltampérométrie d'oxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée.  $T = (293 \pm 2) \text{ K}$ ,  $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . Figure issue des références [5, 154].

### 8.3.2. Détermination de l'aire réelle de nanomatériaux

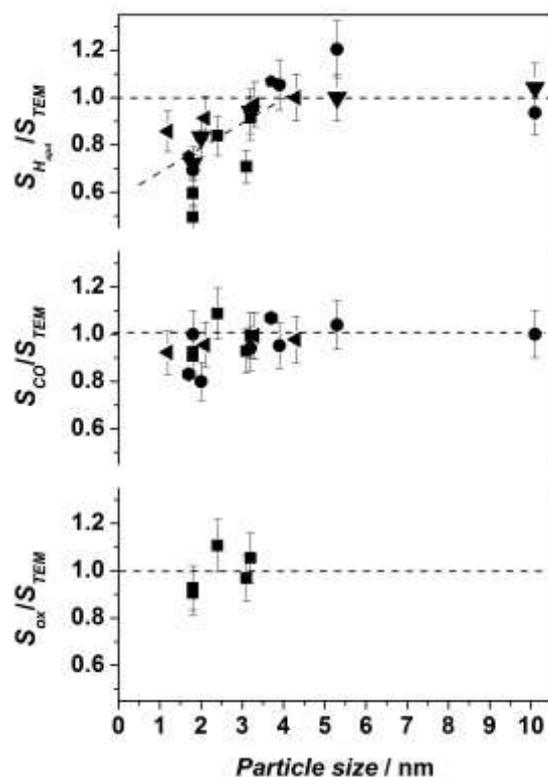
Comparer l'activité spécifique (par cm<sup>2</sup> réel de Pt) de différents matériaux catalytiques de taille nanométrique requiert une détermination précise de leur surface spécifique. En se fondant sur les connaissances acquises sur monocristaux, la communauté des électrochimistes utilise des techniques microscopiques (TEM) et électrochimiques comme par exemple la coulométrie nécessaire pour adsorber/désorber une monocouche d'hydrogène ou de cuivre en sous tension ( $H_{\text{upd}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{upd}}$ ), adsorber de l'oxygène ou électrooxyder une monocouche de

monoxyde de carbone [165] (*cf.* Figure 8-8). Transposer les connaissances acquises sur surfaces étendues à des électrocatalyseurs de taille nanométrique repose sur les hypothèses suivantes : l'intervalle de potentiel dans lequel la monocouche est atteinte, la stœchiométrie d'adsorption et le taux de recouvrement par les adsorbats sont identiques sur ces deux types de surfaces. Si l'on se réfère à ce qui précède et aux références [5, 81, 154, 166], ces hypothèses apparaissent hasardeuses. Afin de le montrer, nous comparons les surfaces spécifiques de nanoparticules de Pt supportées sur carbone vitreux ou sur noir de carbone dans différents électrolytes. Nous utilisons le TEM comme méthode de référence (par hypothèse, les particules sont considérées (hémi)sphériques).

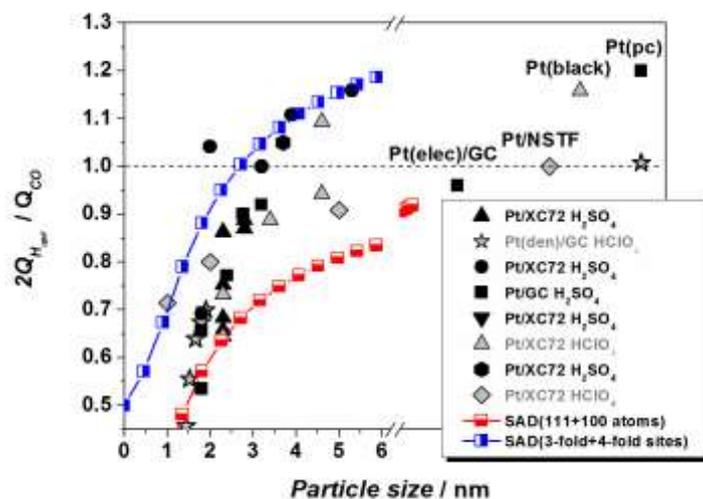


**Figure 8-8.** Premier (trait épais) et second (trait fin) voltampérogrammes pour l'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  enregistrés dans 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à une vitesse de  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  sur des nanoparticules Pt/GC de diamètre  $\bar{d}_N = 2,9 \text{ nm}$ . Les zones hachurées montrent comment sont déterminées la coulométrie de désorption de  $\text{H}_{\text{upd}}$  ( $Q_{\text{H}_{\text{upd}}}$ ), d'électrooxydation de CO ( $Q_{\text{CO}}$ ) et d'adsorption d'oxygène ( $Q_{\text{O}}$ ). Le trait pointillé présente le voltampérogramme du carbone vitreux enregistré dans les mêmes conditions expérimentales.  $T = (293 \pm 2) \text{ K}$ .

La Figure 8-9 montre que les surfaces spécifiques déterminées par désorption de  $\text{H}_{\text{upd}}$  ou par TEM sont en désaccord pour  $\bar{d}_N < 3,5 \text{ nm}$ . *A contrario*, les surfaces spécifiques déterminées par adsorption d'oxygène ou par CO stripping concordent avec celles déterminées par TEM. Après examen des différentes possibilités pouvant expliquer cette différence, il semble qu'une diminution du taux de recouvrement en  $\text{H}_{\text{upd}}$  avec la taille des nanoparticules de Pt soit la plus probable. Elle semble liée à la diminution de la concentration surfacique des sites « 3-fold » et « 4-fold » qui sont énergétiquement favorables à l'adsorption de  $\text{H}_{\text{upd}}$  [167-169] et dont la distribution surfacique dépend de la taille des électrocatalyseurs (Figure 8-10). Un effet électronique qui provoquerait une diminution des énergies de chimisorption sur les petites cristallites n'est certes pas à exclure mais semble hautement improbable. Il est remarquable d'observer que cette tendance est vérifiée (i) pour des nanoparticules élaborées en laboratoire et des nanoparticules dites « commerciales » (ii) pour nos travaux et ceux de nombreux autres auteurs (Figure 8-10), ce qui rend la fiabilité des résultats difficilement contestable. Nos résultats impliquent cependant une stœchiométrie d'adsorption d'H/Pt inférieure à 1, *i.e.* différente de celle admise en catalyse hétérogène phase gaz [170-172].



**Figure 8-9.** Evolution du rapport des surfaces spécifiques déterminées par coulométrie de désorption de  $H_{upd}$ , CO stripping ou formation de  $OH_{ads}$  et TEM pour des électrocatalyseurs Pt/GC (■) [4, 7], Pt/Vulcan-XC 72 (▼) [148], (●) [173], (◄) [128], Pt/Vulcan-XC 72R ou Pt/Vulcan XC 72 graphitisé (◆) [86]).



**Figure 8-10.** Evolution du rapport de la charge de désorption de  $H_{upd}$  et d'électrooxydation d'une monocouche de  $CO_{ads}$ . Triangles (ce travail), autres symboles (données issues de la littérature). Symboles pleins  $H_2SO_4$ , symboles gris  $HClO_4$ . Les lignes + symboles se réfèrent à la distribution surfacique des plans (100) + (111) établie par Kinoshita et coll.[62] et à la distribution théorique des sites « 3-fold » et « 4-fold » sur un cuboctaèdre.

En conclusion à cette partie, il semble que la méthode adsorption/désorption de  $H_{upd}$  classiquement utilisée depuis près de trente ans pour déterminer la taille/surface spécifique de nanomatériaux à base de Pt soit inappropriée pour des tailles de particules inférieures à 3,5 nm. Il sera préférable d'utiliser la coulométrie nécessaire pour électrooxyder une monocouche de CO et cette mesure sera préférentiellement validée par une technique physique (TEM, diffraction des rayons X (XRD) ou diffusion aux petits angles (SAXS)). Dans ce qui suit, les activités spécifiques présentées seront normalisées par rapport à l'aire réelle de Pt estimée par CO stripping.

### 8.3.3. Electrooxydation de CO sur Pt/C et Pt-Ru/C

L'électrooxydation du CO est une des réactions les plus étudiées en électrocatalyse car c'est une réaction modèle (2 électrons) mais aussi parce qu'elle revêt une importance fondamentale du point de vue industriel. Le CO, espèce poison pour les sites catalytiques de Pt, est en effet présente en tant qu'impureté dans le dihydrogène produit par vaporeformage mais aussi en tant qu'intermédiaire réactionnel lors de l'électrooxydation directe d'alcools. En raison de son énergie d'adsorption élevée sur Pt, le taux de recouvrement en CO est proche de la saturation lorsque l'adsorption est effectuée dans la région  $H_{upd}$  [174]. Thermodynamiquement, l'électrooxydation de CO est possible à des potentiels supérieurs à -0,1 V vs RHE mais ne débute cinétiquement que pour  $E > 0,6$  V vs RHE, *i.e.* lorsque les molécules d'eau sont dissociées en espèces oxygénées  $OH_{ads}$  (milieu acide) puis recombinaison ( $CO_{ads} + OH_{ads}$ ) sur deux sites adjacents pour amener la réaction à son produit final : le dioxyde de carbone  $CO_2$ .

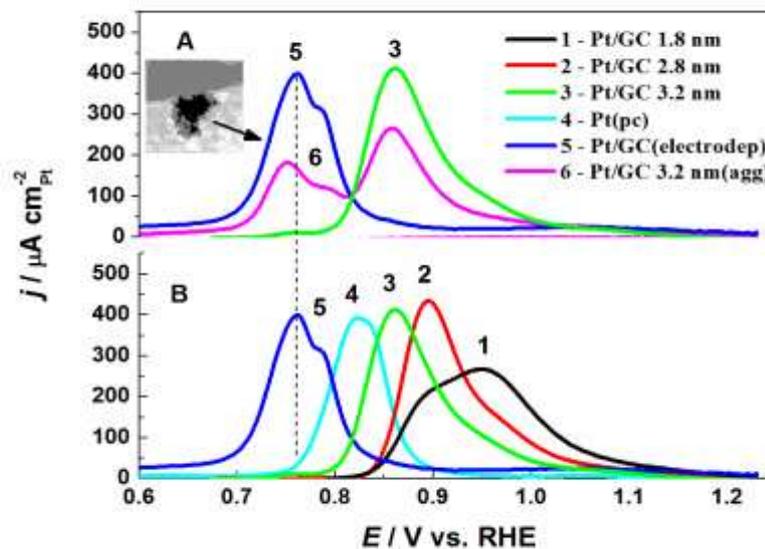


Ce mécanisme est plus connu sous le nom de Langmuir-Hinshelwood. Peu d'études expérimentales ont mis en évidence l'intermédiaire réactionnel  $COOH_{ads}$  [175] mais sa pertinence a été validée par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) [176-179]. Sur des nanoparticules de Pt, nous avons proposé [4, 150] que la vitesse de recombinaison des espèces  $CO_{ads}$  et  $OH_{ads}$  est déterminée par le nombre de sites actifs (capables de dissocier les molécules d'eau). Cette idée trouve sa source dans les travaux de Lebedeva *et coll.* [106, 107] sur des surfaces vicinales. Les auteurs ont montré qu'une augmentation de la densité de marches monoatomiques augmente l'activité électrocatalytique de Pt pour cette réaction [106]. De façon similaire, Petukhov *et coll.* ont formé des défauts atomiques à haut potentiel sur une surface Pt(111) et ont observé une accélération des cinétiques réactionnelles [109]. Enfin, le travail de Stamenkovic *et coll.* [180] a montré que des surfaces de platine recouvertes d'îlots présentent une activité accrue pour l'électrooxydation du CO en solution. Voulant transposer ces résultats aux nanomatériaux, Mayrhofer *et coll.* [181] ont suggéré que les sites actifs pour l'électrooxydation du CO sont les défauts atomiques situés sur les facettes. Toutefois, cette conclusion est fondée sur des images TEM de basse résolution et demeure une conclusion *ex situ*.

Sur la Figure 8-11, nous présentons les voltampérogrammes d'électrooxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée sur des nanoparticules de Pt/GC de taille variant entre 1,8 et plusieurs nanomètres. Lorsque la taille des nanoparticules diminue, on note que le potentiel auquel débute la réaction et le potentiel du pic d'électrooxydation de  $CO_{ads}$  sont décalés vers les potentiels positifs. En même temps, le pic devient plus asymétrique avec une « queue » de courant (« tailing » en anglais) sur sa partie descendante [4, 6, 7, 135, 139, 152, 153, 182]. Le décalage du pic d'électrooxydation de CO en potentiel est systématique et varie

en  $1/\bar{d}_N$ , ce qui nous montre que les atomes de faible coordination (sommets et arêtes) ne sont pas les sites actifs de la réaction. Si tel avait été le cas, la diminution de la taille des nanoparticules et l'augmentation résultante du nombre d'atomes de sommets et d'arêtes auraient engendré une diminution de la surtension d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Cette conclusion marque une différence majeure avec les surfaces monocristallines.

On distingue aussi, sur les courbes (3) et (6) de la Figure 8-11, un pré-pic situé vers  $E = 0,75 \text{ V vs RHE}$ . Le potentiel de ce pré-pic est inférieur à ce qui est observé sur une surface polycristalline (*i.e.* contenant des défauts atomiques). Mis en évidence pour la première fois par Cherstiouk *et coll.*[140] pour des chargements en métal élevés, nos travaux ont par la suite montré qu'il est lié à la fraction de nanoparticules de Pt agglomérées [7]. Si la fraction de nanoparticules agglomérées est faible, un simple pré-pic est observé. Si elle augmente, la charge contenue sous ce pic bien distinct augmente de même. Ces matériaux « multi-grains » possèdent une structure complexe : ils sont formés de nanoparticules individuelles interconnectées par l'équivalent nanométrique de joints de grains. Ils possèdent une densité importante de défauts (en surface/dans le volume) qui leur confère une activité particulière pour la réaction d'électrooxydation de CO [6, 7, 140, 155, 183] et du méthanol [155, 184]. Sur la courbe (6) de la Figure 8-11, nous représentons un CO stripping sur des cristallites de taille supérieure formées en déposant par voie électrochimique des particules de Pt à forte surtension : ce dernier ne possède que la composante observée à bas-potentiel.



**Figure 8-11.** Voltampérommes pour l'électrooxydation d'une monocouche de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  sur des électrodes modèles Pt/GC (1, 2, 3, 6), du Pt polycristallin (4) et du platine déposé par voie électrochimique sur GC qui comprend des cristallites agglomérées avec une taille de grain de *ca.* 5 nm (5). Recomposée à partir des références [4, 7].  $\nu = 0,100 \text{ v s}^{-1}$ .  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .  $T = (293 \pm 2) \text{ K}$ .

Finalement, en faisant abstraction de ce pré-pic d'électrooxydation, il est intéressant de noter que les voltampérommes sont composés de plusieurs composantes. Le lecteur sera particulièrement attentif aux formes des voltampérommes observés sur de petites nanoparticules avec  $\bar{d}_N < 2,8 \text{ nm}$ . Cette multiplicité de pics sur les voltampérommes/chronoampérommes a donné lieu à des débats dans la littérature. Guerin *et coll.* [88] ont utilisé des électrocatalyseurs commerciaux de chargement massique

croissant. Ils observent une augmentation de la charge sous le pic de faible potentiel avec le chargement (et donc la fraction de particules agglomérées) et ont attribué le pic situé à faible potentiel à l'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  sur les terrasses, dont la contribution surfacique augmente avec la taille. Solla-Gullon *et coll.* [185, 186] ont attribué cette multiplicité de pics à des domaines de CO ordonnés et désordonnés sur des facettes d'orientation cristallographique différente. Arenz *et coll.* [187] ont observé deux pics sur des chronoampérogrammes d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  sur des particules de 2 nm et l'ont expliqué par une contribution plus importante de défauts sur les terrasses [153, 181, 187]. Suite à un travail effectué sur près de 80 échantillons, nous supposons que cette multiplicité résulte de l'hétérogénéité inter-particules (*i.e.* la présence de nanoparticules de taille différente dans un échantillon). En effet, un spécimen de travail n'est jamais monodisperse mais possède une distribution de taille : si pour une taille donnée, une nanoparticule se comporte de façon unique du point de vue de l'énergie d'adsorption, du taux de recouvrement en CO, de la stœchiométrie et du mode d'adsorption de CO, alors il semble raisonnable que cette population de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  soit électrooxydé à un potentiel propre. Des preuves consistantes sont fournies dans les travaux suivants [4-7, 135, 154, 188].

En conclusion à cette partie, les voltampérogrammes d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  constituent une « empreinte » de la distribution de taille des nanoparticules. En effet, on note la présence systématique d'un pré-pic d'électrooxydation à  $E = 0,76 \text{ V vs RHE}$  lorsque des cristallites agglomérées sont présentes dans l'échantillon [6, 7]. Par ailleurs, nous avons établi un lien entre le nombre/la position des pics d'électrooxydation principaux et la fraction de particules de Pt possédant une taille inférieure à 3 nm. Ces deux résultats sont à ce jour utilisés par la communauté scientifique pour vérifier si la dispersion d'un matériau catalytique synthétisé ou commercial est optimale et si elle évolue en cours de réaction (maturation d'Ostwald, migration de cristallites).

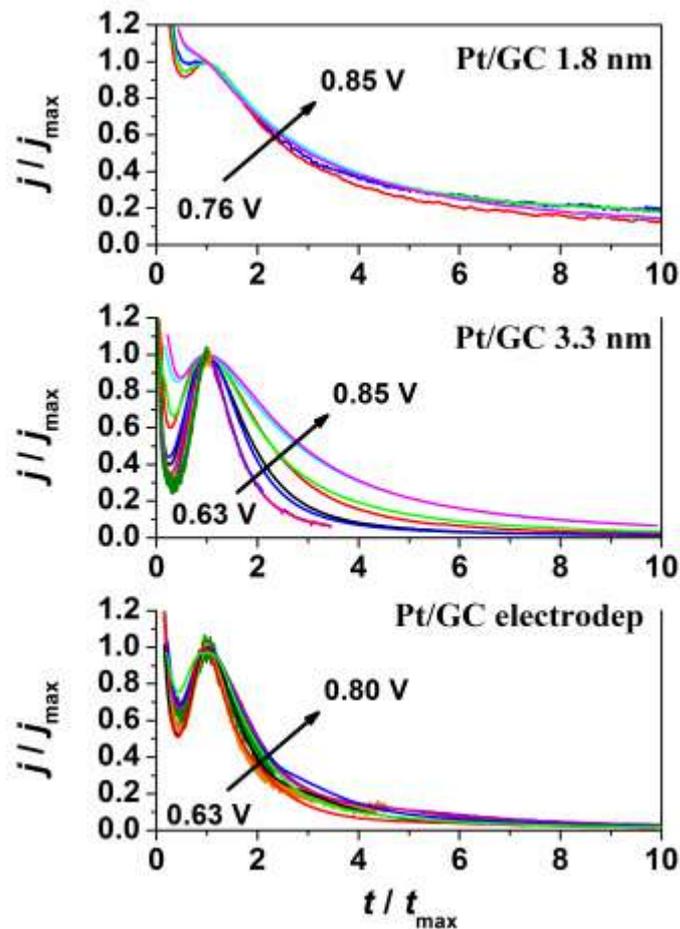
En chronoampérométrie, la dépendance en potentiel de la position des pics d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  est transformée en une dépendance temporelle [4, 6, 7, 152]. Sur Pt polycristallin [189] et des monocristaux de Pt [105, 106, 108], les transitoires de courant possèdent une réponse symétrique dont le pic correspond à un taux de conversion proche de  $\theta_{\text{CO}} \sim 0,5$ . Leur forme est facilement modélisable en considérant un mécanisme de type « Mean-Field » [105] ou un mécanisme de type « Langmuir-Hinshelwood » procédant par nucléation-croissance [108, 189]. Que se passe-t-il lorsque la taille des particules décroît de 5 nm à 1,8 nm?

Les cinétiques d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  ralentissent et une queue de distribution en courant apparaît sur la partie descendante du transitoire (Figure 8-12 et références [4, 6, 150, 187, 190]). Une étude détaillée en fonction de la distribution en taille des particules (monodisperse ou large), du taux de recouvrement initial en  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , de la vitesse de balayage en potentiel en voltampérométrie cyclique et du potentiel d'électrooxydation en chronoampérométrie nous ont permis de développer un modèle théorique [150] permettant de reproduire les courbes expérimentales [6]. Ce modèle généralise ceux précédemment admis par la communauté scientifique sur des surfaces volumiques. Il fait l'hypothèse que, sur des nanomatériaux, les espèces oxygénées ne sont produites que sur certains sites dits « actifs » qui ne sont pas les atomes de sommets et d'arêtes et montre que :

- leur dépendance en potentiel suit une loi de type Tafel avec  $\alpha \approx 0,5$  et un potentiel standard proche de  $0,67 - 0,69 \text{ V vs RHE}$ , indépendant de la taille des nanoparticules ;
- la mobilité de surface (vitesse de diffusion) de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  joue un rôle clé sur les cinétiques d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Pour des tailles de particule supérieures à 3 nm, la

mobilité de surface des espèces  $\text{CO}_{\text{ads}}$  est grande et les cinétiques de réaction sont contrôlées, à bas potentiel, par la formation des espèces  $\text{OH}_{\text{ads}}$  et la vitesse de la réaction  $\text{CO}_{\text{ads}} + \text{OH}_{\text{ads}}$ . A haut potentiel, on note une asymétrie des courbes d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  (cf. Figure 8-12) qui indique une limitation des cinétiques de réaction par la mobilité de surface de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Une diminution de la taille des particules en dessous de 3 nm a pour conséquence une diminution de la mobilité de surface de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  qui devient alors l'étape limitant la vitesse d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  et ce, quel que soit le potentiel. En conséquence, les courbes d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  sont asymétriques (cf. Figure 8-12) ;

- la recombinaison des espèces  $\text{CO}_{\text{ads}}$  et  $\text{OH}_{\text{ads}}$  se produit électrochimiquement et suit une loi de type Tafel avec  $\alpha \approx 0,5$  qui dépend de la taille des particules.

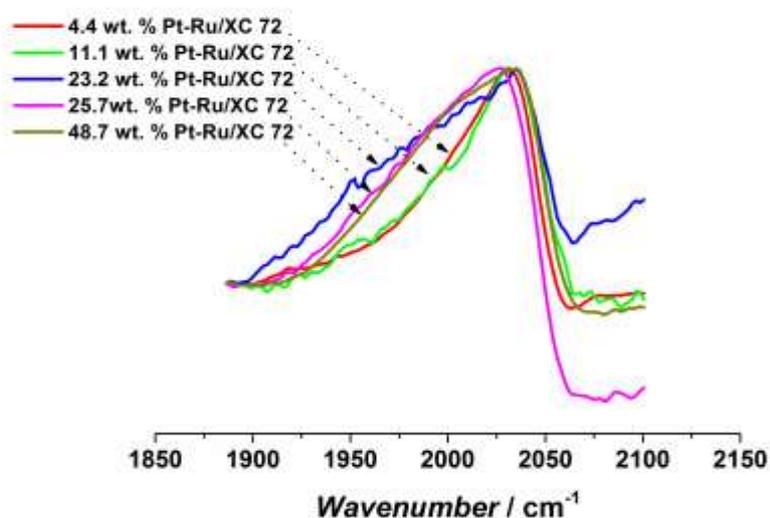


**Figure 8-12.** Courant d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  normalisé ( $j/j_{\text{max}}$ ) en fonction du temps ( $t/t_{\text{max}}$ ) pour des électrodes de Pt/GC dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M après un saut de potentiel de 0,10 V vs RHE (adsorption) à des potentiels d'électrode croissants.  $T = (293 \pm 2)$  K. La taille des nanoparticules Pt/GC est indiquée sur la figure sauf dans le cas d'un dépôt électrochimique de Pt (le diamètre des nanoparticules approche 30-50 nm). Figure issue de la référence [6].

Il ressort de ce travail que le coefficient de diffusion des espèces  $\text{CO}_{\text{ads}}$  est étroitement lié à la taille des nanoparticules de CO : il vaut environ  $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  pour des nanoparticules de taille  $> 5$  nm et décroît de près de trois ordres de grandeurs lorsque la taille des nanoparticules atteint 1,8 nm. Les valeurs de  $D_{\text{CO}}$  estimées dans le cadre de notre étude sont en accord avec celle trouvée par Kobayashi *et coll.* [190] en utilisant la  $^{13}\text{C}$  RMN :  $D_{\text{CO}}^* = 3,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

pour des particules de taille  $d \sim 5$  nm. Tournons-nous maintenant vers les raisons physiques de cette décroissance de  $D_{CO}$ . En catalyse hétérogène phase gaz, Becerra *et coll.* [191] ont montré par  $^{13}C$  NMR que l'énergie d'activation pour la diffusion de  $CO_{ads}$  augmente considérablement lorsque la taille des nanoparticules diminue. Les auteurs expliquent que les molécules de  $CO_{ads}$  diffusent plus rapidement en établissant des liaisons de type ponté (molécule de CO liée à deux sites catalytiques) ou multi-lié (trois sites catalytiques). Si l'on corrèle la décroissance de ce mode d'adsorption avec la taille des nanoparticules (voir Section 3.3.1), il est raisonnable d'observer une diminution de  $D_{CO}$  avec la taille des nanoparticules métalliques. On peut aussi envisager qu'une diminution de la taille des nanoparticules conduit à une adsorption plus forte des molécules de CO, notamment sur les atomes de plus faible coordination [70] (effets géométriques et électroniques, cf. Section 8.1.3), ce qui ralentit leur mobilité. Toutefois, les valeurs de  $D_{CO}$  estimées dans notre travail sont largement inférieures à celles obtenues par Becerra *et coll.* [191]. Plusieurs raisons concourent à cela, citons notamment (i) la co-adsorption de molécules d'eau et d'anions entre les îlots de  $CO_{ads}$  qui influencent leur organisation spatiale et (ii) l'influence de la densité de charge en surface.

Finalement, il est important de vérifier si la sensibilité des cinétiques de réaction à la structure de surface perdure lorsqu'un second métal oxophile de type ruthénium (Ru) est présent en surface. Pour ce faire, nous avons combiné des mesures électrochimiques à la spectroscopie infrarouge *in situ* [155] sur des nanoparticules Pt-Ru/C de composition atomique 1:1. Pour de forts chargements en métal ( $> 20$  % massique), les diffractogrammes X mettent en évidence la structure cristalline hexagonale compacte du Ru, indiquant une possible ségrégation du Ru et/ou la présence de nanoparticules enrichies en Ru. Ce résultat a été confirmé par les transformées de Fourier des images obtenues en TEM haute résolution et se vérifie par spectroscopie FTIR *in situ*, puisque deux modes de vibrations de  $CO_{ads}$  sont observés sur ces alliages (Figure 8-13). La ségrégation des atomes de Ru conduit à une accélération des cinétiques d'électrooxydation de  $CO_{ads}$  comme le confirment les mesures électrochimiques et spectroscopiques. Sur la base d'une étude FTIR *in situ*, Savinova *et coll.* [192] suggèrent que l'agglomération des nanoparticules de PtRu/C crée la formation de joints de grain facilitant la désintégration des îlots de  $CO_{ads}$  et leur électrooxydation ultérieure.



**Figure 8-13.** Spectres FTIR collectés à 0,1 V vs RHE pour une monocouche de CO adsorbée sur des électrocatalyseurs Pt-Ru/C. Spectre de référence obtenu à 0,75 V vs RHE. Potentiel d'adsorption 0,1 V vs RHE,  $T = (293 \pm 2)$  K,  $H_2SO_4$  0,1 M. Figure issue de la référence [155].

### 8.3.4. Des noirs de carbones aux oxydes métalliques : un regard sur le rôle du support en électrocatalyse

Le support utilisé en catalyse hétérogène phase gaz joue un rôle non négligeable dans les processus réactionnels. Il doit posséder :

- une affinité chimique élevée avec le sel métallique utilisé pour élaborer les nanomatériaux. La nature et l'importance des interactions se produisant entre le support et le précurseur métallique sont déterminées par les propriétés physico-chimiques du support (présence/absence de groupements fonctionnels de surface, pH de charge nulle, point isoélectrique) mais aussi par les conditions expérimentales choisies (pH de la solution d'imprégnation, précurseur anionique ou cationique, polarité du solvant). Les expérimentateurs utilisent généralement ce type d'interactions lors de synthèses par imprégnation/réduction pour atteindre des taux de chargement en métal élevés ;
- des caractéristiques structurales permettant de disperser et de stabiliser au mieux les catalyseurs nanostructurés (surface spécifique élevée) et d'amener les réactifs/évacuer les produits de réaction (porosité) vers/depus les électrocatalyseurs.

A ces prérequis s'ajoutent en électrocatalyse la nécessité pour le support de posséder :

- une conduction électronique élevée permettant de limiter les phénomènes de chute ohmique et de faciliter les transferts électroniques intervenant lors des réactions électrocatalytiques ;
- une stabilité chimique et électrochimique dans l'environnement auquel il est exposé. Le lecteur intéressé se réfèrera par exemple à [61, 158] pour de plus amples détails sur les matériaux carbonés.

Nous verrons dans la Section 8.5. que la durée de vie des CL de PEMFC est limitée en raison d'un vieillissement prématuré des matériaux d'électrode qui engendre une baisse des performances électriques du système [38, 193-196]. Plusieurs mécanismes opèrent simultanément au rang desquels la corrosion du substrat carboné et la dissolution électrochimique des nanoparticules de Pt ou d'alliages à base de Pt. En conséquence, il existe un réel intérêt pour des matériaux de rupture permettant de surmonter ces obstacles.

Les supports à base d'oxydes métalliques présentent une meilleure résistance chimique à la corrosion en milieu acide que les supports carbonés. Ils sont caractérisés par une forte interaction avec le catalyseur, conduisant théoriquement à une stabilité accrue des nanoparticules vis-à-vis de leur dissolution électrochimique, mais aussi et surtout, à une modification de leurs propriétés d'électrosorption et leur activité électrocatalytique. Ces deux points, jusqu'à présent peu explorés scientifiquement, ont fait l'objet de la thèse de Fabrice Micoud. Nous nous sommes intéressés à des oxydes métalliques, comme les oxydes de tungstène (W) ou de titane (Ti) et leurs formes sous-stœchiométriques. Pour des raisons de clarté, je ne développerai que la partie liée aux oxydes de tungstène.

En première approche, nous avons élaboré des supports composites ( $WO_x/C$  avec  $x < 3$ ) en imprégnant le support carboné par un sel de tungstène et en l'oxydant sous air à  $T = 473$  K [157]. Ce matériau conducteur électronique a servi de substrat aux nanoparticules de Pt déposées par une méthode mixte d'imprégnation/réduction électrochimique. Toutefois, une

étude TEM couplée à la spectrométrie X par dispersion d'énergie (X-EDS) a révélé que l'oxyde de tungstène couvre de façon imparfaite les particules de carbone. Par ailleurs, la distribution en taille des nanoparticules de Pt est assez large : on distingue de nombreux agglomérats à la surface de WO<sub>x</sub>/C. D'un point de vue électrocatalytique, ce matériau présente des propriétés intéressantes puisque la surtension d'électrooxydation d'une monocouche de CO<sub>ads</sub> est réduite par rapport à ce qui est observé sur des matériaux de type Pt/C. Un nouveau pic d'électrooxydation est observé à  $E = 0,55 \text{ V vs RHE}$  ( $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ ), qui ne correspond pas à l'électrooxydation de CO<sub>ads</sub> sur WO<sub>x</sub> (puisque les molécules de CO<sub>ads</sub> ne peuvent être adsorbées sur WO<sub>x</sub>). La charge électrique présente sous ce pic étant dépendante de la vitesse de balayage, nous pensons qu'il correspond à l'électrooxydation de CO adsorbé sur des sites de Pt voisins de l'oxyde WO<sub>x</sub>.

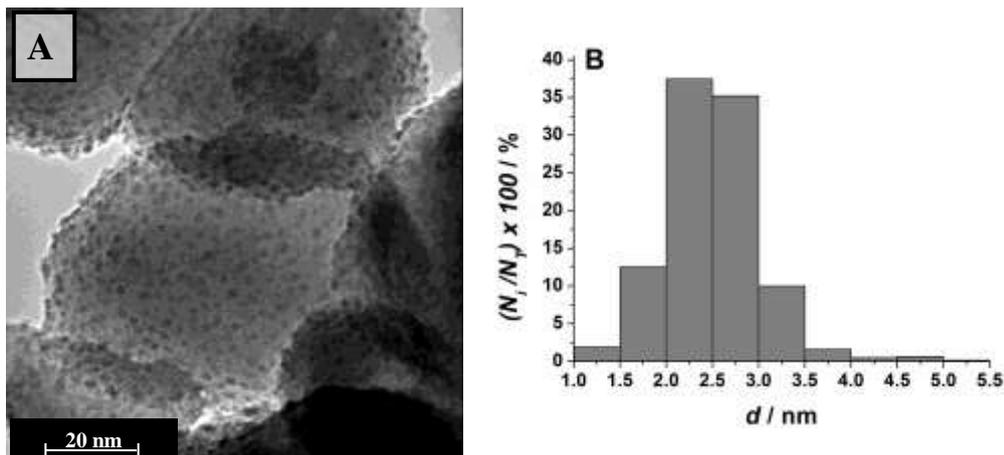
Toutefois, ce type de matériau présente une structure complexe ne permettant pas d'effectuer le lien structure-activité catalytique-durabilité. Dans le cadre du stage de Master 1 d'Adeline Gourgaud, nous avons cherché à maîtriser l'élaboration de ces matériaux. Plusieurs méthodes ont été testées pour disperser de façon optimale des nanoparticules de Pt directement sur des oxydes de tungstène de forme sphérique et de taille micrométrique à sub-micrométrique. Il est apparu que l'imprégnation par un sel de Pt suivie d'une réduction chimique constituait la voie la plus prometteuse. La nature chimique du sel métallique est importante : les précurseurs métalliques de type cationique interagissent fortement avec les groupements de surface chargés négativement des oxydes métalliques, ce qui favorise la distribution ultérieure des nanoparticules.

Nous avons poursuivi nos synthèses avec des supports WO<sub>3</sub> commerciaux de taille comprise entre 20 et 110 nm plus adaptés à une application catalytique. La Figure 8-14A présente une image TEM caractéristique du catalyseur Pt/WO<sub>x</sub> obtenu par imprégnation de WO<sub>3</sub> par Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> puis réduction sous H<sub>2</sub>. En dépit du contraste limité provenant de la faible différence de numéro atomique moyen entre les nanoparticules de Pt et le support WO<sub>x</sub>, on note que les nanoparticules de Pt sont distribuées de façon homogène sur la surface des grains de WO<sub>x</sub>. Nous avons observé par TEM plusieurs dizaines de particules de WO<sub>x</sub> et n'avons jamais relevé d'agglomération des nanoparticules de Pt. Leur distribution de taille est étroite, gaussienne et centrée sur 2,5 nm, ce qui fait de ces matériaux de parfaits modèles pour des études en électrocatalyse (Figure 8-14B).

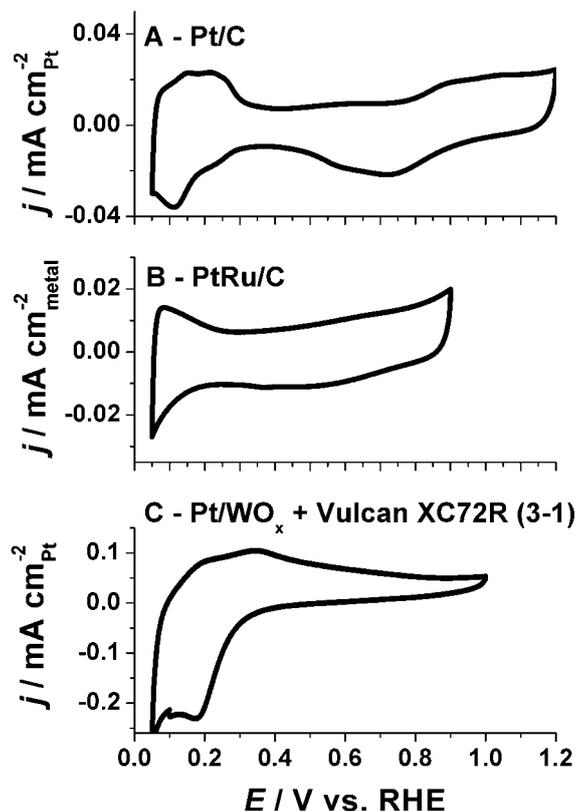
La Figure 8-15 présente les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues sur Pt/WO<sub>x</sub>, Pt/C et PtRu/C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M. La limite supérieure de potentiel est respectivement fixée à 1,2, 0,9 et 1,0 V vs RHE pour Pt/C, PtRu/C et Pt/WO<sub>x</sub> de façon à éviter tout changement irréversible de structure (et de composition dans le cas de PtRu) des nanoparticules. On note de fortes modifications dans les zones d'adsorption/désorption de l'hydrogène et de l'oxygène sur Pt/WO<sub>x</sub>. Par exemple, les deux pics de désorption caractéristiques de H<sub>upd</sub> sur Pt/C précédemment évoqués sont remplacés par deux vagues mal définies lors du balayage vers les potentiels positifs. Sur le balayage vers les potentiels négatifs, un pic de courant à  $E = 0,2 \text{ V vs RHE}$  est présent que nous avons attribué à la formation de bronzes de tungstène H<sub>y</sub>WO<sub>x</sub> et/ou la formation d'oxyde de tungstène sous-stœchiométrique [197] :



Cette réaction est électrocatalysée par la présence de Pt (diffusion superficielle d'hydrogène adsorbé sur Pt vers le support WO<sub>x</sub>) [198-200] et explique l'activité électrocatalytique accrue des matériaux de type Pt/WO<sub>x</sub> pour l'HOR [200].



**Figure 8-14.** (A) Image TEM de nanoparticules Pt/WO<sub>x</sub> obtenues par imprégnation avec Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> puis réduction sous H<sub>2</sub>. (B) Distribution de la taille des nanoparticules de Pt. Figure issue de la référence [160].

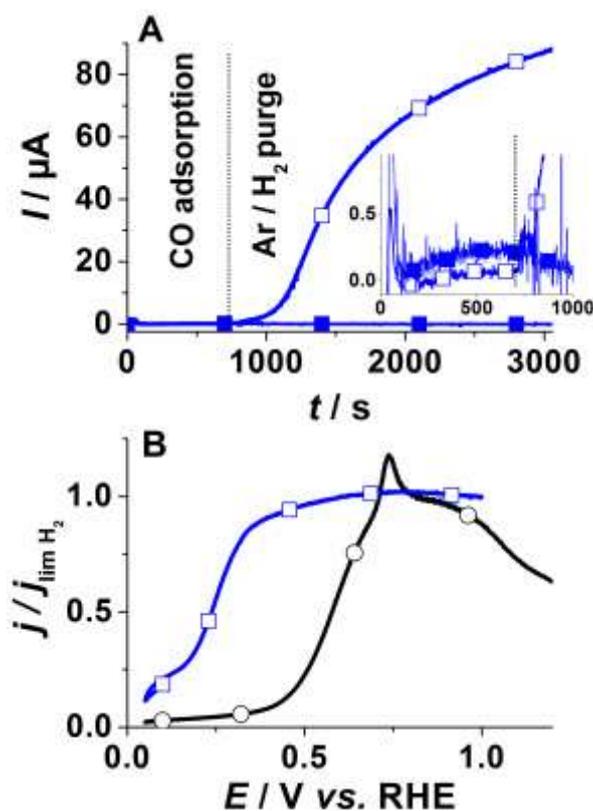


**Figure 8-15.** Voltampérométrie cyclique de (A) Pt/C E-TEK 10 %, (B) PtRu(1:1)/C E-TEK 10 % et (C) Pt/WO<sub>x</sub> + Vulcan XC72R (3-1) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M,  $\nu = 0,020 \text{ V s}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ . Trait plein. Figure issue de la référence [160].

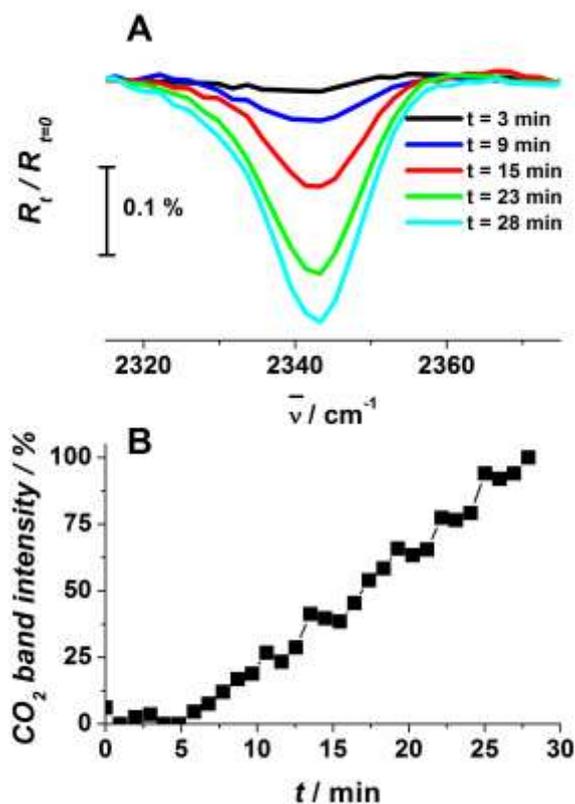
Dans la zone de potentiel  $E > 0,4 \text{ V vs RHE}$ , la désinsertion progressive de H<sup>+</sup> du support WO<sub>x</sub> conduit à une diminution de sa conductivité électronique. Nous avons pallié cette perte de conductivité en ajoutant une matrice carbonée (Vulcan XC72R) autour des particules de Pt/WO<sub>x</sub> pour permettre une stabilité des mesures voltampérométriques dans le temps.

Dans la zone de potentiel  $E > 0,7$  vs RHE, la formation/réduction d'hydroxydes/oxydes sur Pt semble moins marquée que sur Pt/C. Il est intéressant de comparer nos observations à celles effectuées par Hayden *et coll.* sur Pt/TiO<sub>x</sub> [201]. Les auteurs ont déposé des films minces de Pt sur TiO<sub>x</sub> par voie physique (« physical vapor deposition ») et ont contrôlé la taille des particules de Pt en modulant l'épaisseur du film. Ils notent que l'adsorption/désorption des espèces oxygénées est moins prononcée (en normalisant la coulométrie de réduction des oxydes  $Q_{\text{oxyde}}$  par rapport à la coulométrie de  $H_{\text{upd}}$ ) lorsque le chargement en Pt et donc la taille des nanoparticules de Pt diminuent. Pour un dépôt de Pt d'une épaisseur équivalente à 0,2 nm, le rapport de la charge utile pour la formation des (hydr)oxydes et celle pour l'adsorption de  $H_{\text{upd}}$  est compris entre 0,1 et 0,2 c'est-à-dire bien en dessous des valeurs obtenues sur Pt/C. Hayden *et coll.* [201] suggèrent que le support joue un rôle important sur les cinétiques de formation des hydroxydes/oxydes (plus lentes sur Pt/TiO<sub>x</sub>/Ti que sur Pt/C). Ils mentionnent également une possible irréversibilité du processus de formation/réduction des oxydes de Pt. Nous pensons que les mêmes phénomènes opèrent sur Pt/WO<sub>x</sub>.

Intéressons-nous maintenant aux propriétés de la surface pour l'électrooxydation de CO<sub>ads</sub>. En combinant des techniques électrochimiques et spectroscopiques (FTIR), nous avons constaté que la tolérance au CO<sub>ads</sub> de Pt/WO<sub>x</sub> est unique et permet notamment de désempoisonner les sites catalytiques à  $E = 0,1$  V vs RHE (voir Figure 8-16, Figure 8-17 et références [159, 160]). A notre connaissance, l'électrooxydation de CO<sub>ads</sub> en CO<sub>2</sub> dans cette gamme de potentiel n'a jamais été rapportée sur des matériaux alliés PtM, quel que soit M.



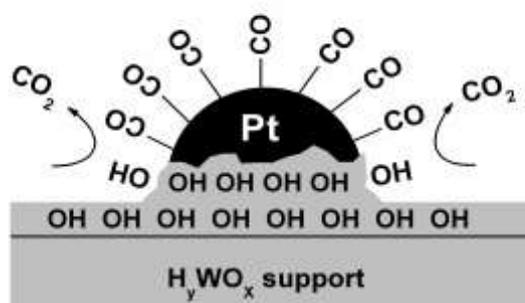
**Figure 8-16.** (a) Réponses chronoampérométriques enregistrées à  $E_{\text{ads}} = 0,1$  V vs RHE sur des électrodes Pt/WO<sub>x</sub> au cours de l'adsorption de CO puis de la purge de l'électrolyte par Ar (symboles pleins) ou H<sub>2</sub> (symboles ouverts). (b) CO-stripping après 39 minutes de purge de l'électrolyte sous H<sub>2</sub> sur Pt/C (ligne + cercles ouverts) et Pt/WO<sub>x</sub> (ligne + carrés ouverts). Vitesse de balayage en potentiel  $0,002$  V s<sup>-1</sup>,  $\omega = 1500$  tours min<sup>-1</sup>,  $0,1$  M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $T = 298$  K, rapport massique Pt/WO<sub>x</sub> - Vulcan XC72R : (3-1). Figure issue de la référence [159].



**Figure 8-17.** (a) Evolution de l'intensité de la bande de CO<sub>2</sub> enregistrée pendant le bullage de CO en solution sur Pt/WO<sub>x</sub> ( $t = 3, 9, 15, 23, 28$  minutes) (b) Intégration de la bande de CO<sub>2</sub> en fonction du temps. Rapport massique Pt/WO<sub>x</sub>-Vulcan XC72R : 3-1,  $E_{\text{ads}} = 0,1$  V vs RHE, 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $T = 298$  K. Figure issue de la référence [159].

Nous avons également cherché à savoir si la tolérance au CO est inhérente à la nature chimique des matériaux Pt et W. Un alliage Pt-W de composition 80 at. % en Pt a été élaboré par René Faure (ingénieur de recherche Grenoble-INP, aujourd'hui à la retraite) en utilisant une fusion par induction-lévitation en creuset froid. Cette technique d'élaboration permet, grâce à la lévitation magnétique, d'éviter tout contact entre les métaux en fusion et le support d'où une pureté accrue de l'alliage final. Un recuit à  $T = 2073$  K pendant 10 heures sert à homogénéiser l'alliage. La structure cristallographique a été établie par XRD et la composition chimique mesurée par microsonde de Castaing et cartographie X en SEM. Les mesures cinétiques ont montré que les alliages Pt-W sont peu actifs vis-à-vis de l'électrooxydation de CO<sub>ads</sub>.

La cinétique d'électrooxydation de CO<sub>ads</sub> entre  $0,10 < E < 0,40$  V vs RHE est également supérieure à celle obtenues sur PtRu/C, matériau de référence dans la littérature [156]. Nous avons montré que cette promotion est liée à une modification des propriétés électrocatalytiques du Pt avec rétrodiffusion superficielle (« back-spillover » en anglais) d'espèces oxygénées de WO<sub>x</sub> vers les sites de Pt situés à l'interface Pt | WO<sub>x</sub> (mécanisme de type bifonctionnel). A potentiel  $E > 0,8$  V vs RHE, la cinétique d'électrooxydation est plus lente sur Pt/WO<sub>x</sub> que sur Pt/C, ce que nous avons attribué à la diminution du taux de recouvrement en espèces oxygénées sur Pt/WO<sub>x</sub>.



**Figure 8-18.** Schéma explicatif de la tolérance au CO sur nanoparticules de Pt supportées sur WO<sub>x</sub>. Figure issue de la référence [159].

### 8.3.5. Elaboration, caractérisation et utilisation de nanopyramides Pt/W(111)

Nous avons discuté dans la Section 8.2.2.1. l'utilisation des surfaces monocristallines en tant que surfaces modèles de nanoparticules de Pt et avons conclu que, malgré leur intérêt évident, les surfaces monocristallines ne peuvent permettre de rendre compte de la morphologie particulière des électrocatalyseurs nanostructurés. En particulier, il demeure impossible de reproduire le rôle prépondérant des atomes de sommets et d'arêtes en électrocatalyse. Dans le cadre de la thèse de Mohammad El-Jawad (bourse MENRT – soutenue le 11 février 2011) co-encadrée par Dr. Bruno Gilles (DR CNRS au laboratoire Science et Ingénierie des MATériaux et Procédés (SIMAP), UMR 5266 CNRS/UJF/G-INP), nous avons développé une nouvelle voie, qui conjugue les avantages des surfaces monocristallines (surfaces organisées à longue distance de structure cristallographique et électronique contrôlées) et une morphologie nanostructurée. Cette voie s'appuie sur les travaux du groupe de Madey *et coll.* [202, 203]. Les auteurs ont montré que certains métaux, comme le tungstène (W) et le molybdène (Mo), qui possèdent une surface rugueuse à l'échelle atomique et une énergie libre de surface élevée, se restructurent dans l'ultra-haut vide (UHV) pour former des nanopyramides lorsqu'ils ont été préalablement couverts d'une monocouche atomique de platinoïdes immiscibles comme le Pd ou le Pt. Le moteur du processus est la minimisation de l'énergie libre de surface et sa vitesse est accélérée par la température élevée utilisée lors de cette étape ( $T > 2000$  K) [204]. En modifiant la température ou la durée de recuit, la taille des nanopyramides (et ainsi le pourcentage d'atomes de faible coordination) est modulable entre quelques nanomètres et plusieurs dizaines de nanomètres [205].

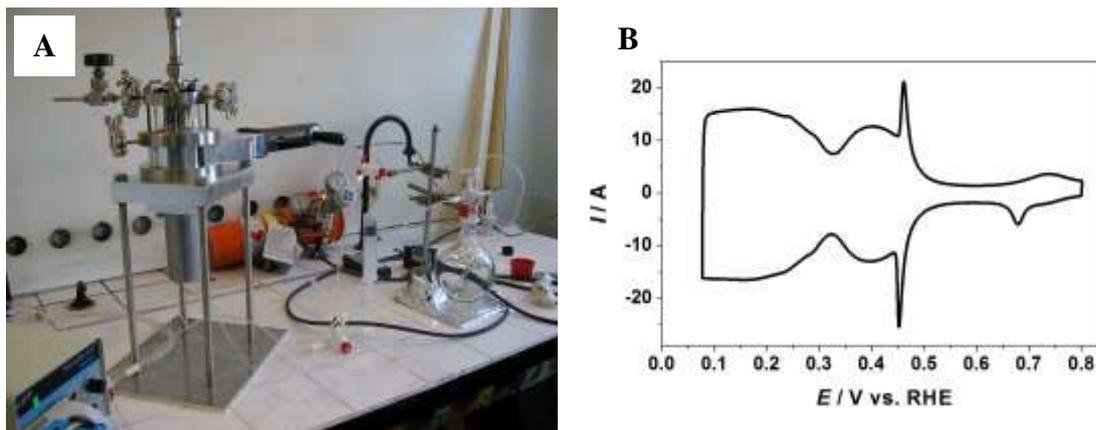
La préparation de surfaces Pt/W(111) parfaitement ordonnées a nécessité l'utilisation de monocristaux W(111) structurellement ordonnés et chimiquement purs. Pour ce faire, nous avons développé des procédures de polissage mécanique, d'abrasion ionique et de chauffage à haute température permettant la restauration et la recristallisation des surfaces W(111). Nous avons obtenu des surfaces chimiquement pures (ne comportant notamment pas de carbures) en alternant des périodes de bombardement par des ions Argon et des « flashes » à des températures supérieures à 2000 K. En second lieu, nous avons transféré ces surfaces du milieu UHV ( $p = 10^{-9}$ - $10^{-10}$  Torr) vers la pression atmosphérique ( $p = 760$  Torr) puis vers un électrolyte acide où ont été conduites les expériences électrocatalytiques. Pour ce faire, une chambre de transfert a été développée, réalisée et testée avec succès dans le cadre de cette thèse. Nous avons également développé une procédure permettant le retour des surfaces Pt/W(111) vers le milieu UHV après avoir conduit les expériences électrocatalytiques.

Ce dispositif expérimental est peu répandu dans la communauté scientifique (seuls quelques groupes d'excellence en Allemagne, aux Etats-Unis ou au Japon en disposent), ce qui constitue un point fort pour mon équipe/laboratoire dans les années à venir.

La préparation des surfaces W(111) a été effectuée dans un bâti, dédié aux caractérisations physiques, appartenant au LEPMI. Ce dernier a été couplé à un autre bâti appartenant au SIMAP dédié à l'épitaxie par jets moléculaires que nous utilisons pour l'élaboration des surfaces Pt/W(111). Nous avons bénéficié pour cela d'une allocation sur fonds propres (20 k€) du LEPMI en 2005 ainsi que d'un fond Bonus Qualité Recherche (15 k€) de l'Institut Polytechnique de Grenoble en 2007. La préparation et le chauffage des surfaces W(111) a nécessité le développement et la réalisation d'un four à bombardement électronique. Le porte-échantillon en tantale utilisé dans le cadre de ce travail a été spécialement développé afin de permettre l'obtention de températures supérieures à 2000 K. La tête du four a été fournie par Méca 2000. Elle est constituée d'un filament en tantale enroulé sur lui-même en forme de spirale dans lequel on fait passer typiquement jusqu'à 9 A en courant avec une polarisation électrique pouvant atteindre 1 kV. Le courant d'émission maximum testé lors de cette thèse a été de 300 mA sous une tension de 800 V (ce qui donne une puissance de l'ordre de 250 W).

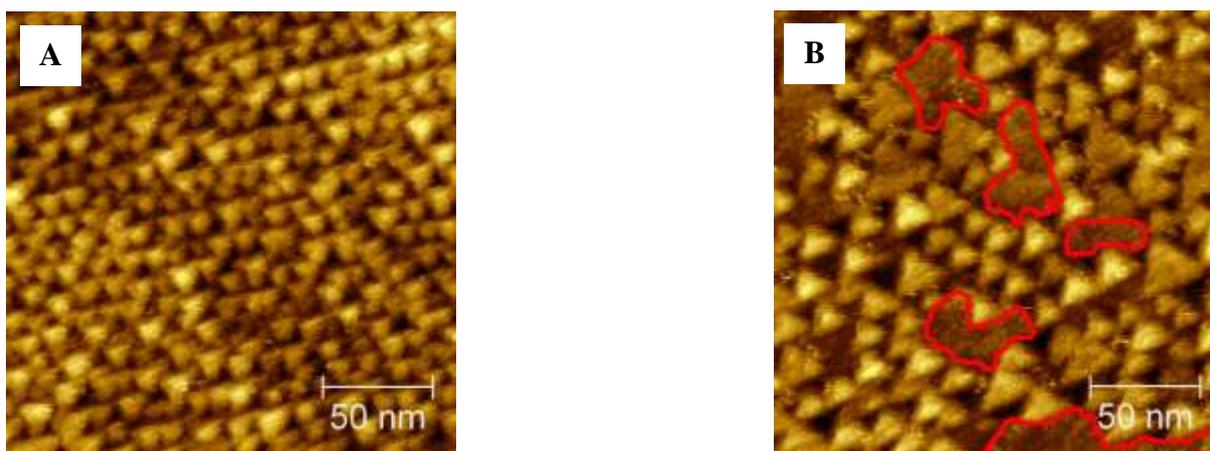
Les surfaces élaborées sous UHV ont été transférées depuis la chambre de caractérisation ( $p = 10^{-13}$  atm.) vers une chambre dédiée aux manipulations d'électrochimie en milieu électrolytique (1 atm Ar). Cette chambre de transfert (cf. Figure 8-19A) a été développée en collaboration avec Jean-Louis-Chemin (Ingénieur d'étude CNRS) à qui nous devons idées ingénieuses, tracé des plans et modifications mineures. Elle est parfaitement étanche pour un vide primaire ( $p = 10^{-5}$ - $10^{-8}$  atm). Nous avons aussi développé une cellule électrochimique faite de KeLF<sup>®</sup>, matériau chimiquement propre et résistant aux acides, permettant d'effectuer les mesures électrocatalytiques en conditions ultra-propres. La chambre de transfert et la cellule électrochimique ont été conçues de façon à ce que la partie supérieure de la cellule électrochimique, munie d'un joint en Kalrez<sup>®</sup>, vienne précisément au contact de la surface stockée dans la chambre de transfert et qu'une légère pression sur ces deux pièces assure l'étanchéité nécessaire lors des mesures électrochimiques. L'ensemble chambre de transfert et cellule est novateur et, à notre connaissance, unique en électrocatalyse. Il assure l'exposition de la surface d'intérêt au milieu électrolytique sans contact avec les bords, ce qui est différent de la méthode du « dipping » classiquement utilisée où la surface d'intérêt est amenée au contact de l'électrolyte puis remontée de quelques millimètres par rapport à la surface du liquide de façon à former un ménisque.

Nous avons démontré la fiabilité et la propreté des transferts avec des surfaces monocristallines de Pt pour lesquelles les courbes voltampérométriques standard, bien établies dans la littérature, ont été reproduites (cf. Figure 8-19B). Nous avons tiré profit de la force des liaisons Pt-CO en montrant que la chimisorption des molécules de CO en phase gazeuse ou en phase liquide permet de protéger les surfaces lorsque nous les transférons de l'UHV vers le milieu liquide ou inversement. L'étape de retour vers l'UHV permet d'analyser chimiquement les éventuels polluants adsorbés à la surface lors du transfert (atomes de carbone et d'oxygène en faibles quantités). Le transfert des surfaces monocristallines de l'UHV vers le milieu électrolytique demeure extrêmement exigeant du point de vue expérimental et comporte quelques points faibles : purge rapide de l'électrolyte, pollution de la surface par de petits volumes d'air ambiant lors de l'introduction de la cellule électrochimique.



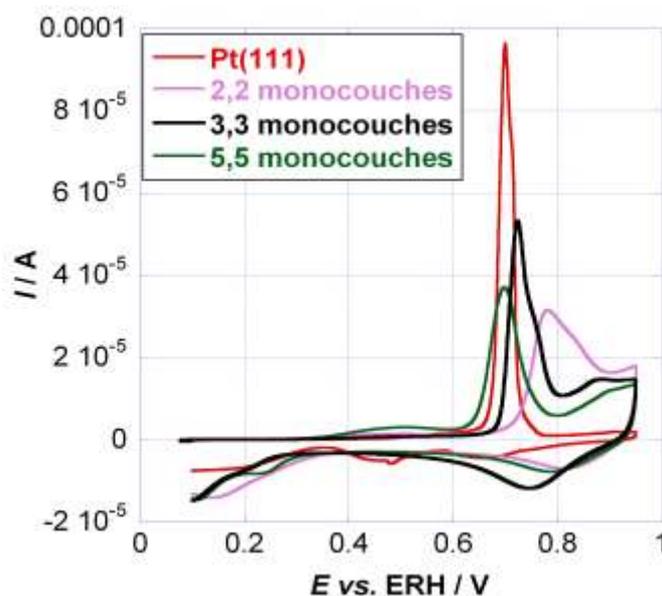
**Figure 8-19.** (a) Chambre de transfert permettant de préparer des surfaces sous UHV puis de les transférer en milieu liquide (sans passage par l'atmosphère ambiante) pour des mesures d'électrocatalyse (b) voltampérogramme d'une surface de Pt(111) préparée en milieu UHV.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M ;  $\nu = 0,020 \text{ V s}^{-1}$ . Pré-adsorption de CO à  $E = 0,1 \text{ V vs RHE}$  (6 min) puis purge de la cellule électrochimique pendant 45 min.

Nous avons élaboré des surfaces Pt/W(111) selon les protocoles de Madey *et coll.* [202, 203] et nous les avons caractérisées par des méthodes physiques (STM, LEED, RHEED, XPS) et électrochimiques (voltampérométrie cyclique). Les surfaces Pt/W(111) planaires souffrent d'un manque de stabilité en milieu électrochimique lorsque le taux de recouvrement en Pt est inférieur ou égal à 2,2 monocouches physiques, ce qui nous indique que le dépôt de Pt sur W(111) s'effectue selon un mode Franck-Van-Der-Merwe imparfait. Les surfaces Pt/W(111) facettées ne sont pas non plus stables et nous l'expliquons par l'hétérogénéité de la couverture en atomes de Pt, en particulier sur les nanopyramides ou entre celles-ci (Figure 8-20B). Une étude comparative en STM avant et après les mesures électrochimiques semble indiquer que le taux de recouvrement en Pt est inférieur à la valeur minimale théorique au pied des nanopyramides, ce qui conduit à une corrosion locale et à la déstructuration des surfaces.



**Figure 8-20.** Images STM *ex situ* (200 nm x 200 nm) d'une surface Pt/W(111) facettée comportant 3,3 monocouches à sa surface. On note que l'échantillon n'est pas facetté de façon homogène : dans certaines régions le facettage est incomplet.

L'activité électrocatalytique des surfaces planaires Pt/W(111) a été évaluée pour différents taux de recouvrement : 2,2, 3,3 et 5,5 monocouches physiques<sup>1</sup> de Pt sur W(111) (Figure 8-21). Les atomes de Pt disposés sur une surface W(111) sont de plus grande taille que les atomes du substrat (dépôt en compression), ce qui génère un élargissement de leur bande d et un affaiblissement des énergies de chimisorption de petits adsorbats comme H<sub>upd</sub> et O/OH<sub>ads</sub>. En parallèle, la présence des atomes de W sous-jacents modifie les propriétés électroniques des atomes de Pt (effet ligand) et change leurs propriétés de chimisorption de manière similaire. Ceci se traduit sur les voltampérogrammes par un décalage de la zone d'adsorption-désorption d'hydrogène/d'oxygène vers les potentiels négatifs/positifs, respectivement. L'activité électrocatalytique des surfaces Pt/W(111) pour l'électrooxydation du CO<sub>ads</sub> est fortement dépendante du nombre de monocouches physiques déposées sur les substrats W(111) et diminue avec le nombre de monocouches physiques de Pt déposées (relaxation plastique des contraintes épitaxiales).



**Figure 8-21.** Voltampérogramme d'électrooxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée à la surface d'une électrode W(111) recouverte par 2,2, 3,3 et 5,5 monocouches physiques de platine. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M,  $\nu = 0,020 \text{ V s}^{-1}$ . Pré-adsorption de CO à  $E = 0,1 \text{ V vs. RHE}$  (6 min) puis purge de la cellule électrochimique pendant 45 min.  $T = (293 \pm 2) \text{ K}$ .

#### 8.4. Vers une meilleure utilisation du Pt en PEMFC

La performance de la couche catalytique d'une PEMFC est régie par plusieurs processus qui doivent être optimisés : la conduction ionique assurée par le ionomère, la conduction électronique assurée par le support carboné et la diffusion du réactant et des produits de réaction dans sa porosité [158]. Le coût et la disponibilité du platine imposent de maximiser son taux d'utilisation ( $u_{\text{Pt}}$ ) et son facteur d'efficacité ( $\varepsilon_{\text{Pt}}$ ) dans les couches catalytiques. Le facteur d'utilisation  $u_{\text{Pt}}$  est une mesure de la fraction de catalyseur qui est à la fois en percolation ionique avec la membrane (via l'ionomère des couches catalytiques) et en

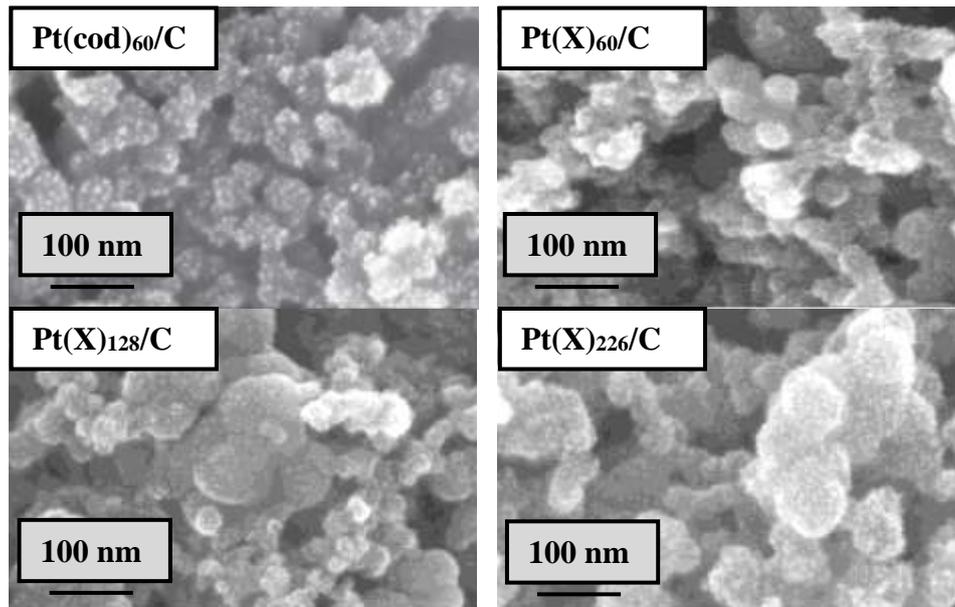
<sup>1</sup> Sur les surfaces W(111), on peut définir le taux de recouvrement en Pt de deux façons différentes : la première définition concerne la densité atomique nécessaire pour couvrir les atomes composant la première couche atomique du substrat (extrême surface) soit  $5,8 \times 10^{14} \text{ atomes cm}^{-2}$  pour W(111). On parle alors de « monocouche géométrique ». La deuxième définition concerne la densité atomique nécessaire pour couvrir tous les atomes du substrat (donc les trois premières couches atomiques), ce qui donne une densité de  $1,7 \times 10^{15} \text{ atomes cm}^{-2}$ . On parle de « monocouche physique ».

percolation électronique (via le support carboné) [11, 158, 206]. Expérimentalement, il est défini comme le rapport de la surface active mesurée avec un électrolyte solide polymère sur celle mesurée sur la même électrode mais lorsque la CL est immergée dans un électrolyte liquide acide. De plus, il est important de quantifier la fraction de Pt utilisée dans la CL dans des conditions dynamiques comme le sont celles du fonctionnement d'une PEMFC (limitations ioniques et par transport de matière). Pour ce faire, les expérimentateurs ont introduit le facteur d'efficacité  $\varepsilon_{Pt}$  défini comme le rapport du courant expérimental sur celui qui aurait été obtenu s'il n'y avait ni limitation du transport de matière ni chute ohmique [11, 138, 207]. Il apparaît clairement qu'optimiser un des processus de conduction se fait au détriment des deux autres. Par exemple, augmenter la quantité d'ionomère Nafion® dans la couche catalytique permet d'améliorer sa conductivité ionique (grand facteur d'utilisation  $u_{Pt}$ ) mais abaisse la conductivité électronique et diminue la proportion volumique de pores (décroissance de  $\varepsilon_{Pt}$ ). Dans cet axe de recherche, nous nous sommes intéressés à (i) la mise en forme d'électrodes de structure optimisée permettant de diminuer le chargement en Pt (projet ANR INNOVAME et OPTICAT) et (ii) le développement de nouveaux matériaux carbonés de structure/texture adaptables facilitant l'accessibilité des réactifs et l'évacuation des produits vers/depuis le catalyseur (projet ANR CARBOCELL).

#### 8.4.1. Réduction du chargement en Pt dans les couches catalytiques

Dans le cadre du diplôme de recherche technologique d'Emmanuel Billy [11], nous avons cherché à réduire le chargement en Pt dans les CL de PEMFC tout en gardant une performance électrique convenable du système. Nous avons utilisé la technique DLI-MOCVD (Direct Liquid injection Metal Organic Chemical Vapor Deposition) pour déposer des masses de Pt contrôlées à la surface d'une GDL (configuration CCB). Ces dernières jouent à la fois un rôle classique de distributeur de gaz doublé de celui de couche catalytique. Elle diffèrent des configurations CCM où la couche catalytique est collée sur la membrane échangeuse de protons et la GDL sert à l'amenée des gaz. Nous avons élaboré des nanoparticules présentant une distribution de taille centrée sur  $\bar{d}_n = 3$  nm, taille optimale pour l'ORR [5, 154]. Les nanoparticules de Pt sont uniformément distribuées sur la GDL et présentent un faible degré d'agglomération (Figure 8-22). La réduction du chargement en Pt s'effectue en faisant varier le temps de dépôt ou en changeant de précurseur métallique. Grâce à la géométrie de nos électrodes, l'influence du chargement en Pt sur la performance de la PEMFC a été extraite sans variation de l'épaisseur de la couche (dans des études précédentes [12] où des configurations CCM ont été utilisées, une augmentation du chargement en Pt engendre une augmentation de l'épaisseur de la couche catalytique et une baisse du taux d'efficacité  $\varepsilon_{Pt}$  du catalyseur).

L'activité de nos électrodes a été mesurée en électrolyte liquide ou en pile complète fonctionnant sous  $H_2/O_2$  ou  $H_2$ /air et comparée à celle d'une électrode commercialement disponible contenant  $500 \mu g_{Pt} cm^{-2}$  ( $Pt_{Ref500}$ ). A la cathode, il est possible de diminuer le chargement en Pt d'un facteur 2 à 3 (*i.e.* 104-226  $\mu g$  par  $cm^2$  de Pt par électrode) tout en maintenant des performances électrocatalytiques comparables avec celles de  $Pt_{Ref500}$  sous  $H_2/O_2$ . A l'anode, le chargement en Pt peut être réduit d'un facteur 12 (*i.e.* à 35  $\mu g_{Pt} cm^{-2}$ ) sans perte de tension de cellule. Ces avancées sont extrêmement prometteuses en termes de viabilité économique de la technologie PEMFC. Elles donnent lieu à un nouveau projet ANR (FACTEUR 10) porté par le CEA Grenoble.



**Figure 8-22.** Images obtenues par microscope électronique à balayage comportant un canon à effet de champ (FEG-SEM) de nanoparticules de platine déposées par DLI-MOCVD sur le côté microporeux d'une couche de diffusion des gaz. Tension 5 kV, détecteur In-Lens. Figure issue de la référence [11]. La nature chimique du précurseur organométallique est indiquée par le terme entre parenthèses : cod = diméthyl 1,5-cyclooctadiène Pt(+II) ou X = composé breveté. Le chargement métallique en  $\mu\text{g cm}^{-2}$  géométrique d'électrode est indiqué en indice.

#### 8.4.2. Amélioration du transport de matière au sein de la couche catalytique

Dans cette partie de ma recherche, je collabore avec Nathalie Job (Université de Liège) qui s'occupe de l'élaboration de catalyseurs supportés sur xérogels, Sandrine Berthon-Fabry, Patrick Achard et Arnaud Rigacci du Centre Energie et Procédés de l'école des Mines ParisTech (Sophia-Antipolis, France) pour la synthèse d'électrocatalyseurs supportés sur aérogels et Marian Chatenet (MCF Grenoble-INP) pour la partie caractérisation physique/électrochimique. Nous avons disposé d'un financement ANR dans le cadre du projet CARBOCELL sur lequel a travaillé Joanna Rooke (co-encadrement 50 %, post-doctorante, mars 2008 - mars 2009) et qui a donné lieu aux publications [206, 208-212].

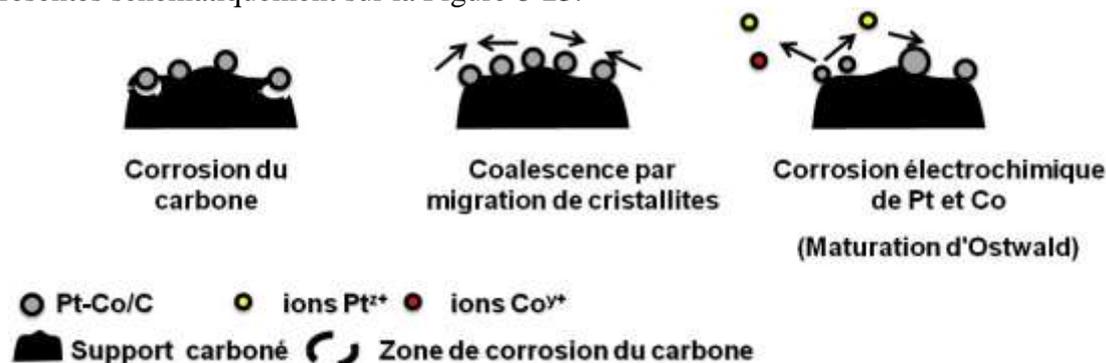
Les électrocatalyseurs classiques de PEMFC sont supportés sur des noirs de carbone de grande surface spécifique pour lesquels il n'est pas possible de découpler la surface spécifique de la structure poreuse. En ce sens, ces matériaux ne permettent pas d'optimiser à la fois  $u_{Pt}$  et  $\varepsilon_{Pt}$ . La collaboration avec l'Ecole des Mines ParisTech et l'Université de Liège nous a permis de mettre en œuvre des substrats carbonés de structure/texture adaptables, issus de la pyrolyse d'aérogels ou de xérogels organiques. Le volume poreux, le diamètre et la distribution en taille de pores des aérogels/xérogels de carbone dépendent de leurs paramètres de synthèse et sont facilement ajustables aux valeurs désirées. Le rôle du LEPMI dans le projet CARBOCELL a été de déposer sur leur surface des nanoparticules de Pt de taille, forme et d'activité électrocatalytique intrinsèque invariantes, quelle que soit la morphologie du support [208, 210]. Ce projet a mis en évidence que la taille moyenne des pores du support carboné influence à la fois l'insertion de l'ionomère et le transport de matière (de  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) au sein de la couche catalytique [208-210] et qu'une porosité de couche catalytique ouverte rend le transport de matière moins limitant. Il montre que l'on peut améliorer de façon considérable la performance des électrodes de pile sans augmenter le chargement en métal et ouvre la voie à des électrodes optimisées où le chargement en Pt peut être grandement réduit [206, 213].

## 8.5. Mécanismes de dégradation des couches catalytiques de PEMFC

Enfin, dans le cadre d'un partenariat avec Axane/Air Liquide, je m'intéresse aux mécanismes de dégradation des couches catalytiques de PEMFC en fonctionnement réel. Cette activité de recherche s'inscrit dans le cadre de programmes de recherche ANR et AII-Oseo. Activité collective, elle me vaut le plaisir de travailler en collaboration avec Marian Chatenet et d'encadrer Laetitia Dubau (50 %, post-doctorante, septembre 2008 à aujourd'hui) et Julien Durst (50 %, doctorant, octobre 2009 à aujourd'hui). Notre travail [36-38, 193, 213-226] a montré que l'électrode limitant la durée de vie des MEA est la cathode. En conséquence, dans ce qui suit, nous nous concentrerons sur les changements structuraux intervenant dans cette électrode et sur les changements de cinétiques de la réaction cathodique (ORR) qu'ils induisent. Les mécanismes de vieillissement étant similaires d'un point de vue morphologique sur des électrocatalyseurs Pt/C ou Pt<sub>3</sub>Co/C, nous traiterons uniquement le cas des électrocatalyseurs Pt<sub>3</sub>Co/C qui permettent d'augmenter l'activité spécifique pour l'ORR d'un facteur 2 à 4 par rapport à Pt/C [3, 13, 227-235].

### 8.5.1. Rappels bibliographiques

Les trois mécanismes régissant le vieillissement des couches catalytiques de PEMFC sont représentés schématiquement sur la Figure 8-23.

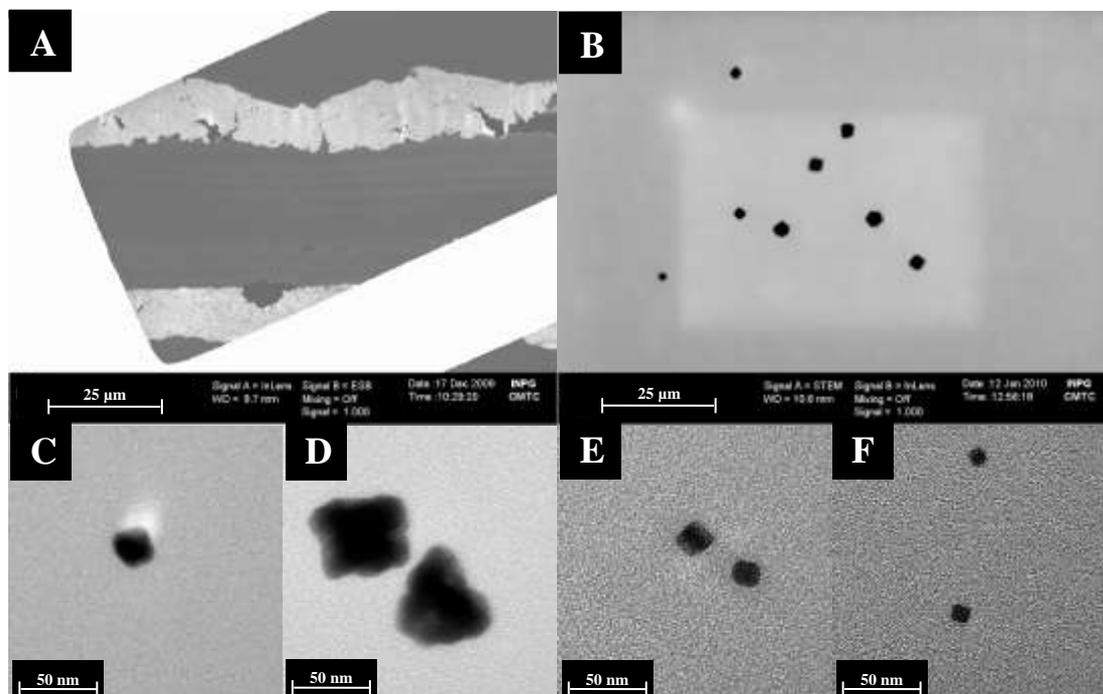


**Figure 8-23.** Représentation schématique des trois mécanismes régissant le vieillissement des couches catalytiques de PEMFC. Librement adapté à partir de Shao-Horn *et coll.*[24].

Le support carboné est fortement oxydé lors de certains modes de sollicitation du stack, comme les périodes d'arrêt/démarrage (« carbon corrosion ») [236-240]. De façon similaire à ce qui a été observé en catalyse hétérogène, les cristallites ne sont pas immobiles à la surface du support carboné mais coalescent après diffusion superficielle (« crystallite migration »), ce phénomène étant bien entendu accéléré par la corrosion du support carboné. Enfin, les nanoparticules à base de Pt subissent une corrosion électrochimique (formation d'ions à partir des métaux la constituant) combiné à un vieillissement de type maturation d'Ostwald (en anglais «Ostwald ripening »). Les ions Pt<sup>z+</sup> ( $z = 2, 4$ ) (et Co<sup>2+</sup> dans le cas d'alliages Pt-Co/C) produits par corrosion des nanoparticules sont redistribués dans le MEA par deux phénomènes : la migration (gradient de potentiel électrique) et la diffusion (gradient de potentiel chimique). Lorsque la pile débite, la migration maintient théoriquement ces ions dans la couche catalytique cathodique, ce qui entraîne un empoisonnement des terminaisons sulfonées du ionomère (conducteur ionique) et une forte décroissance de sa conductivité protonique/l'activité électrocatalytique pour l'ORR de Pt-Co/C en contact avec cet ionomère

[225, 241-243]. Ils peuvent également diffuser dans la PEM et dans la GDL lors d'une interruption du fonctionnement de la pile (pour maintenance par exemple).

A titre d'exemple, la Figure 8-24 présente des photos FEG-SEM et TEM d'un MEA ayant fonctionné pendant  $t = 1124$  h à une densité de courant  $j = 0,60$  A cm<sup>-2</sup> avec un électrocatalyseur Pt<sub>3</sub>Co/C à la cathode. On distingue dans la PEM des particules métalliques de taille et de forme clairement distinctes de celles présentes dans les couches catalytiques à l'état natif (forme hémisphérique, 4-5 nm). Ces particules sont formées par réduction chimique (H<sub>2</sub>) des ions métalliques diffusant dans la PEM (les membranes Nafion<sup>®</sup> utilisées sont perméables au dihydrogène et au dioxygène, ce qui induit le passage de H<sub>2</sub> vers la cathode et O<sub>2</sub> vers l'anode, phénomène dit de «cross-over»). Des analyses X-EDS [226] ont montré qu'elles sont constituées de Pt pur, ce qui confirme que les deux métaux (Pt et Co) peuvent être oxydés à la cathode d'une PEMFC mais, qu'en raison de leur potentiel standard élevé, seuls les ions platiniques sont réduits dans la PEM par le dihydrogène la traversant. En effet, les potentiels standards de Pt et Co sont respectivement  $E^{\circ}_{(Pt_2+/Pt)} = 1,188$  V vs NHE et  $E^{\circ}_{(Co_2+/Co)} = -0,277$  V vs NHE à  $T = 298$  K [136].



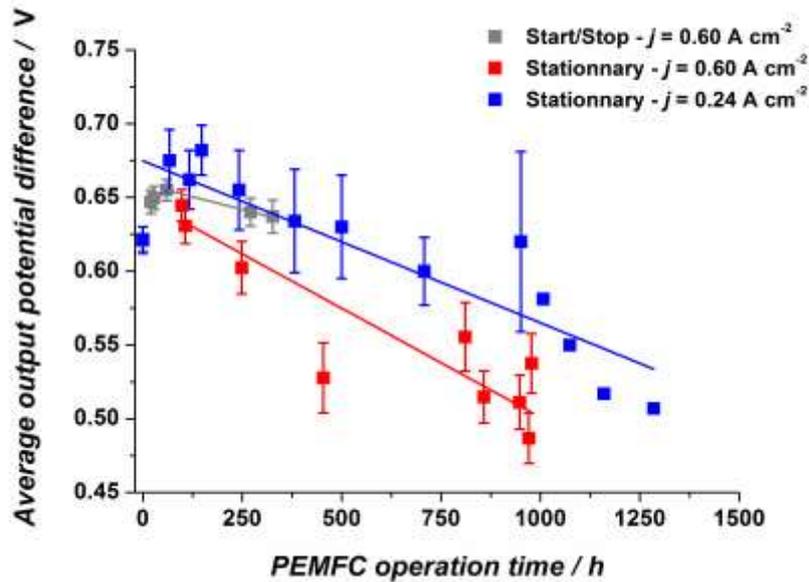
**Figure 8-24.** Images FEG-SEM de tranches minces de MEA découpées par ultramicrotomie après  $t = 1124$  h de fonctionnement à  $j = 0,6$  A cm<sup>-2</sup> (A), exemple de particules de Pt présentes dans la PEM (B), à différentes distance de l'interface cathode | PEM : 2,5 µm (C), 5 µm (D), 7,5 µm (E) 12,5 µm (F). Figure issue de la référence [36].

### 8.5.2. Performance d'électrodes à base de Pt<sub>3</sub>Co/C en stack 16-cellules

Depuis plusieurs années, les alliages bimétalliques, tels que Pt<sub>3</sub>Co/C, ont supplanté Pt/C en raison de leur meilleure activité électrocatalytique pour l'ORR [3, 227, 229, 233, 244-247]. Toutefois, on connaît peu de choses sur leur stabilité après plusieurs milliers d'heures dans un environnement PEMFC. Dans ce qui suit, nous présentons l'influence du mode de fonctionnement (intermittent ou stationnaire) et des conditions opératoires sur le vieillissement des électrocatalyseurs bimétalliques Pt<sub>3</sub>Co/C dans une cathode de PEMFC

La Figure 8-25 représente la tension de cellule moyenne ( $\Delta E_{\text{cell}}$  estimée sur 6 cellules) pour trois modules PEMFC opérés dans les conditions suivantes :

- Fonctionnement intermittent (1 h à  $I = 50 \text{ A} \sim j = 0,60 \text{ A cm}^{-2}$ /1 h d'arrêt)
- Fonctionnement stationnaire à  $I = 50 \text{ A} \sim j = 0,60 \text{ A cm}^{-2}$
- Fonctionnement stationnaire à  $I = 20 \text{ A} \sim j = 0,24 \text{ A cm}^{-2}$



**Figure 8-25.** Evolution de la tension de cellule moyenne estimée sur 6 cellules au cours du fonctionnement en PEMFC sous  $\text{H}_2/\text{Air}$ . Les barres d'erreur représentent la déviation standard. Pour le test effectué à  $I = 20 \text{ A}$  ( $j = 0.24 \text{ A cm}^{-2}$ ), nous ne disposons que de la tension de la cellule analysée après  $t > 1007 \text{ h}$ . Figure issue de la référence [37].

Les stacks (ou « empilement ») de 16 cellules sont composés de MEA utilisant Pt/C à l'anode et  $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$  à la cathode. Les cathodes sont alimentées avec de l'air humidifié (65 % RH, 1,1 bar abs., stœchiométrie de 2,5) et les anodes avec du dihydrogène pur (0 % RH, 1.3 bar abs., mode bouché équivalant à une stœchiométrie de 1 environ). La température de travail a été fixée à  $T = 343 \text{ K}$  en moyenne, toutes autres conditions expérimentales étant constantes.

Nous avons vu que la tension de cellule moyenne  $\Delta E_{\text{cell}}$  s'écarte de la tension réversible à cause des surtensions d'activations électrochimiques et de pertes de tensions ohmiques dues à la résistance de la PEM, des CL, des GDL, des plaques bipolaires et des résistances de contact entre ces composants [13]. Les cinétiques d'électrooxydation de l'hydrogène et son transport étant rapides, la surtension anodique est négligeable et l'Equation 8-25 devient :

$$\Delta E_{\text{cell}} = \Delta V_{\text{rev}} - |\eta_{\text{cathode}}| - \Delta E_{\text{ohmiques}} \quad (\text{Equation 8-29})$$

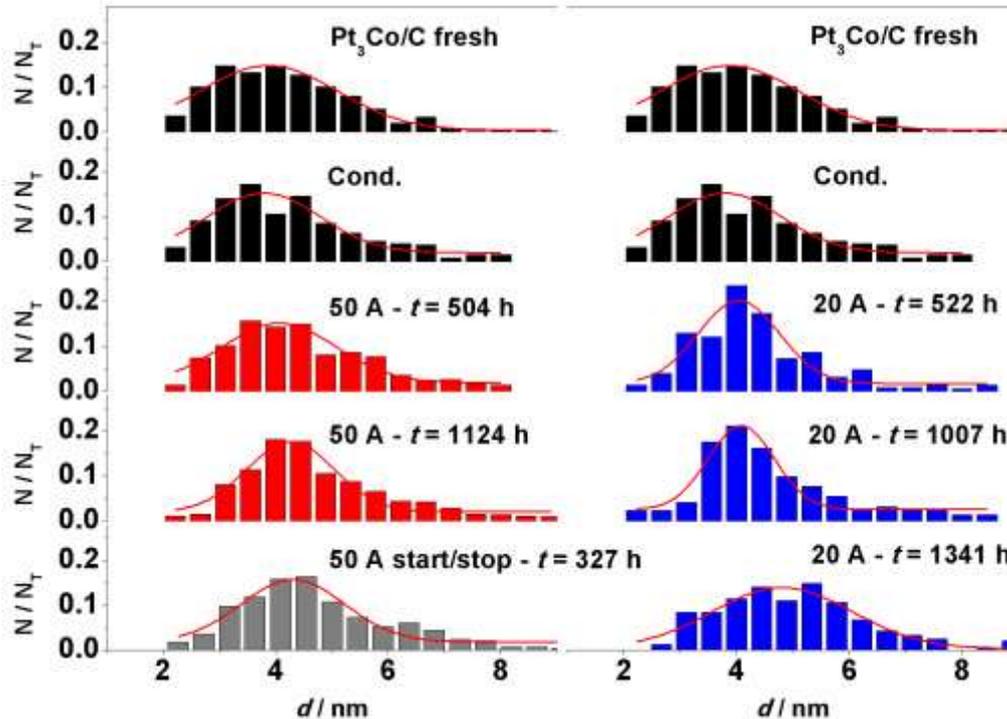
Si  $\Delta E_{\text{ohmiques}}$  augmente au cours du temps, le potentiel de la cathode n'en sera que plus élevé : nous estimons donc que les variations de la tension de cellule durant son fonctionnement reflètent celles de la cathode et suivent l'ordre :

$$E_{\text{cathode}, 20 \text{ A-stat}} > E_{\text{cathode}, 50 \text{ A-start/stop}} > E_{\text{cathode}, 50 \text{ A-stat}} \quad (\text{Equation 8-30})$$

Comme nous le verrons par la suite, cette hypothèse est cruciale pour comprendre les changements de composition chimique des nanoparticules  $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$  au cours du temps.

### 8.5.3. Taille/forme des nanoparticules Pt<sub>3</sub>Co/C après fonctionnement en PEMFC

Sur la Figure 8-26, nous représentons les distributions de taille des nanoparticules isolées (*i.e.* non-agglomérées) restant dans la couche catalytique cathodique après différentes durées de fonctionnement dans les conditions précédemment citées [36, 37, 221, 222].



**Figure 8-26.** Distributions de taille des nanoparticules isolées (*i.e.* non agglomérées) présentes dans la couche catalytique cathodique après différentes durées de fonctionnement à  $I = 20$  ou  $50$  A ou dans des conditions intermittentes (1 h à  $I = 50$  A/1 h d'arrêt). Figure issue de la référence [37].

En premier lieu, nous notons que les changements morphologiques sont accélérés lors d'un fonctionnement intermittent par rapport à un fonctionnement stationnaire. En second lieu, les histogrammes mettent en évidence une décroissance de la fraction de petites particules, une augmentation de leur taille moyenne et une queue de distribution en taille aux grands diamètres. Combinée avec une décroissance marquée de la densité de particule par  $\text{cm}^2$  géométrique du support carboné (Tableau 2), ces résultats nous confirment que la maturation d'Ostwald gouverne le vieillissement de la couche catalytique cathodique. Dans ce processus (*cf.* Sections 9.1.1.3. et 9.5.1.), la différence de potentiel chimique existant entre des cristallites de taille comprise entre 2 et 5 nm provoque une solubilité plus importante des petites cristallites (corrosion électrochimique) et le redépôt électrochimique d'une partie de ces ions sur des cristallites de taille plus importante. La vitesse de ce processus est rapide dans les premières heures de fonctionnement puis tend à ralentir au cours du temps. A la différence du processus classique de maturation d'Ostwald où des molécules/atomes diffusent sur le support, le transport des ions métalliques dans le MEA s'effectue dans toutes les directions de l'espace par diffusion dans l'ionomère et l'eau produite à la cathode. On parle alors de maturation d'Ostwald en 3D (« 3D electrochemical Ostwald ripening » en anglais).

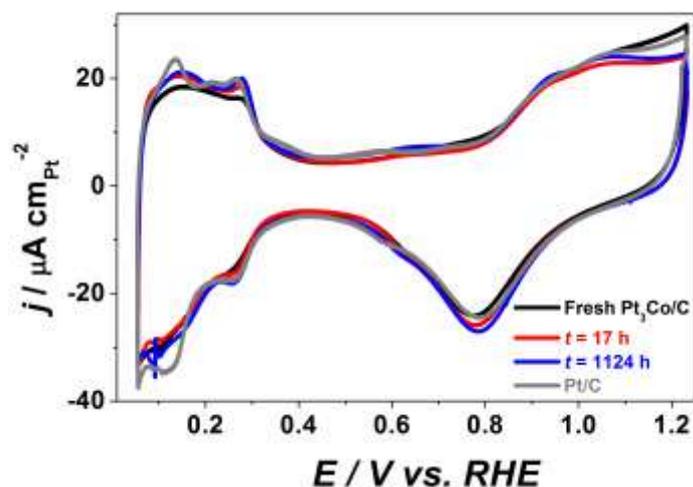
**Tableau 2.** Quelques caractéristiques physico-chimiques des électrocatalyseurs utilisés : taille moyenne pondérée par le nombre, par la surface ou par le volume, densité de particules isolées ou agglomérées.

	<i>Stationnaire</i> $j = 0,60 \text{ A cm}^{-2}$				<i>Start/stop</i> $j = 0,60 \text{ A cm}^{-2}$	<i>Stationnaire</i> $j = 0,24 \text{ A cm}^{-2}$			<i>Pt/C</i>
Durée de fonctionnement / h	0	17	504	1124	327	522	1007	1341	0
$\bar{d}_N$ / nm	4,2	4,3	4,5	4,7	4,7	4,4	4,6	5,0	4,6
$\bar{d}_S$ / nm	4,8	5,1	5,2	5,5	5,5	5,0	5,3	5,7	6,5
$\bar{d}_V$ / nm	5,3	5,5	5,5	5,9	5,9	5,4	5,8	6,0	7,2
Densité de particules isolées / $\mu\text{m}^{-2}$ carbone	14350	17110	13140	8960	10130	7840	6210	3990	6050
Densité de particules agglomérées / $\mu\text{m}^{-2}$ carbone	650	1880	2320	1520	2110	4320	3770	3730	2060
Densité totale de particules / $\mu\text{m}^{-2}$ carbone	15000	18990	15460	10480	12240	12160	9980	7720	8110

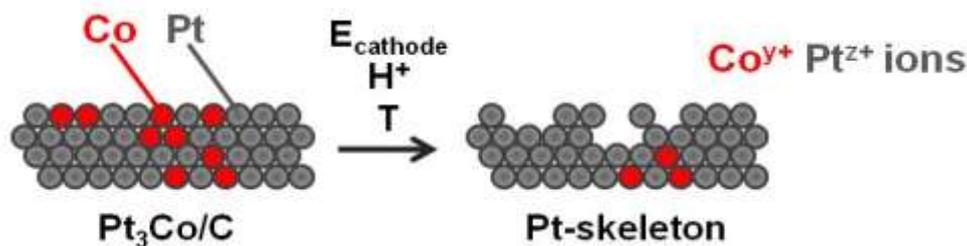
#### 8.5.4. Caractérisation électrochimique des nanoparticules Pt<sub>3</sub>Co/C après fonctionnement en PEMFC

La Figure 8-27 présente les voltampérogrammes du catalyseur cathodique après différentes durées de fonctionnement à  $I = 50 \text{ A} \sim j = 0,60 \text{ A cm}^{-2}$  et celui d'un matériau Pt/C servant de référence (fourni par E-TeK). Le matériau de référence Pt/C possède une distribution bimodale et un taux de chargement en Pt comparable à celui du matériau Pt<sub>3</sub>Co/C natif (40 contre 37,7 % massique pour ce dernier). Nous remarquons que les pics d'adsorption/désorption de l'hydrogène ( $H_{\text{upd}} - 0,05 < E < 0,40 \text{ V vs RHE}$ ) sont faiblement marqués sur le matériau Pt<sub>3</sub>Co/C natif, ce qui est en accord avec les observations obtenues sur des matériaux massifs ou des nanoparticules commerciales [231, 233]. La densité de charge associée à l'adsorption/désorption de  $H_{\text{upd}}$  est fortement réduite sur la surface Pt<sub>3</sub>Co/C native par rapport au matériau de référence Pt/C. Ces caractéristiques nous indiquent (i) que la présence de Co dans la région d'extrême-surface affaiblit l'énergie de chimisorption de  $H_{\text{upd}}$  par rapport à Pt pur (diminution du taux de recouvrement en  $H_{\text{upd}}$  par effet ligand) et/ou (ii) que la probabilité de trouver la géométrie ou les sites appropriés pour adsorber  $H_{\text{upd}}$  est plus élevée sur la surface monométallique (effet d'ensemble) [221]. Nous concluons que la zone de potentiel  $0,05 < E < 0,40 \text{ V vs RHE}$  constitue une empreinte très sensible à la présence/absence de Co dans la région d'extrême-surface.

Lorsque la durée de fonctionnement en PEMFC augmente, les pics  $H_{\text{upd}}$  obtenus en voltampérométrie cyclique deviennent plus prononcés sur les catalyseurs Pt-Co/C. Ceci est caractéristique de la formation d'une structure de type « Pt-skeleton » dans laquelle la corrosion des atomes de Co (les atomes de Co sont instables thermodynamiquement, voir section 8.5.1) laisse à la surface du matériau natif une monocouche d'atomes de Pt couvrant les atomes de cœur [230]. Nous illustrons le principe de formation de ces structures sur la Figure 8-28.



**Figure 8-27.** Voltampérommes de base enregistrés sur des surfaces Pt-Co/C natives ou âgées et sur le matériau de référence Pt/C. Electrolyte: 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ;  $\nu = 0,020 \text{ V s}^{-1}$ ;  $T = (298 \pm 1) \text{ K}$ , pas de rotation de l'électrode. Les courants ont été normalisés par rapport à l'aire réelle du catalyseur estimée par CO stripping. Chaque voltampéromme est la moyenne de trois mesures. Figure issue de la référence [36].

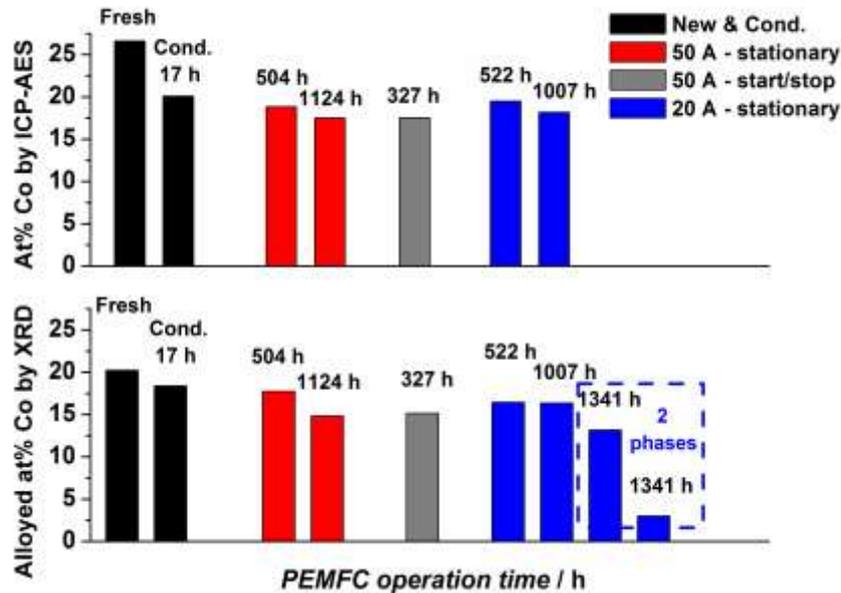


**Figure 8-28.** Schéma illustrant la formation d'une surface dite «Pt-skeleton» après mise en contact du matériau natif avec l'environnement oxydant d'une PEMFC.

### 8.5.5. Variations de la composition chimique des nanoparticules Pt<sub>3</sub>Co/C après fonctionnement en PEMFC

La Figure 8-29 présente la fraction atomique en Co présente dans la couche catalytique (spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif, ICP-AES) ou alliée au Pt (XRD, en assumant que la loi de Vegard s'applique aux solutions solides Pt:Co). Quelles que soient les conditions opératoires, nous notons une sévère déplétion en Co qui nous montre que les atomes de Co présents à la surface du matériau mais aussi ceux contenus dans le volume des électrocatalyseurs sont corrodés au cours du fonctionnement en PEMFC. De façon intéressante, après  $t = 1341 \text{ h}$  à courant constant  $I = 20 \text{ A}$ , les pics de diffraction ne sont plus modélisables avec une stœchiométrie unique mais avec des stœchiométries Pt:Co multiples où la fraction atomique en Co varie de 13 at. % à moins de 3 at. %. Ces conclusions sont en désaccord avec celles formulées par les pionniers de l'utilisation des surfaces Pt<sub>3</sub>M, comme Stamenkovic *et coll.* [248] ou Antolini *et coll.* [249], qui affirment que ces surfaces sont stables dans une PEMFC. Les auteurs évoquent le rôle de la monocouche d'atomes de Pt couvrant la surface et jouant le rôle d'un «revêtement» protecteur pour les atomes de Co contenus dans le cœur du matériau (structure « Pt-skeleton»). Toutefois, il est important de

remarquer que ces auteurs ont utilisé des matériaux massifs pour lesquels une modification de la composition chimique est difficile à apprécier par des méthodes d'analyse physico-chimiques. *A contrario*, sur des matériaux nanostructurés, en raison du nombre restreint d'atomes, une variation même restreinte de la composition chimique est facilement détectable.



**Figure 8-29.** Changement de la composition chimique de l'électrocatalyseur cathodique au cours de son fonctionnement dans un stack PEMFC constitué de 16 cellules. Estimation par (A) ICP-AES qui fournit une information sur la fraction totale de Co présent dans la couche catalytique et (B) XRD en assumant que la loi de Vegard s'applique aux solutions solides Pt:Co. Figure issue de la référence [37].

Sur des bases thermodynamiques, la diffusion des atomes de Co présents dans le volume vers la surface de l'électrocatalyseur est favorable. En effet, les atomes de Co possèdent une forte affinité avec les atomes d'oxygène [36, 226] qui s'adsorbent à la surface de l'électrocatalyseur au cours de la réaction d'électroréduction du dioxygène. L'enthalpie standard de formation des oxydes de cobalt  $\text{CoO}_{(s)}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$  vaut respectivement  $-254 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $-948 \text{ kJ mol}^{-1}$  à  $T = 298 \text{ K}$ , c'est à dire qu'elle est bien plus importante que l'enthalpie de formation des oxydes sur Pt (proche de 0 puisque Pt est un élément « noble », c'est-à-dire faiblement oxydable) ou l'enthalpie de formation d'un alliage  $\text{Pt}_3\text{Co}$  désordonné ( $-10 \text{ kJ mol}^{-1}$  à  $T = 914 \text{ K}$  [250]). Cet état de fait a été confirmé par les calculs *ab-initio* de Mavrikakis *et coll.*[83] sur des matériaux  $\text{Pt}_3\text{M}$  massifs. En utilisant des simulations de type Monte Carlo, les auteurs ont montré que les atomes d'oxygène s'adsorbent *ca.* 0,8 eV plus fortement sur les atomes de Co situés à la surface d'une surface  $\text{Pt}_3\text{Co}(111)$  que sur une structure de type « Pt-skeleton » ou « Pt-skin » (une monocouche d'atomes de Pt recouvrant un cœur  $\text{Pt}_3\text{Co}$ , dont la formation est causée par le chauffage de l'alliage initial à  $T > 1000 \text{ K}$  et la ségrégation de surface des atomes de Pt résultante). Cette différence d'énergie d'adsorption est un moteur pour la ségrégation des atomes de Co du cœur vers la surface ( $\sim 0,5 \text{ eV}$ ), ce qui nous indique que les structures « Pt-skeleton » et « Pt-skin » sont « hors-équilibre ». Récemment, Ma *et coll.* ont confirmé par DFT l'effet hautement déstabilisant de l'adsorption d'oxygène sur ces surfaces enrichies en Pt [251, 252]. Enfin, il convient de noter que la différence de potentiel chimique entre le cœur (riche en Co) et la surface (pauvre en atomes de Co) constitue un moteur supplémentaire pour la ségrégation des atomes de Co vers la surface.

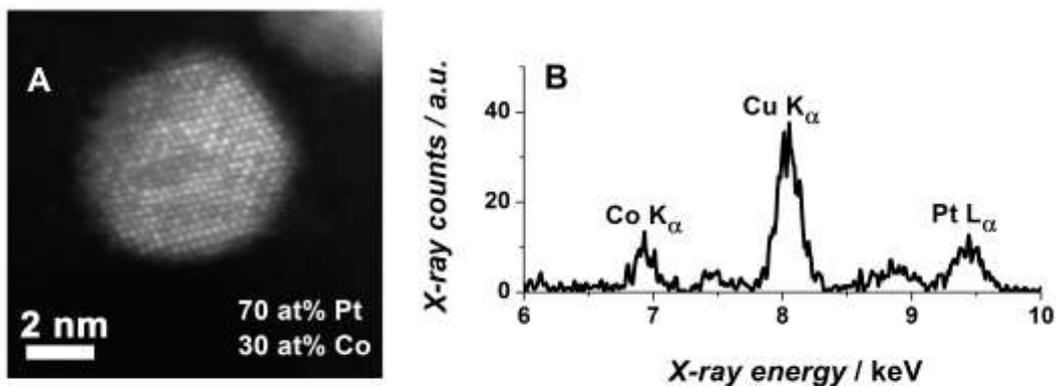
### 8.5.6. Vers un lien entre nanostructure et activité électrocatalytique pour l'électroréduction du dioxygène

Afin d'accéder aux changements structuraux et chimiques intervenant sur les nanoparticules de Pt<sub>3</sub>Co/C pendant le fonctionnement PEMFC, nous avons utilisé un microscope électronique (FEI Titan) en mode balayage en transmission avec un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (STEM-HAADF). Le STEM-HAADF est une technique puissante pour caractériser les nanoparticules bimétalliques car elle fournit des images comportant une information chimique, appelée image en « contraste de Z » (Z étant le numéro atomique de l'élément). Dans ce mode d'imagerie, l'intensité de l'image (*I*) d'une colonne atomique est en première approximation, proportionnelle au produit du nombre (*N*) des atomes présents dans la colonne atomique et au carré du numéro atomique *Z* moyen des atomes la constituant :

$$I_{\text{HAADF}} = k N Z^{\alpha} \quad (\text{Equation 8-31})$$

Où *k* est une constante et  $\alpha \sim 2$ .

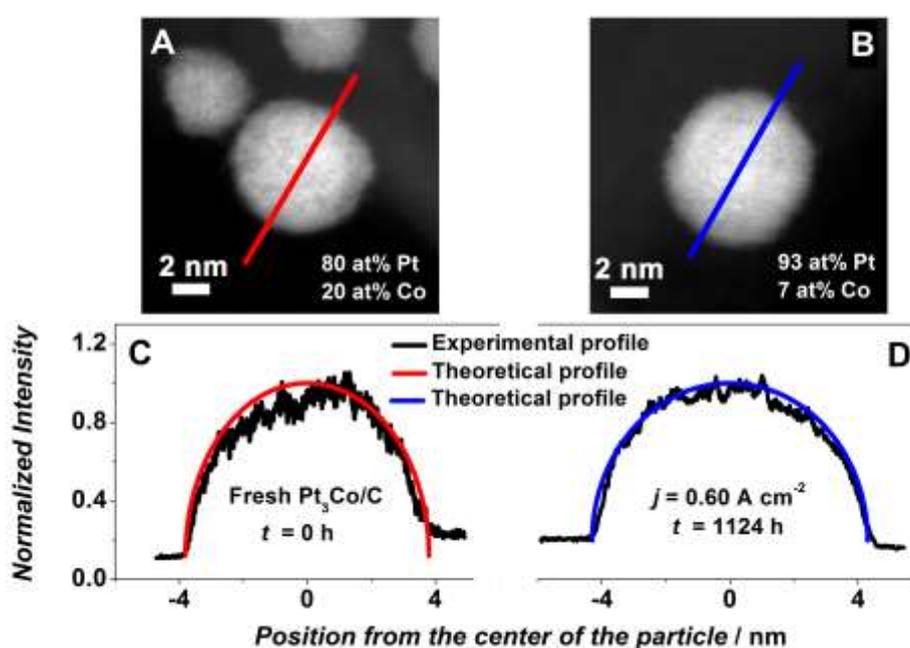
Une tension d'accélération des électrons de 200 kV a été choisie afin de minimiser les interactions faisceau électronique – nanoparticule (à 300 kV, nous avons observé que les atomes Co s'évaporent sous le faisceau d'électrons). La Figure 8-30A présente une image HAADF, corrigée des aberrations géométriques, du catalyseur Pt<sub>3</sub>Co/C natif. Les variations d'intensité observées dans les colonnes atomiques voisines indiquent une variation de la composition chimique de l'électrocatalyseur Pt<sub>3</sub>Co/C natif, les colonnes « brillantes » contenant plus d'atomes de Pt ( $Z_{\text{Pt}} > Z_{\text{Co}}$ ). Le spectre X-EDS (Figure 8-30 B) enregistré sur cette nanoparticule indique une composition de 30 at. % en Co.



**Figure 8-30.** (A) Image HAADF-STEM corrigée des aberrations géométriques d'une nanoparticule Pt<sub>3</sub>Co/C et (B) spectre X-EDS enregistré sur la nanoparticule présentée en A. Les fractions atomiques en Pt et Co mesurées par X-EDS sur cette nanoparticule sont indiquées en bas, à droite de l'image. Le signal du Cu provient de la grille en cuivre sur laquelle est déposé le catalyseur pour l'acquisition des images TEM et des spectres X-EDS. Figure issue de la référence [37].

La Figure 8-31A montre une autre image de l'électrocatalyseur Pt<sub>3</sub>Co/C à l'état natif. En dessous de cette image, nous comparons la variation expérimentale de l'intensité HAADF enregistrée sur un diamètre et le profil théorique (particule (hémi)sphérique de composition chimique homogène). La variation théorique de l'intensité HAADF résulte d'une variation de

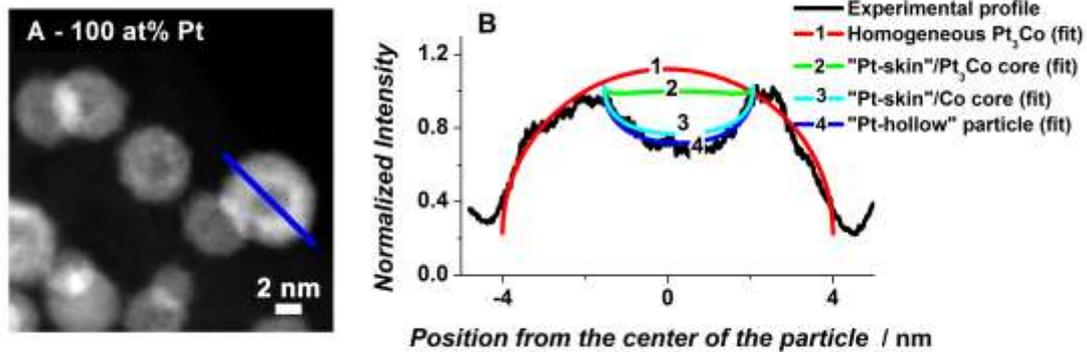
l'épaisseur de la nanoparticule le long de son diamètre et non d'une variation de composition chimique. Un accord entre les profils théorique et expérimental indique que les atomes Pt et Co sont distribués de façon homogène dans la nanoparticule. À l'inverse, des variations autour du profil théorique révèlent une hétérogénéité de distribution chimique des atomes dans la nanoparticule. La Figure 8-31B présente une image représentative de l'électrocatalyseur Pt<sub>3</sub>Co/C après  $t = 1124$  h de fonctionnement à courant constant  $I = 50$  A ( $j = 0,60$  A cm<sup>-2</sup>). L'analyse X-EDS effectuée sur cette nanoparticule indique une composition en Co de 7,0 at. % (*i.e.* proche de la moyenne mesurée sur 10 particules individuelles : 10,0 at. %). Les variations de l'intensité HAADF théorique et expérimentale sont présentées sur la Figure 8-31D. Fait intéressant, malgré la forte déplétion en Co engendrée par le fonctionnement en PEMFC, l'accord entre les profils théorique et expérimental demeure suggérant que les atomes de Co et de Pt sont distribués de façon homogène dans le matériau, même après fonctionnement (les atomes de Co ont donc été corrodés dans l'ensemble de la nanoparticule et pas seulement en surface).



**Figure 8-31.** Images HAADF-STEM de nanoparticules Pt<sub>3</sub>Co/C (A) avant et (B) après fonctionnement à  $I = 50$  A ( $j = 0,60$  A cm<sup>-2</sup>) durant  $t = 1124$  h. Les fractions atomiques en Pt et Co mesurées par X-EDS sur les nanoparticules individuelles sont précisées en bas, à droite des images. (C, D) Intensités HAADF normalisées enregistrées sur les particules (A) et (B). Les courbes noires et colorées représentent respectivement les profils expérimentaux/théoriques sur la base d'une forme (hémi)sphérique. L'intensité des images HAADF-STEM a été mesurée avec Digital Micrograph. Figure issue de la référence [37].

La Figure 8-32 montre le même type d'analyse pour un électrocatalyseur vieilli dans des conditions intermittentes ( $t = 327$  heures à  $j = 0,60$  A cm<sup>-2</sup> /  $t = 327$  heures dans des conditions d'arrêt). Deux types de particules coexistent: (i) des particules possédant une coquille brillante recouvrant un cœur plus sombre, généralement avec une grande différence d'intensité entre le cœur et la coquille et (ii) des particules possédant une structure similaire à celle observée précédemment ( $j = 0,6$  A cm<sup>-2</sup>, voir ci-dessus). Afin d'obtenir plus d'informations sur la structure chimique du premier type de particules, nous avons comparé les variations de l'intensité HAADF mesurée avec différents profils théoriques : une particule Pt<sub>3</sub>Co homogène

en composition, une monocouche d'atomes de Pt recouvrant un cœur Pt<sub>3</sub>Co (structure « Pt-skin » ou « Pt-skeleton ») et une nanoparticule « creuse » *i.e.* une coquille de Pt recouvrant du vide. La Figure 8-32 montre que la meilleure modélisation est obtenue en considérant une nanoparticule de ~ 8 nm contenant une cavité centrale de diamètre ~3,7 nm (ligne bleue sur la Figure 8-32A). Le profil d'intensité HAADF théorique d'une nanoparticule contenant un cœur de Co pur est également en accord avec le profil expérimental. Toutefois, au vu de la composition mesurée par X-EDS (100 at. % Pt), cette hypothèse peut être écartée.

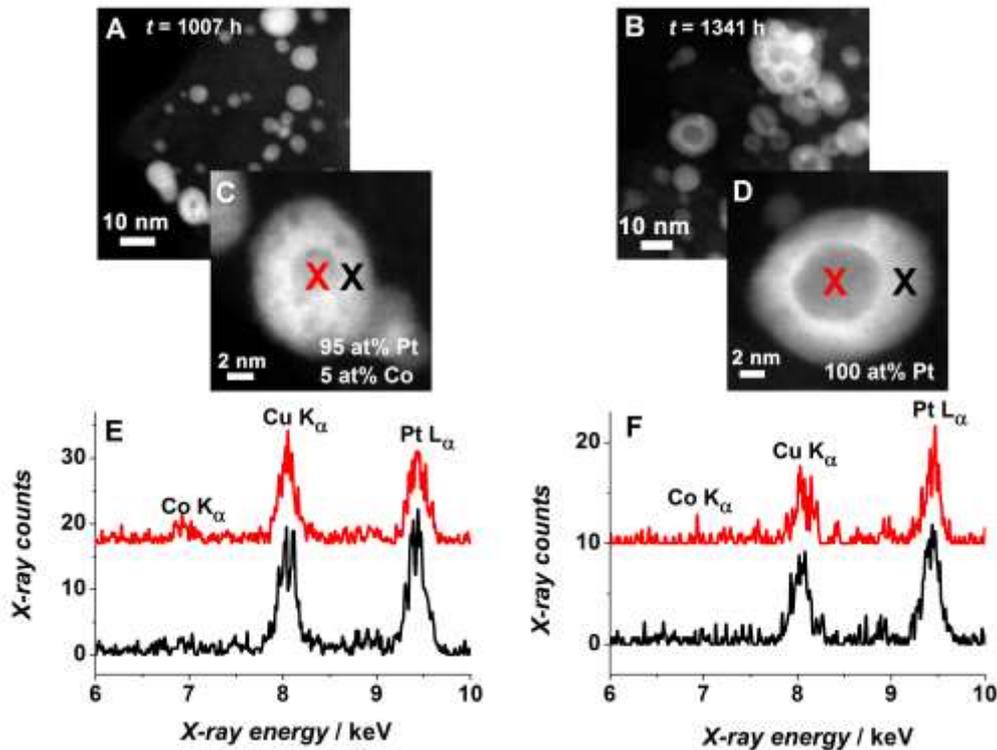


**Figure 8-32.** (A) Image HAADF-STEM d'une particule Pt<sub>3</sub>Co/C vieillie  $t = 327$  h dans des conditions intermittentes, (B) Tracé expérimental (points noirs) et modélisation de l'intensité HAADF enregistrée selon un diamètre de la particule (trait bleu). L'intensité des images HAADF-STEM a été mesurée avec Digital Micrograph. Figure issue de la référence [37].

Nous avons effectué le même type d'analyse sur le catalyseur ayant travaillé durant  $t = 1007$  h à courant constant  $I = 20$  A ( $j = 0,24$  A cm<sup>-2</sup>). Sur cet échantillon, la plupart des particules possèdent une fraction atomique en Co comprise entre 0 et 10 at. % (analyses X-EDS) et un contraste uniforme en HAADF. Toutefois, de façon similaire à ce qui a été trouvé précédemment, nous avons observé de nombreuses nanoparticules présentant une structure cœur/coquille. Sur la base d'analyses STEM-XEDS effectuées lors d'un balayage du faisceau d'électrons « en ligne » sur les nanoparticules, leur cœur est constitué de Pt à 95 at. % (Figure 8-33C). Les Figure 8-33B et D présentent des images HAADF du catalyseur cathodique après  $t = 1341$  h de fonctionnement à  $I = 20$  A. Il est évident que la fraction de particule « creuses » augmente au cours du temps de fonctionnement et que le matériau d'électrode ne contient quasiment plus d'atomes de Co (dans la limite de l'erreur expérimentale, Figure 8-33D).

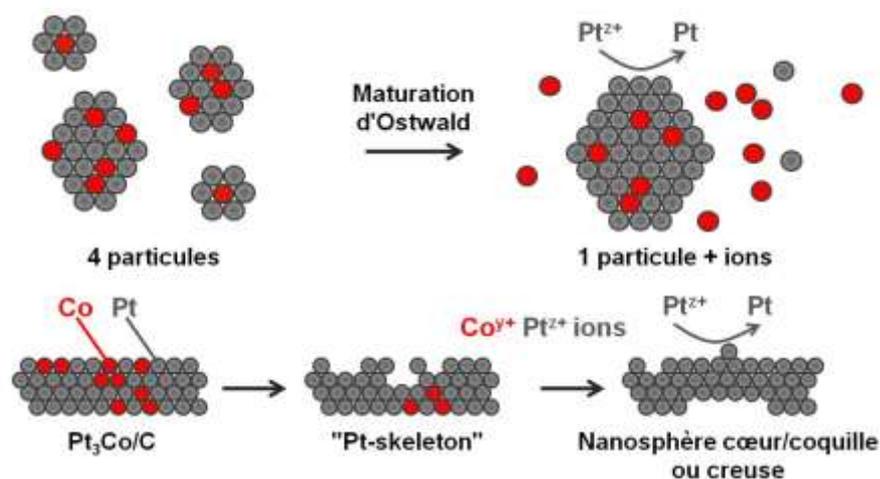
Il est intéressant de constater qu'en dépit de leur exposition à un environnement comparable, les nanoparticules Pt-Co/C possèdent des structures différentes après avoir fonctionné à  $I = 50$  ou  $20$  A ou en conditions intermittentes (fonctionnement/arrêt). Ces différences peuvent s'expliquer en considérant la valeur du potentiel de la cathode par rapport au potentiel auquel sont dissociées les molécules d'eau sur Pt. En effet, lors d'un fonctionnement à courant constant  $I = 20$  A, les nanoparticules Pt-Co/C travaillent à un potentiel où les molécules d'eau sont dissociées, ce qui implique que leur surface est recouverte d'oxy(hydroxy)des (sur la base de données expérimentales et théoriques, le potentiel standard de formation des oxydes de surface est de ~ 0,62 V vs RHE sur une surface de Pt polycristallin [161] et ~ 0,68 V vs RHE sur des nanoparticules de Pt, quelle que soit leur taille [4, 150]). Inversement, lors d'un fonctionnement à courant constant  $I = 50$  A, le potentiel de la cathode est inférieur au potentiel standard de formation des oxydes durant 75 % de la durée de fonctionnement de la pile (voir Figure 8-25). Finalement, en conditions intermittentes, le potentiel rencontré par le

matériau Pt-Co/C alterne entre une valeur élevée (potentiel à circuit ouvert lors des phases d'arrêt) et une valeur basse (fonctionnement).



**Figure 8-33.** (A, B) Images HAADF-STEM de nanoparticules Pt<sub>3</sub>Co/C vieilles à  $I = 20$  A ( $j = 0,24$  A cm<sup>-2</sup>) durant respectivement  $t = 1007$  ou  $1341$  h. (C, D) zoom sur une nanoparticule individuelle. Les fractions atomiques en Pt et Co mesurées sur les nanoparticules individuelles par X-EDS sont précisées en bas, à droite des images. (E, F) Spectres X-EDS enregistrés sur « une ligne » au centre et sur le bord des nanoparticules imagées en (C, D). Le signal du Cu enregistré correspond à la grille sur laquelle le catalyseur a été déposé pour les mesures TEM et X-EDS. Figure issue de la référence [37].

Ces résultats constituent une confirmation expérimentale des simulations DFT de Ma *et coll.* [251, 252] qui relie la vitesse de ségrégation de surface des atomes de Co à l'adsorption d'espèces oxygénées. Lorsque le potentiel de la cathode est inférieur au potentiel auquel se forment des oxydes de surface sur Pt (fonctionnement stationnaire à  $I = 50$  A), les vitesses de ségrégation et de corrosion des atomes de Co en surface sont comparables, ce qui permet de maintenir une répartition homogène de la composition chimique au sein des particules Pt-Co/C. Lorsque le potentiel de la cathode est supérieur au potentiel de formation des oxydes de surface sur Pt (fonctionnement à  $I = 20$  A), le taux de recouvrement élevé en espèces oxygénées à la surface du matériau favorise la diffusion des atomes de Co du cœur du matériau vers sa surface. Cette accélération de la vitesse de diffusion des atomes de Co est compensée par l'entrée de lacunes dans le matériau, ces dernières diffusant dans le sens inverse des atomes de Co, *i.e.* vers son cœur (effet Kirkendall) [37]. En conséquence, le matériau initial évolue vers des particules cœur/coquille possédant une coquille de Pt recouvrant un cœur appauvri en Co et, ultimement, des « nanosphères creuses » de Pt. Les principales conclusions de ce travail sont résumées graphiquement dans la Figure 8-34.

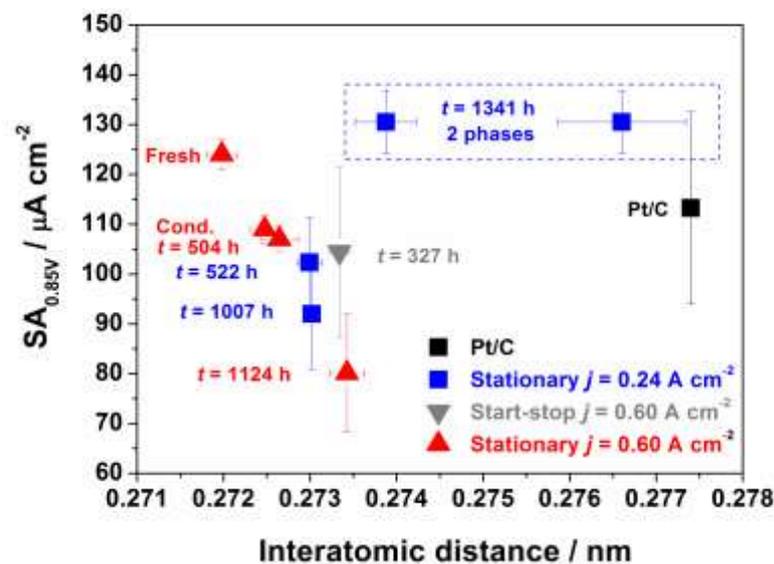


**Figure 8-34.** Schéma représentatif des mécanismes opérant sur une surface  $Pt_3Co$  à la cathode d'une PEMFC : maturation d'Ostwald, où les petites particules sont « consommées » par les plus grosses, ce qui concourt à un enrichissement en Pt de la surface. En même temps, suivant le potentiel de la cathode, la composition chimique reste homogène (densité de courant élevée, faible potentiel de cathode, vitesse de ségrégation des atomes de Co lente) ou bien la vitesse de ségrégation des atomes de Co vers la surface est rapide et provoque l'entrée de lacunes dans le matériau (faible densité de courant, potentiel de cathode supérieur au potentiel standard de formation des oxydes de surface).

Il est intéressant de mentionner quelques mots sur l'effet Kirkendall et sur la diffusion atomique à l'origine de la formation des « nanosphères creuses ». La diffusion atomique dans un matériau a suscité un intérêt énorme à cause de son importance en catalyse, en microélectronique et en métallurgie [253-256]. Dans les matériaux cristallins, comme dans un gaz ou dans un liquide, les mouvements atomiques sont aléatoires. Ils sont toutefois limités par la structure cristalline qui organise les atomes [255]. Jusqu'au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, la communauté scientifique pensait que ces mouvements interatomiques s'effectuaient selon un mécanisme d'échange (i) direct entre deux atomes voisins (« direct exchange » en anglais) ou (ii) circulaire (« ring mechanism » en anglais) [255-256]. Ces deux mécanismes impliquent que, dans un alliage binaire parfait de type AB, les atomes A et B possèdent la même mobilité atomique. Les découvertes de Kirkendall *et coll.* [257-259] ont bouleversé cette vision des choses : les auteurs ont déposé un film de 250 nm de cuivre sur deux faces opposées d'un barreau en laiton (alliage de cuivre-zinc). Aux interfaces entre la phase de laiton et celle de cuivre, les auteurs ont disposé des fils minces en molybdène (Mo). Après un traitement thermique sous vide, ils ont observé un rapprochement des fils de Mo, preuve expérimentale que les atomes de zinc diffusent plus rapidement vers l'extérieur que ne le font les atomes de cuivre vers l'intérieur [259]. La force motrice pour le processus de diffusion est le gradient de potentiel chimique existant entre les deux phases et la température active sa vitesse. Les expériences de Kirkendall *et coll.* ont apporté que la diffusion atomique procède par défauts ponctuels (lacunes ou interstitiels) et non par un mécanisme d'échange. Dans le cas qui nous intéresse, les deux forces motrices sont le gradient de potentiel chimique au sein d'une nanoparticule (surface pauvre en Co, cœur plus riche en Co) [37, 221, 226] et le taux de recouvrement élevé en espèces oxygénées [252, 260]. Puisque chaque atome de Co qui atteint la surface de la nanoparticule est corrodé en un ion  $Co^{2+}$ , ces deux forces persistent au cours du temps.

La Figure 8-35 montre une courbe de type « Volcano » entre l'activité spécifique pour l'ORR et la distance interatomique des électrocatalyseurs Pt-Co/C (déterminée à partir des

diffractogrammes X). Sur la partie descendante de la courbe (fonctionnement stationnaire à  $I = 50$  A), l'activité catalytique varie linéairement avec la distance interatomique ce qui est en accord avec les observations de Jalan et Taylor [245] et Stamenkovic *et coll.* [261]. Dans ces conditions de fonctionnement, les atomes Pt et Co sont répartis de façon homogène dans le matériau catalytique. La baisse continue de la fraction atomique en Co se produisant durant le fonctionnement PEMFC provoque l'expansion du paramètre de maille et diminue l'activité catalytique pour l'ORR. En revanche, lors d'un fonctionnement à  $I = 20$  A ou un fonctionnement de type intermittent, la tension de la cellule est supérieure au potentiel standard de formation des oxydes à la surface ou alterne entre une valeur basse et une valeur non définie durant l'arrêt de la pile (proche du potentiel à circuit ouvert). Dans ce cas, les images STEM-HAADF et les analyses X-EDS mettent en évidence la formation de particules cœur/coquille possédant une coquille de Pt recouvrant un cœur appauvri en Co et, ultimement, des « nanosphères creuses ». Ces matériaux possèdent une activité électrocatalytique accrue pour l'ORR, dont nous montrerons l'origine dans le cadre du projet ANR HOLLOW qui regroupe des spécialistes français des nanomatériaux, d'électrochimie interfaciale, de diffraction des rayons X et de microscopie électronique.



**Figure 8-35.** Activité spécifique de nanoparticules Pt-Co/C pour l'électroréduction du dioxygène mesurée à  $E = 0,85$  V vs RHE en fonction de la distance interatomique déterminée par des mesures XRD. Les activités spécifiques pour l'ORR ont été normalisées par rapport à l'aire réelle déterminée par CO stripping. Chaque point est la moyenne d'au moins trois mesures d'activité électrocatalytique. L'encadré bleu indique au lecteur l'émergence de deux phases sur les diffractogrammes X. Figure issue de la référence [37].

### 8.5.7. Hétérogénéités de vieillissement dans les couches catalytiques de piles à combustible

Dans une des premières études sur le vieillissement des PEMFC, Ferreira *et coll.* [194] mentionnent que les couches catalytiques cathodiques vieillissent de façon hétérogène dans le plan perpendiculaire à celui de l'électrode, ce que nous avons confirmé récemment [36, 220, 262]. Les auteurs notent que le pourcentage de particules sphériques (*i.e.* celles que nous dénommons « isolées » dans le cadre de ce travail) diminue considérablement au voisinage de

la PEM au profit d'agglomérats monocristallins de taille  $d > 10$  nm et de forme irrégulière. Ils montrent que différents mécanismes de perte de surface active électrochimiquement opèrent à l'interface cathode | PEM (perte par maturation d'Ostwald + diffusion des espèces  $Pt^{Z+}$  dans la PEM) et à l'interface cathode | GDL (perte de surface par maturation d'Ostwald). En effet, il est important de noter que les ions  $Pt^{Z+}$  produits par la maturation d'Ostwald à l'interface cathode | PEM sont consommés dans la PEM (réduction chimique par le  $H_2$  traversant la PEM, ce qui conduit à la formation de la bande de particules de Pt dans la membrane, voir Figure 8-24). A l'interface cathode | GDL, il est aussi intéressant de remarquer que la pression partielle en  $H_2O$  est plus importante, ce qui peut accélérer les phénomènes de diffusion des espèces  $Pt^{Z+}$  ou éventuellement conduire à leur lessivage (l'eau est évacuée par la GDL).

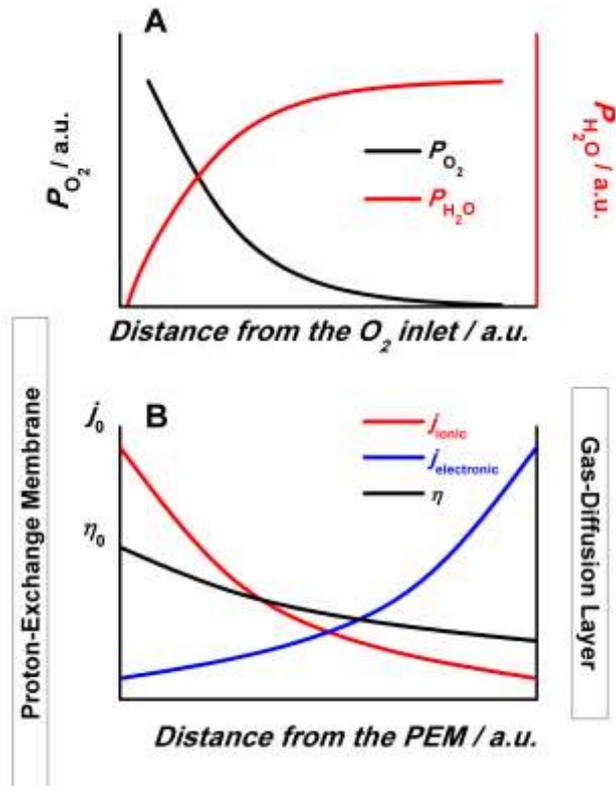
Dans tous les cas, nous remarquons que l'environnement chimique/électrochimique rencontré par l'électrocatalyseur est différent au voisinage de la GDL, au centre de la CL ou au voisinage de la PEM. Suivons maintenant l'approche récemment initiée par Kulikovsky [263] pour avoir une idée de la distribution du courant ionique et du courant électronique dans la CL cathodique. Nous assumons que la diffusion de  $O_2$  à travers la CL est suffisamment rapide pour alimenter en dioxygène tous les sites catalytiques. Cette hypothèse est valable si :

$$D_{O_2} > \frac{j_0 l_{CL}}{4FC_{O_2}} \quad (\text{Equation 8-32})$$

Où  $D_{O_2}$  est le coefficient de diffusion d' $O_2$  dans la CL,  $j_0$  est la densité de courant à l'interface CL | PEM,  $l_{CL}$  est l'épaisseur de la CL cathodique,  $F$  la constante de Faraday et  $C_{O_2}$  la concentration en  $O_2$  à l'interface CL | GDL. Pour  $C_{O_2} = 7 \cdot 10^{-6}$  mol  $cm^{-3}$  (concentration de  $O_2$  dans l'air),  $l_{CL} = 14$   $\mu m$  et  $j = 0,60$  A  $cm^{-2}$ ,  $D_{O_2} = 3 \cdot 10^{-4}$   $cm^2 s^{-1}$  soit une valeur 5 fois inférieure à celle récemment mesurée expérimentalement par Shen *et coll.* [264] ( $1,5 \cdot 10^{-3}$   $cm^2 s^{-1}$ ).

En considérant une loi de type Tafel, nous obtenons la variation de surtension électrochimique représentée sur la Figure 8-36B. Nous remarquons notamment que le potentiel de la région de la CL située à proximité de la PEM est plus élevé que celui de la région située à proximité de la GDL parce que le chemin ionique à parcourir est beaucoup plus court. C'est d'ailleurs cette idée qui a poussé Antoine *et coll.* [265] à proposer le concept d'électrode à gradient de catalyseur.

Considérons maintenant le plan de l'électrode et intéressons-nous aux régions de la CL situées sous le canal de gaz en  $O_2$ . Comme le montre la Figure 8-36A, l'atmosphère est différente dans la zone de la cathode où l'air est injecté (riche en  $O_2$ , atmosphère sèche) et celle située en fin de canal de gaz (pauvre en  $O_2$ , riche en eau) [266-269]. Par ailleurs, le fait de travailler en flux croisés (« counter-flow »), *i.e.* dans un mode où la sortie d' $O_2$  de la cathode fait face à l'entrée  $H_2$ , génère une atmosphère plus riche en  $H_2$  en sortie de cathode. De façon similaire, l'atmosphère est plus riche en  $O_2$  dans la région de l'anode située en sortie de canal  $H_2$ .



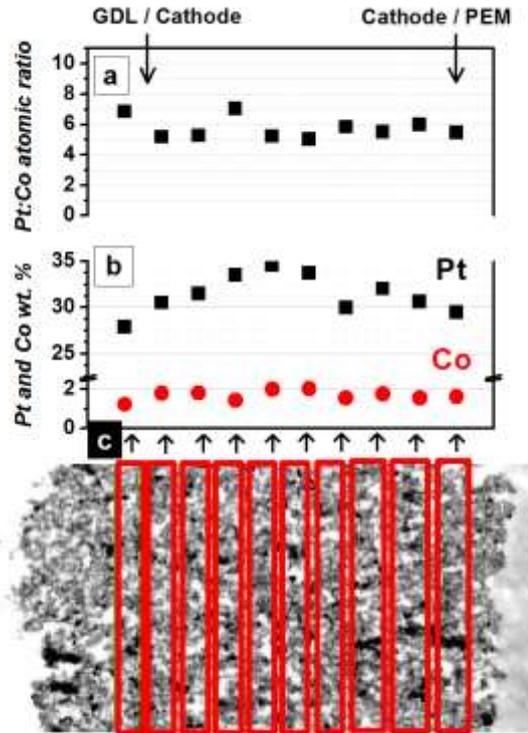
**Figure 8-36.** Représentation schématique des variations (A) de pressions partielles en  $O_2$  et  $H_2O$  le long d'un canal de gaz (depuis l'entrée vers la sortie) et (B) de la densité de courant protonique  $j_{\text{ionic}}$ , de la densité de courant électronique  $j_{\text{electronic}}$  et de la surtension de la réaction cathodique  $\eta$  lorsqu'on s'éloigne de la PEM.

C'est à ces questions que s'intéresse la dernière partie de ce travail. Nous définissons des marqueurs structuraux typiques du vieillissement de l'électrocatalyseur comme :

- la présence / absence de nanoparticules de Pt dans la PEM ;
- la densité des particules isolées et agglomérées ;
- la taille moyenne des particules déterminée par TEM et par XRD ;
- la composition chimique Pt:Co estimée par ICP-AES ou XRD.

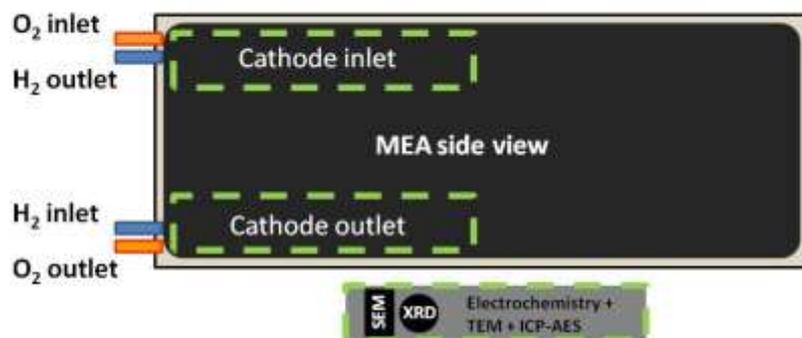
et les utilisons pour mettre en évidence d'éventuelles hétérogénéités de vieillissement liées à la dynamique de fonctionnement de la PEMFC.

Penchons-nous sur la première thématique (hétérogénéité perpendiculairement au plan de l'électrode) et comparons la structure physique et chimique de l'électrocatalyseur dans la région CL | PEM et CL | GDL. Pour ce faire, une tranche mince (70-90 nm) d'un MEA a été découpée par ultramicrotomie et analysée par FEG-SEM [220]. La Figure 8-37 montre très clairement une perte de chargement en Pt aux interfaces cathode | GDL et cathode | PEM. Des observations similaires ont été faites pour les autres échantillons analysés dans le cadre de ce travail, *i.e.* vieilliss pendant  $t = 1124$  h à  $j = 0,60$  A  $\text{cm}^{-2}$  en conditions stationnaires [36].



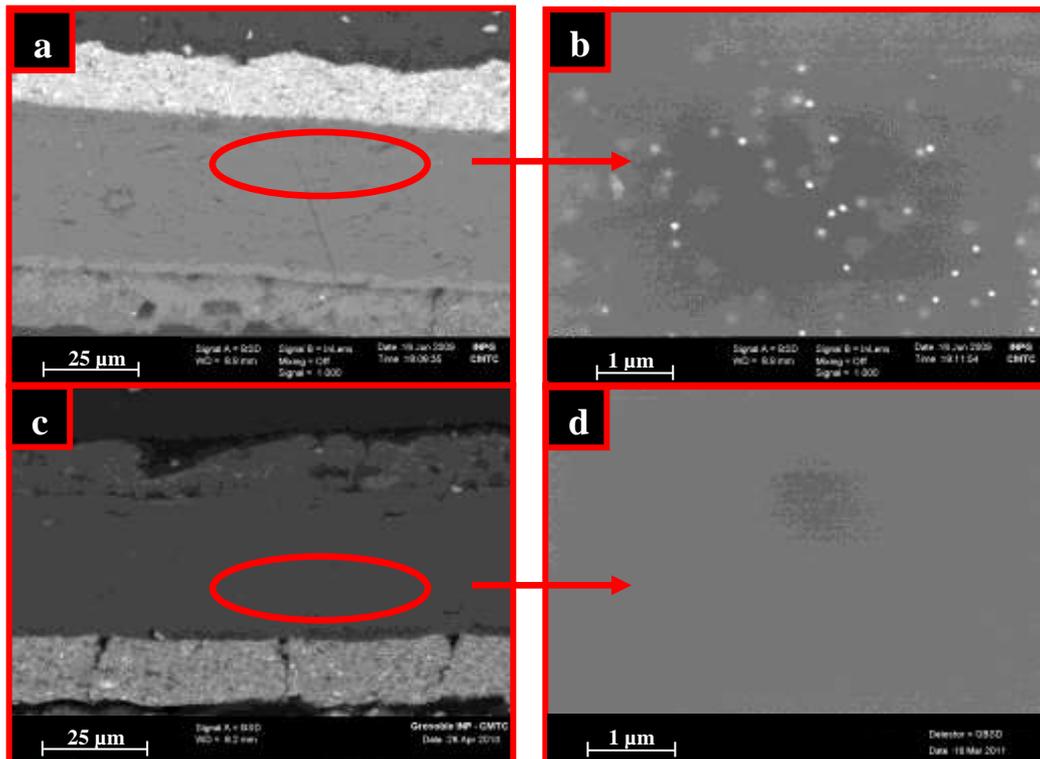
**Figure 8-37.** Analyses chimiques par X-EDS d'un MEA vieilli  $t = 1341$  h à  $j = 0,24$  A  $\text{cm}^{-2}$  /  $T = 343$  K / 65 % RH sur une coupe ultramince réalisée par ultramicrotomie. (A) Rapport atomique Pt:Co, (B) rapport des masses de Pt et Co normalisées par rapport aux masses des autres composés (carbone excepté). Partie basse : image FEG-SEM et marqué des zones où les analyses X-EDS ont été réalisées. Figure issue de la référence [220].

Intéressons-nous maintenant à la seconde thématique (hétérogénéité dans le plan de l'électrode). Pour ce faire, nous avons examiné deux régions de la couche catalytique situées respectivement en entrée et en sortie de la couche catalytique cathodique (Figure 8-38).



**Figure 8-38.** Représentation schématique de la localisation des régions du MEA analysées par des méthodes physico-chimiques.

La Figure 8-39 présente des images FEG-SEM de MEA vieillis en régime stationnaire pendant  $t = 1124$  h à  $j = 0,6$  A  $\text{cm}^{-2}$ ,  $T = 343$  K et 65 % RH. Nous notons très clairement la présence de particules de Pt dans la PEM dans la zone située en entrée O<sub>2</sub> de la cathode mais pas en sortie. Cette observation est aussi valable pour les MEA vieillis en régime stationnaire à  $I = 20$  A  $\sim j = 0,24$  A  $\text{cm}^{-2}$  ou en régime intermittent (1 h à  $I = 50$  A / 1 h d'arrêt).

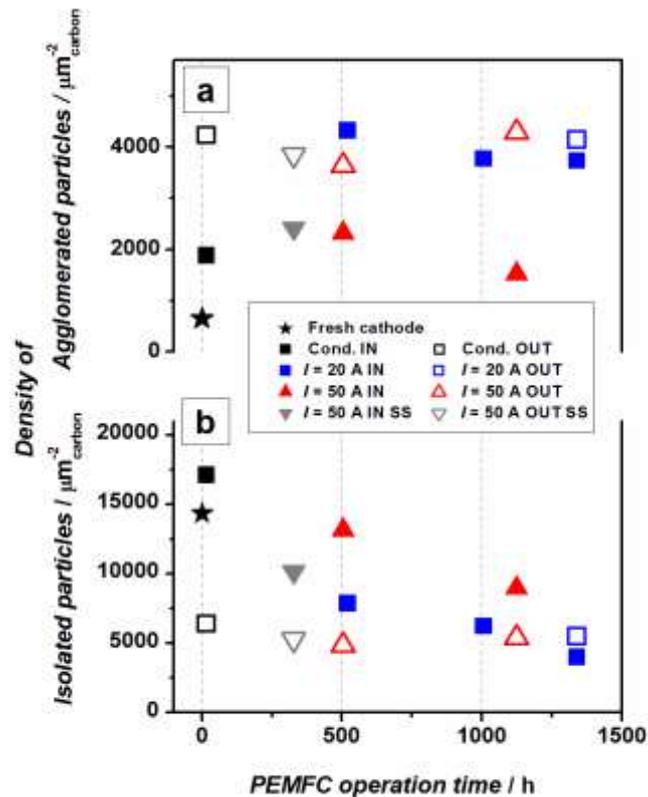


**Figure 8-39.** Images FEG-SEM de MEA vieillis en régime stationnaire pendant  $t = 1124$  h à  $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}/T = 343 \text{ K}/65 \text{ \% RH}$  (A) en entrée de cathode (B) dans la région de la PEM qui fait face à (A) ; (C) dans la région de sortie de la cathode et (D) dans la région de la PEM qui fait face à (C).

Sur la Figure 8-40, nous présentons la densité moyenne de particules de Pt-Co/C isolées ou agglomérées établie à partir d'observations TEM. Est définie comme agglomérée toute particule manifestement composée de plusieurs cristallites. Deux phénomènes concourent à la formation des agglomérats : (i) la maturation d'Ostwald qui provoque la dissolution préférentielle des petites cristallites et le redépôt des ions  $\text{Pt}^{Z+}$  sur des cristallites de taille plus importante, (ii) la migration des cristallites, phénomène éventuellement accéléré par la corrosion du carbone. De façon extrêmement intéressante, on note que l'étape de conditionnement provoque des changements structuraux importants dans la couche catalytique : le nombre de particules agglomérées est multiplié par un facteur 2 en entrée de canal  $\text{O}_2$  et par un facteur 4 en sortie de canal  $\text{O}_2$ . Dans le même temps, le nombre de particules isolées reste constant en entrée  $\text{O}_2$  mais est divisé par 3 en sortie  $\text{O}_2$ . Ces observations nous indiquent qu'il existe une dépendance temporelle du phénomène de migration des cristallites. Dans les premières heures de fonctionnement, les particules métalliques qui sont faiblement attachées au support carboné / ionomère sont susceptibles de se déplacer et de former des agglomérats après collision des nanoparticules. Une fois agglomérées, ces particules atteignent une taille/masse critique qui les stabilise vis-à-vis de ce même phénomène.

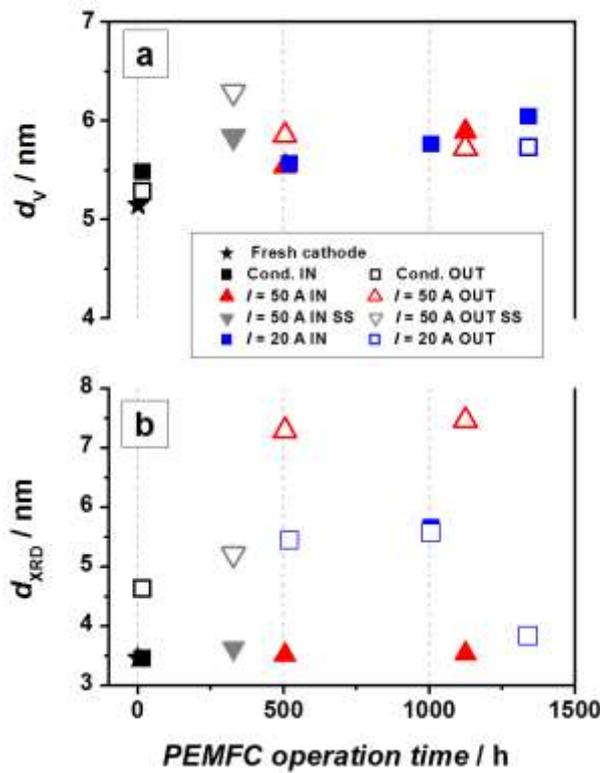
Les tendances observées par la suite sont complètement différentes selon que l'on considère l'entrée ou la sortie  $\text{O}_2$  de la cathode. En entrée, le nombre de particules isolées ne cesse de diminuer quelles que soient les conditions de fonctionnement de la PEMFC (Figure 8-40). Ce paramètre est aussi fortement dépendant de la densité de courant (*i.e.* le potentiel de la cathode), ce qui est cohérent avec l'activation électrochimique des réactions de corrosion du support carboné et des métaux catalytiques. *A contrario*, le nombre de particules isolées en

sortie demeure invariant à l'incertitude de mesure près (estimée à 20-30 %). Ces observations nous indiquent que la zone de la cathode située en sortie « opère » peu ou pas pour l'ORR lors du fonctionnement de la PEMFC. Le phénomène est plus marqué à « fort courant », *i.e.* à  $I = 50$  A, lorsque la distribution de la densité de courant est hétérogène le long du canal de gaz ( $j > j_{\text{moyen}}$  à l'entrée et  $j < j_{\text{moyen}}$  à la sortie de la cathode).

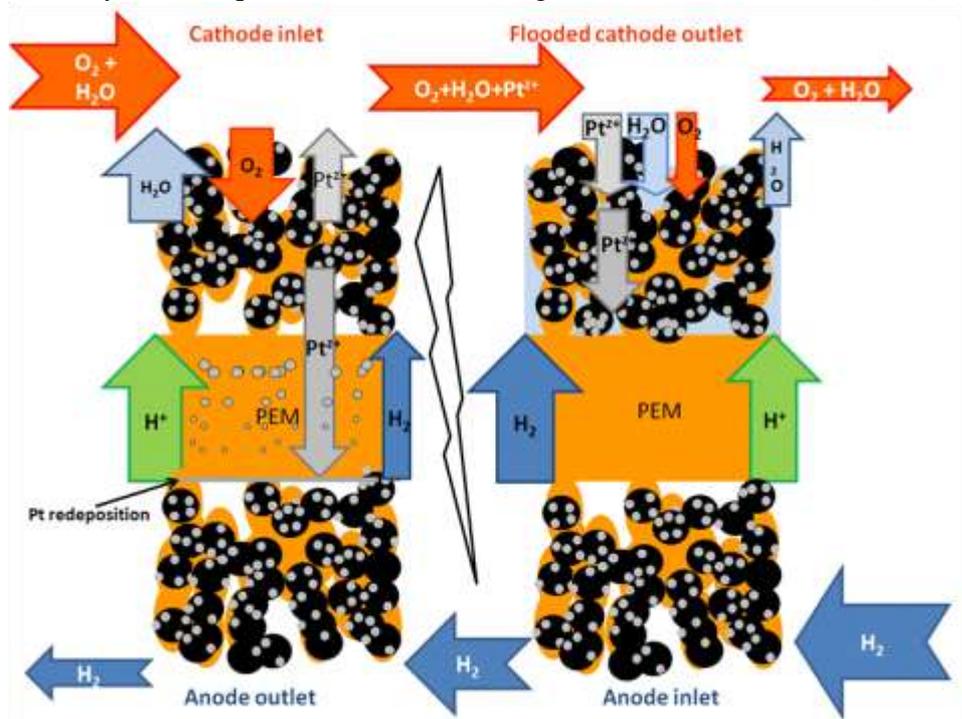


**Figure 8-40.** Densité de particules isolées/agglomérées après différentes durées de fonctionnement en conditions stationnaires à  $I = 20$  ou  $50$  A ou en conditions intermittentes ( $t = 1$  h à  $I = 50$  A /  $t = 1$  h d'arrêt). Figure issue de la référence [220].

La Figure 8-41 présente les variations de la taille des cristallites estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction des rayons X (équation de Scherrer) et la variation de la taille moyenne des particules isolées pondérée par le volume ( $\bar{d}_v$ ). Ces deux informations sont complémentaires. Alors que la taille moyenne des particules isolées estimée par TEM n'augmente que très peu au cours du fonctionnement, celle estimée par diffraction des rayons X augmente de façon très nette lors du fonctionnement de la PEMFC. Par ailleurs, l'augmentation de la taille moyenne des cristallites est beaucoup plus prononcée lorsque la densité de courant diminue ( $I = 20$  A vs  $50$  A) et en sortie  $\text{O}_2$  de la cathode par rapport à l'entrée  $\text{O}_2$ . Ces deux phénomènes sont en accord avec la maturation d'Ostwald 3D, *i.e.* le dépôt électrochimique des ions  $\text{Pt}^{Z+}$  produits par la corrosion des plus petites cristallites sur des cristallites de taille plus importante. En effet, la dissolution des plus petites particules est activée par le potentiel, ce qui explique indirectement la dépendance en courant. Ces ions une fois produits sont redistribués dans la CL par diffusion à travers l'ionomère ou l'eau produite par la réaction. Ultiment, ils sont évacués en sortie de cathode, zone où l'on remarque des agglomérats de plus grande taille en nombre plus important. L'ensemble des phénomènes traités dans ce chapitre sont représentés schématiquement sur la Figure 8-42.



**Figure 8-41.** Variation (A) de la taille moyenne des particules isolées pondérée par le volume ( $\bar{d}_v$ ) et (B) de la taille des cristallites estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction des rayons X (équation de Scherrer). Figure issue de la référence [220].



**Figure 8-42.** Représentation schématique des flux de transport de matière dans un MEA de PEMFC. Le phénomène est plus marqué en fonctionnement à « fort courant », c'est à dire lorsque la distribution de la densité de courant est hétérogène le long du canal de gaz ( $I > I_{moyen}$  à l'entrée et  $I < I_{moyen}$  à la sortie de la cathode). Figure issue de la référence [220].

## 9. Projet de recherche

---

Nous avons vu précédemment que certains sites de la surface des nanomatériaux sont plus actifs que les sites atomiques voisins pour une réaction catalytique donnée. Nous avons notamment souligné qu'en forçant deux électrocatalyseurs de taille nanométrique à agglomérer, nous accélérons les cinétiques d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Par ailleurs, les études effectuées sur les cinétiques de l'ORR ont montré que l'activité et la sélectivité des sites catalytiques sont une fonction de l'arrangement cristallographique et électronique des atomes qui les entourent. En effet, à composition identique pour la couche d'extrême surface (une monocouche d'atomes de Pt), nous déprécions ou au contraire exaltons l'activité d'un catalyseur en modifiant la fraction atomique en cobalt présente dans les couches de proche surface. En dernier lieu, quel meilleur enseignement peut-on tirer de nos études sur la durabilité des matériaux de PEMFC, si ce n'est que la surface est un objet dynamique, prompt à se reconstruire dans des conditions réactionnelles ? Comprendre comment la matière se réorganise au sein d'une même particule (interdiffusion, diffusion de surface) ou dans une électrode (maturation d'Ostwald par exemple) ne nous permet-il pas d'envisager la manipuler à l'échelle atomique ? C'est vers ces thématiques que s'orientera mon projet de recherche dans les années à venir. L'approche suivie sera multi-volets :

- Approfondir notre compréhension de la relation entre la structure de surface et les propriétés catalytiques au niveau atomique, en particulier identifier la nature des sites « actifs » pour une réaction électrocatalytique donnée ;
- Utiliser ces connaissances pour élaborer et stabiliser ces sites actifs sur des nanomatériaux ;
- Vérifier que ces nanomatériaux possèdent et maintiennent une activité électrocatalytique élevée en conditions réactionnelles

### 9.1. Vers la détermination des sites « actifs » pour une réaction électrocatalytique

Nous chercherons en premier lieu à déterminer la nature cristallographique des sites dits « actifs » qui gouvernent l'activité et la sélectivité d'une réaction électrocatalytique donnée. Pour ce faire, nous modifierons la surface de nanoparticules de Pt au niveau atomique à l'aide d'adsorbats pouvant bloquer sélectivement certains sites catalytiques ou induire leur reconstruction. La variation de l'activité catalytique avant/après modification nous renseignera alors sur le rôle qu'ils jouent dans la réaction. Nous poursuivrons également l'approche « surfaces modèles » initiée avec Bruno Gilles.

#### 9.1.1. Modification de la structure de surface de nanoparticules de Pt au niveau atomique

Afin de déterminer la nature des sites « actifs », nous utiliserons des adsorbats pouvant induire la reconstruction de certains sites catalytiques. Dans ce sens, les travaux effectués par Strmcnik *et coll.* [180] sur des surfaces monocristallines ont mis en évidence sur des électrodes Pt(hkl) qu'un balayage de potentiel dans un milieu électrolytique contenant du CO provoque le « lissage » atomique des défauts de surface. Dans le cadre de la thèse de Zuzhen Zhao, nous avons mis en évidence un résultat analogue sur des matériaux de taille

nanométrique, ce qui ouvre des perspectives d'étude intéressantes. La caractérisation de la surface par des méthodes physiques avant et après lissage des défauts atomiques apparaît par contre beaucoup plus complexe. En effet, même si la caractérisation cristallographique des nanoparticules est à la portée des microscopes électroniques en transmission à haute-résolution, obtenir des informations sur les défauts atomiques demeure expérimentalement difficile.

Pour cette raison, nous utiliserons des méthodes indirectes permettant de quantifier le nombre de défauts atomiques présents à la surface des matériaux, comme par exemple le couplage de techniques électrochimiques classiques et de méthodes physiques. A ce titre, Strmcnik *et coll.* [180] ont montré qu'en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier le nombre d'onde des molécules de CO se double lorsque la densité de défauts atomiques augmente et que l'effet Stark (variation du nombre d'onde avec le potentiel) est modifié de façon « anormale ».

Nous nous intéresserons également au rôle singulier joué par les sites de faible coordination (coins, arêtes) présents sur la surface des nanoparticules de Pt/C. Puisqu'il est impossible de les faire disparaître (« lisser »), nous chercherons à les bloquer sélectivement par des adatoms métalliques. Après avoir envisagé et testé de nombreuses possibilités au cours de ces dernières années, l'élément le mieux adapté me semble sans conteste l'or. Les adatoms d'or seront déposés par voie électrochimique sur des électrocatalyseurs de taille nanométrique en utilisant des réactions redox (« dépôt spontané » *i.e.* sans application d'un potentiel électrochimique externe) ou en nous plaçant à faible surtension. Comme il a été montré par Wieckowski *et coll.* [270, 271] pour des électrodes Ru/Pt(hkl), les dépôts par voie spontanée permettent l'adsorption et la décharge électrochimique partielle de cations métalliques non-nobles sur des métaux nobles. Ce phénomène se produit également lorsqu'il convient de déposer le métal noble (Pt) sur une électrode non-noble comme Ru(0001) [272-274]. Expérimentalement, la surface des nanoparticules de Pt/C sera mise en contact avec une solution contenant les cations métalliques que l'on souhaite déposer (ici une solution d'ions Au<sup>3+</sup>). Nous utiliserons le temps de dépôt et la concentration de la solution de dépôt pour moduler le taux de recouvrement en Au sur les nanoparticules de Pt/C. Les variations de la charge d'adsorption/désorption de H<sub>upd</sub> ou d'électrooxydation de CO<sub>ads</sub> nous permettront de quantifier le taux de recouvrement en Au. Ces expériences seront couplées à des études DFT pour déterminer sur quels sites cristallographiques sont stabilisés les adatoms d'or. Si les taux de recouvrement maximum atteignables par cette méthode sont insuffisants, nous imposerons un potentiel proche du potentiel d'équilibre. Ces conditions facilitent la croissance du dépôt d'au couche par couche et permettent d'éviter l'apparition d'« îlots » tridimensionnels d'au ainsi que les dépôts « parasites » d'au sur carbone (support). Un effort de caractérisation expérimentale sera effectué pour visualiser expérimentalement les adatoms d'or, notamment grâce à l'utilisation de techniques de microscopie électronique à haute résolution.

Nous déterminerons l'activité électrocatalytique des nanoparticules de Pt, à l'état natif ou après modification, pour des réactions simples impliquant l'adsorption/désorption de molécules (adsorption/désorption de H<sub>upd</sub>, électrooxydation de CO) et des réactions plus complexes qui impliquent adsorption/désorption et rupture de liaisons (ORR). En fonction des sites sélectivement bloqués (atomes de faible ou forte coordination), nous isolerons l'influence des atomes de coins/arêtes et des atomes de terrasse. Il sera aussi intéressant d'étudier des réactions dont la géométrie des sites d'adsorption détermine le chemin réactionnel, comme l'électrooxydation du formaldéhyde, de l'acide formique ou du méthanol [275-277].

### 9.1.2. Utilisation de surfaces bien définies

Les surfaces Pt/W(111) facettées sont des surfaces bien définies structurellement qui constituaient à priori, des objets modèles pour étudier les propriétés électroniques et chimiques à l'échelle nanométrique. Toutefois, leur manque de stabilité en milieu électrolytique s'est révélé un frein à leur utilisation en électrocatalyse. Poursuivre cette activité nécessitera donc de rendre le système d'étude stable en milieu électrochimique et, si possible, structurellement moins complexe. Dans cette perspective, Madey *et coll.* [278-280] ont montré qu'exposer une surface Ir(210) à une atmosphère d'O<sub>2</sub> génère la formation de nanopyramides d'iridium (Ir) comportant deux types de facettes (311) et (110). L'étape de facettage s'effectue :

- par chauffage du substrat à  $T > 600$  K dans une atmosphère d'azote enrichie à l'oxygène (sous vide [281, 282] ou dans un erlenmeyer rempli d'eau ultra-pure dans lequel barbote un mélange H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> [283]) ;
- directement dans le milieu électrolytique [281] en effectuant des balayages en potentiel dans la région d'adsorption/désorption d'oxygène.

Après la formation des facettes, les atomes d'oxygène chimisorbés en surface peuvent être éliminés par exposition à une atmosphère riche en H<sub>2</sub> à  $T < 400$  K. Ce faisant, la structure de la surface n'est pas modifiée puisque la barrière cinétique demeure [279, 280]. De façon intéressante, en refroidissant les surfaces d'Ir(210) dans une atmosphère réductrice, on assiste à la formation de plans de faible indice cristallographique [284, 285]. Ces surfaces permettront à priori de résoudre l'ensemble des problèmes rencontrés avec Pt/W(111).

Par ailleurs, je souhaite établir une collaboration avec Teko Napporn (C. R. au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de l'UMR 6503) pour élaborer des particules de taille  $d > 10$  nm préférentiellement orientées. Ces objets d'étude seront synthétisés par des techniques de synthèse de chimie douce (microémulsions, colloïdes) et permettront à l'aide de surfactants de contrôler la croissance cristalline de certaines facettes [286-289]. Ils établiront un « éventuel » lien entre surfaces étendues et nanoparticules.

## 9.2. **Elaboration de surfaces électrocatalytiques de taille nanométrique : contrôle de la morphologie**

Désigner et construire une nanoparticule pour une réaction électrocatalytique donnée constitue l'objectif central du projet HOLLOW déposé à l'édition 2011 de l'ANR Blanc. Ce dernier soulève un certain nombre de questions posées par nos études en durabilité des matériaux de PEMFC : pouvons-nous synthétiser des nanosphères creuses à partir de matériaux composites Pt/Co (*i.e.* comportant une ou plusieurs monocouches de Pt déposées sur une nanoparticule de Co) ou d'alliages ordonnés Pt-Co/C? Pouvons-nous éliminer par voie électrochimique la totalité des atomes de Co que ces matériaux contiennent initialement? Sommes-nous capables de former des nanoparticules « creuses » *i.e.* de reproduire sur une échelle de temps restreinte ce qui, dans une PEMFC, nécessite plusieurs centaines d'heures ? Plus important encore, les interactions entre l'air ou le vide, constituant la cavité centrale, et les atomes de Pt semblent améliorer l'activité électrocatalytique de la surface pour l'ORR. Sommes-nous capables de contrôler la taille de la cavité, de la coquille?

Expérimentalement, nous utiliserons des matériaux bimétalliques Pt/Co de taille nanométrique et possédant une structure bien définie. Nous nous concentrerons sur des alliages bien définis mais aussi sur des matériaux comportant un cœur en cobalt et une coquille en platine d'épaisseur contrôlable. Nous collaborerons avec des physiciens de surface du Centre de Recherche sur la Matière Divisée (UMR 6619 CNRS – Université d'Orléans), spécialistes de dépôt physique par phase vapeur [290-293]. Suivant la structure visée (alliage ou matériau composite), cette équipe déposera des atomes de cobalt et de platine de façon séquentielle ou simultanée sur du carbone vitreux ou amorphe. Elle possède une grande expertise en caractérisation de ce type de nanomatériaux, aussi utilisés pour leurs propriétés magnétiques.

Le LEPMI, pour sa part, développera des méthodes de synthèse dites de « chimie douce » comme l'imprégnation-réduction ou des techniques colloïdales permettant de supporter ces nanomatériaux sur des noirs de carbone de forte surface spécifique. En collaboration avec Dr. Nathalie Job de l'Université de Liège [208, 209] et dans la lignée de ce que nous avons entrepris précédemment avec Joanna Rooke [212], nous utiliserons la technique dite d'imprégnation-réduction qui consiste à imprégner le support carboné avec un complexe métallique précurseur en solution. Expérimentalement, une masse déterminée de nitrate de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) sera dissoute dans de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). La solution sera maintenue sous légère agitation après y avoir incorporé un support carboné de forte surface spécifique de type Vulcan XC72. Le support imprégné sera alors séché à 373 K pendant une nuit sous atmosphère inerte, calciné et le sel métallique réduit sous atmosphère de dihydrogène à  $T = 623 \text{ K}$  pendant  $t = 3 \text{ h}$ . Une attention particulière sera portée à la dispersion et la distribution des nanoparticules de cobalt. Nous développerons aussi des techniques de microémulsion « water-in-oil » pour lesquelles la réduction chimique d'un sel de Co s'effectue à l'interface entre une phase organique et une phase aqueuse (« nanoréacteurs chimiques »). La phase aqueuse sera utilisée pour solvater un sel métallique ( $\text{CoCl}_2$ ) et la phase organique contiendra un surfactant de type BRIJ30 dans du *n*-heptane qui jouera le rôle de tensioactif. Pour éliminer le surfactant, nous effectuerons un lavage dans plusieurs solvants successifs au rang desquels acétone, éthanol, eau ; ce qui constituera un avantage certain par rapport au traitement thermique, souvent cause de frittage des nanoparticules. Dans un second temps, le métal non noble sera dissout par échange galvanique entre les particules de Co/C et un ion platinique (de type  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) à  $\text{pH} = 7$  puis par cyclage en potentiel en milieu électrolytique.

Afin de contrôler les processus de synthèse, les matériaux seront rigoureusement caractérisés depuis leur état initial (composite ou alliage Pt-Co/C) jusqu'à leur état final (nanosphères de Pt creuses). A cette échelle et en raison de leur chimie particulière, il sera extrêmement important d'utiliser des techniques de caractérisation physico-chimiques complémentaires. Des expériences de microscopie électronique STEM-HAADF seront effectuées en collaboration avec Laure Guétaz et modélisées par Pascale Bayle Guillemaud du CEA Grenoble. Elles permettront de déterminer la distribution spatiale des atomes dans les nanoparticules au cours de l'étape de dissolution des atomes de Co. Pour ce faire, nous comparerons les images STEM-HAADF expérimentale et théorique de façon similaire à ce qui a été présenté dans la section 8.5.6. Par ailleurs, nous déterminerons la fraction atomique en Co des nanomatériaux et leur distribution spatiale (cœur/coquille) par X-EDS et par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Enfin, des études par microscope électronique en transmission à haute résolution permettront de déterminer l'état de déformation élastique dans le volume et à la surface des nanoparticules.

Les techniques utilisant des rayons X, comme la diffraction et la diffusion des rayons X aux petits angles et leurs homologues en incidence rasante, GIXD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) et GISAXS (Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering), seront complémentaires des techniques électroniques. Elles permettront d'obtenir des renseignements sur l'ordre et sur l'hétérogénéité chimique à courte distance (plus proches voisins) et sur l'ordre à longue distance (sur l'ensemble des particules). Ces expériences seront réalisées *in situ* sur les lignes de lumière du synchrotron ESRF ou SOLEIL.

Afin de comprendre la réorganisation des atomes de Pt et de Co au cours du temps, l'apport de la dynamique moléculaire ou de la théorie de la fonctionnelle de la densité est essentiel. Nous avons récemment établi une collaboration avec Noël Jakse, professeur au laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés de Saint Martin d'Hères (SIMaP, UMR 5266 CNRS/Grenoble INP/Université Joseph Fourier) pour modéliser les phénomènes de réorganisation structurale des surfaces Pt<sub>3</sub>Co. Nous focalisons actuellement notre attention sur (i) l'évolution de la composition chimique des surfaces Pt<sub>3</sub>Co en cours du fonctionnement en PEMFC, (ii) l'influence des atomes d'oxygène issus de la dissociation des molécules de O<sub>2</sub> et de l'eau, (iii) la relaxation d'un matériau Pt<sub>3</sub>Co contenant une ou plusieurs lacunes dans sa seconde couche atomique dans le vide, en présence d'un taux de recouvrement en oxygène élevé ou de molécules d'eau.

Un des objectifs clé de notre démarche consistera à contrôler le nombre de monocouches de Pt déposées en jouant sur le pH de la solution de dépôt ou le temps de dépôt et de regarder comment s'en trouve modifiée l'activité électrocatalytique pour des réactions d'intérêt pour les PEMFCs comme l'ORR. De façon similaire, il sera intéressant de pouvoir être capable de contrôler la taille de la cavité centrale, c'est-à-dire la taille des nanoparticules de cobalt natives. Ces deux paramètres permettront de jouer sur le degré de contraction de la maille du Pt et ainsi sur son activité électrocatalytique.

Enfin, ce manuscrit nous l'a montré : c'est pour des tailles de particules  $d < 5$  nm que la tension superficielle impacte pleinement la durabilité des matériaux de PEMFC (Tableau 1, équation de Gibbs-Thompson). Si nous sommes capables de synthétiser des particules contenant une cavité centrale de taille importante et une coquille de Pt fine (4-5 couches atomiques), nous devrions bénéficier à la fois d'une activité catalytique intrinsèque (voir section 8.3) et d'une durabilité accrues (voir section 8.5).

Les tests préliminaires de durabilité seront effectués en électrolyte liquide au laboratoire. Les matériaux seront caractérisés en début de vie par les techniques électroniques et photoniques précédemment énoncées. Leur aire active électrochimiquement et leur activité pour l'électrooxydation de l'hydrogène (en présence ou non de monoxyde de carbone) et l'électroréduction de l'oxygène moléculaire seront établies en configuration demi-pile. Le vieillissement mono-paramétrique des électrodes sera alors effectué en cellule électrochimique, dans des conditions typiques du fonctionnement d'une cathode de PEMFC. Les matériaux seront à nouveau caractérisés post-vieillessement. Nous chercherons à déterminer l'influence des paramètres opératoires sur le vieillissement des électrocatalyseurs (programme de potentiel, limite supérieure et inférieure de potentiel, température, humidité relative, nature de l'atmosphère gazeuse, présence ou non d'un conducteur protonique de type Nafion<sup>®</sup>).

## 9.3. Durabilité des matériaux de pile à combustible

### 9.3.1. Mécanismes de corrosion des supports carbonés utilisés en PEMFC

Les supports carbonés utilisés dans les couches catalytiques de PEMFC possèdent une grande surface spécifique, une conductivité électrique et thermique élevée et une meso et une macroporosité qui sont essentielles à cette application. Toutefois, leur manque de stabilité thermodynamique au potentiel auquel travaille une cathode de PEMFC les rend vulnérables à la corrosion, un phénomène clairement mis en évidence dans les piles à combustible à acide phosphorique [61].

Intéressons-nous aux conséquences de cette réaction de corrosion du point de vue de la physico-chimie et de l'électrochimie. L'oxydation du support carboné provoque un changement de ses propriétés de mouillage : initialement hydrophobe, il devient hydrophile lorsque des fonctions oxygénées apparaissent à sa surface [61, 158, 294, 295]. Ceci défavorise l'évacuation de l'eau produite par la réaction cathodique et limite le transport de l'air dans la couche catalytique. Du point de vue de la morphologie, il est aussi établi que la corrosion de support carboné provoque l'agglomération et le détachement des nanoparticules métalliques [38]. C'est notamment le cas lorsque la cathode est soumise à des potentiels élevés durant les étapes de démarrage/arrêt de la pile ( $E \sim 1,4$  à  $1,5$  V vs. RHE). Si elles sont mal contrôlées (fréquence, nature et débit des gaz de purge), ces étapes provoquent une diminution du diamètre des macropores et des mésopores qui sont essentiels au transport de l'air vers les électrocatalyseurs. Elles conduisent à terme à la rupture de la structure en agglomérats du support carboné [236, 294, 296], entraînant le dysfonctionnement puis la fin de vie de la couche catalytique.

A la lecture de ces quelques faits expérimentaux, il apparaît essentiel d'étudier le mécanisme de corrosion du support carboné en milieu acide mais, de façon surprenante, peu d'études se sont intéressées à cette thématique. Kinoshita et Bett ont suggéré que deux processus opèrent en parallèle : la formation d'oxydes de surface ( $\text{CO}_{\text{surf}}$ ) et la formation directe de  $\text{CO}_2$  [61, 297]. Plus tard, Wilssau et Heitbaum [298] ont mis en évidence que les nanoparticules de Pt catalysent la réaction de corrosion en transférant des espèces oxygénées à ces espèces  $\text{CO}_{\text{surf}}$ , un mécanisme qui est toujours largement accepté à ce jour [299, 300]. Notons toutefois que dans la région de potentiel  $0,2 < E < 0,6$  V vs. RHE, le platine ne peut pas dissocier de molécules d'eau ( $E^\circ = 0,62$  V vs. RHE [161]). Ceci implique que son rôle catalytique, s'il est maintenu, est différent à la cathode et à l'anode d'une PEMFC. En conservant la même idée, la surface des électrocatalyseurs platinés est recouverte par des oxydes de type  $\text{O}_{\text{ads}}$  à haut potentiel ( $E > 1,00$  V vs. RHE) engendrant possiblement une diminution de leur rôle catalytique [301].

C'est à ces questions que nous consacrerons d'importants efforts de recherche dans les années à venir. En premier lieu, nous étudierons le mécanisme de corrosion du support carboné et chercherons à quantifier le rôle catalytique joué par les nanoparticules à base de Pt. Nous utiliserons des supports carbonés possédant une structure poreuse allant de la plus simple à la plus complexe :

- carbone vitreux, de porosité fermée et inerte chimiquement
- Vulcan XC72, un matériau possédant une surface spécifique proche de  $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ;
- carbone HSAC fourni par Tanaka®, possédant une surface spécifique proche de  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ;

Pour chaque support carboné, la taille des nanoparticules à base de platine et le chargement massique seront ajustables. Il sera également important que les propriétés physico-chimiques de surface des supports carbonés soient identiques en début de vieillissement. Ainsi, la surface des différents matériaux d'intérêt pour cette étude seront pré-réduits par voie chimique (dihydrogène à  $T = 523$  K) ou par voie électrochimique ( $E = 0.00$  V vs. RHE dans un électrolyte contenant du dioxyde de carbone). Ils seront alors vieillis dans des conditions permettant d'isoler l'influence des paramètres opératoires tels que le potentiel de l'électrode (limites supérieure et inférieure), le mode de modulation de ce potentiel (potentiel fixe ou cycle entre deux bornes de potentiel), la température, l'humidité relative et la nature de l'atmosphère gazeuse. Alors que l'effet des deux premiers paramètres est bien établi, on connaît peu de choses sur les effets de l'eau et de la température sur les cinétiques de corrosion des supports carbonés. Cette question est pourtant essentielle puisque les recherches actuelles sur les PEMFC s'orientent vers des températures de fonctionnement plus élevées (393 – 403 K) et une humidité relative restreinte (25-30 %). Il est généralement admis que les changements structuraux des nanoparticules de Pt sont accélérés par la présence d'un environnement liquide [195]. Il est probable que les molécules d'eau soient capables de pénétrer entre les cristallites et le substrat, de diminuer l'énergie de liaison métal | substrat et ainsi de faciliter leur diffusion superficielle. Notons toutefois qu'une moindre corrosion du support carboné a été observée par Borup *et coll.* [302] lorsque l'humidité relative du milieu augmente. Nous nous attacherons à comprendre ces observations à priori contradictoires en travaillant en électrolyte liquide ou dans une cellule dite « sèche » développée au laboratoire. Cette cellule utilise un électrolyte solide, ce qui permet de contrôler la fraction molaire en eau présente dans l'atmosphère. De façon similaire, nous étudierons l'effet de la température sur les cinétiques de la réaction de corrosion ( $T = 298 - 353$  K). Les vitesses de corrosion des électrocatalyseurs platinés et de leur support présentent une dépendance quasi-linéaire avec la température [299] mais ces deux réactions interviennent simultanément et on ne peut distinguer leur contribution relative à la perte de surface active, ce qui constituera notre objectif principal.

Pour chaque type de vieillissement effectué sur nos matériaux modèles, nous couplerons *in situ* la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie de masse et des méthodes électrochimiques. La spectroscopie de masse nous permettra de détecter la formation d'espèces volatiles produites durant la réaction :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}$ . La spectroscopie infrarouge complètera les informations obtenues puisque les groupements oxygénés présents sur le carbone et le dioxyde de carbone sont actifs en spectroscopie infrarouge [295]. Il sera également intéressant de déterminer (i) si les cinétiques de corrosion d'un support carboné dépendent de la nature et de la quantité des groupements oxygénés qui sont initialement présents à sa surface mais aussi (ii) si ces groupements oxygénés sont les mêmes que ceux formés durant la réaction de corrosion. Enfin, nous ne dissocierons pas le mécanisme de corrosion du carbone de ses conséquences structurales : pour un nombre d'expériences soigneusement choisies, la taille moyenne des électrocatalyseurs, leur distribution en taille et leur densité sur le support carboné seront mesurées par TEM haute-résolution avant/après vieillissement. Ce faisant, nous quantifierons l'influence de la microstructure des supports carbonés sur les phénomènes d'agglomération/détachement des électrocatalyseurs nanostructurés. Nous observerons également les changements morphologiques de plusieurs particules de Pt/C sur une grille TEM en or avant/après vieillissement, une technique connue sous le nom d'« Identical Location TEM » [296, 303, 304] développée récemment par K. J. Mayrhofer.

### 9.3.2. Vers des techniques d'analyse locales

Il sera également important de pouvoir quantifier la perte de performance liée à la corrosion totale des supports carbonés. Pour ce faire, nous développerons des techniques permettant de mesurer les variations de porosité des couches catalytiques. Nous bénéficierons du support d'Axane et d'une collaboration naissante avec Prof. Olivier Lottin et Dr. Gaël Maranzana du laboratoire d'énergétique et de mécanique théorique et appliquée de Nancy (LEMTA, UMR 7563 CNRS – Institut National Polytechnique de Lorraine – Université Henri Poincaré). Nous projetons de mesurer les variations de courant internes générées lors des changements de régime de fonctionnement d'une pile PEMFC segmentée (par exemple lors des étapes de conditionnement du MEA ou lors d'un fonctionnement intermittent). Cette dernière a été développée par le LEMTA : elle possède une géométrie de cellule identique à celle d'Axane et permet de caractériser l'évolution des performances électrochimiques locales sur vingt segments (voltampérométrie cyclique, courbes de polarisation locales et diagrammes d'impédance). Dernièrement, cette collaboration avec le LEMTA nous a permis de coupler des mesures électrochimiques locales et des analyses physico-chimiques pour étudier la corrosion de la couche catalytique cathodique lors de l'alternance de périodes d'arrêt et de démarrage de la pile. Pendant la phase de démarrage, le dihydrogène alimentant le compartiment anodique repousse le dioxygène de l'air ou l'azote qui étaient initialement présents. Une tension apparaît alors dans la partie « amont » de la cellule (entrée du dihydrogène) mais pas « à l'aval » puisque du dioxygène est toujours présent [236-239]. Ceci provoque l'apparition de courants internes (dont une partie est faradique) et la corrosion préférentielle de la couche catalytique cathodique dans cette zone.

Dans les années à venir, nous développerons des techniques permettant de quantifier les variations de porosité des couches catalytiques. En premier lieu, nous enroberons partiellement des couches catalytiques de PEMFC après différentes durées de fonctionnement à l'aide d'une résine, découperons des tranches fines par ultramicrotomie et effectuerons une mesure directe de la porosité de ces couches catalytiques. Cette technique permettra également de visualiser la morphologie des pores. En second lieu, nous bénéficierons de l'achat récent d'une sonde ionique focalisée par le consortium des moyens technologiques communs de Grenoble INP pour découper des tranches micrométriques de couches catalytiques. Dans cette technique, un faisceau d'ions focalisés, généralement du gallium, est focalisé à l'aide de lentilles électrostatiques vers une cible, ici les couches catalytiques. Il est alors possible d'ôter des épaisseurs contrôlées de l'échantillon et, en utilisant un microscope électronique à balayage classique, de reconstruire une image en trois dimensions des couches catalytiques de PEMFC (le lecteur intéressé se réfèrera au travail récent de Zils *et coll.* [305]). Ces résultats seront comparés avec des techniques classiques de mesure de la porosité comme la porosimétrie mercure (collaboration Nathalie Job – Université de Liège). Il sera intéressant de coupler les informations obtenues par ces trois techniques afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes physico-chimiques à l'œuvre.

## 10. Production scientifique

---

### 10.1. Synthèse (au 1<sup>er</sup> novembre 2011)

- **4 chapitres** d'ouvrage de recherche collectifs et **3 chapitres** d'ouvrage en préparation (date de parution prévue 2012-2013).
- **39 publications** dont 3 invitées dans des journaux internationaux à comité de lecture
- **6 actes étendus de congrès internationaux** dont 5 référés sur le texte complet et 1 référé sur le résumé.
- **65 communications** dans des congrès internationaux avec actes publiés dont **12 conférences invitées**, 35 communications orales et 18 présentations par voie d'affiche.
- **16 communications** dans des congrès nationaux avec actes publiés. dont 9 communications orales et 7 présentations par voie d'affiche
- **9 ateliers et symposiums** dont 2 conférences invitées, 4 communications orales et 3 présentations par voie d'affiche.
- **5 séminaires invités** dans des laboratoires universitaires dont 2 à l'étranger et 3 en France.
- **11 communications orales** dans des groupements de recherche

### 10.2. Codification visuelle

Prénom Nom : personne ayant assuré la présentation de la communication

**Prénom Nom** : candidat à l'habilitation à diriger des recherches

### 10.3. Chapitres d'ouvrages collectifs

**Ch1. F. Maillard**, P. Simonov, E. R. Savinova, "Carbon materials as support for fuel cells electrocatalysts", In "Carbon Materials for Catalysis", Serp, P., Figueiredo, J. L., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, (2009), p 429-480.

**Ch2. F. Maillard**, S. Pronkin, E. R. Savinova, "Size effects in electrocatalysis of fuel cells reactions on supported metal nanoparticles", In Fuel Cell Catalysis: a Surface Science Approach, Koper, M. T. M., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, (2009) p 507-566.

**Ch3. M. Chatenet, L. Guétaz, F. Maillard**, "Electron microscopy to study MEA materials and structure degradation", In Handbook of Fuel Cells Vol. 5 "Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability", Vielstich W., Gasteiger H.A., Yokokawa H., John Wiley & Sons, Inc.: New York, (2009) p 844-860.

**Ch4. F. Maillard**, S. Pronkin, E. R. Savinova, "Influence of size on the electrocatalytic activities of supported metal nanoparticles in fuel cells related reactions", In Handbook of Fuel Cells Vol. 5 "Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability", Vielstich W., Gasteiger H.A., Yokokawa H., John Wiley & Sons, Inc.: New York, (2009) p 91-111.

## 10.4. Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture

- P1.** O. Reynes, **F. Maillard**, J.-C Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, G. Stanciu, J.-P. Dutasta, I. Gosse, J.-C Mulatier, “Complexation and electrochemical sensing of anions by amide-substituted ferrocenyl ligands”, *J. Organomet. Chem.*, **637-639** (2001) 356-363. DOI: [10.1016/S0022-328X\(01\)00935-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(01)00935-4)
- P2.** **F. Maillard**, M. Martin, F. Gloaguen, J.-M. Léger, “Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition”, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3431-3440. DOI: [10.1016/S0013-4686\(02\)00279-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00279-7)
- P3.** **F. Maillard**, F. Gloaguen, F. Hahn, J.-M. Léger, “Electrooxidation of carbon monoxide at ruthenium-modified platinum nanoparticles: effect of the surface mobility on the reaction kinetics”, *Fuel Cells*, **3-4** (2002) 143-152. DOI: [10.1002/fuce.200290013](https://doi.org/10.1002/fuce.200290013)
- P4.** **F. Maillard**, F. Gloaguen, J.-M. Léger, “Preparation of methanol oxidation electrocatalysts: ruthenium deposition on carbon-supported platinum nanoparticles”, *J. Appl. Electrochem.*, **33** (2003) 1-8. DOI: [10.1023/A:1022906615060](https://doi.org/10.1023/A:1022906615060)
- P5.** **F. Maillard**, M. Eickerling, O. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, “Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility”, *Faraday Discuss.* **125** (2004) 357-377. DOI: [10.1039/b303911k](https://doi.org/10.1039/b303911k)
- P6.** **F. Maillard**, E. R. Savinova, P. A. Simonov, V. I. Zaikovskii, U. Stimming, “Infrared spectroscopic study of CO Adsorption and Electrooxidation on Carbon-Supported Pt Nanoparticles: Inter-particle versus Intra-particle Heterogeneity”, *J. Phys. Chem. B.*, **108** (2004) 17893-17904. DOI: [10.1021/jp0479163](https://doi.org/10.1021/jp0479163)
- P7.** **F. Maillard**, S. Schreier, M. Hanzlik, E. R. Savinova, S. Weinkauff, U. Stimming, “Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** (2005) 385-393. DOI: [10.1039/b411377b](https://doi.org/10.1039/b411377b)
- P8.** **F. Maillard**, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, U. Stimming, “Ru-decorated Pt surfaces as model fuel cell electrocatalysts”, *J. Phys. Chem. B.*, **109** (2005) 16230-16243. DOI: [10.1021/jp052277x](https://doi.org/10.1021/jp052277x)
- P9.** B. Andreaus, **F. Maillard**, J. Kocylo, E. R. Savinova, M. Eickerling, “Kinetic modeling of CO monolayer oxidation on carbon-supported platinum nanoparticles”, *J. Phys. Chem. B.*, **110** (2006) 21028-21040. DOI: [10.1021/jp063856k](https://doi.org/10.1021/jp063856k)
- P10.** **F. Maillard**, E. R. Savinova, U. Stimming, “CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: further insights into the particle size effects”, *Special issue of J. Electroanal. Chem. in honour of David Schiffrin, invited article*, **599** (2007) 221-232. DOI: [10.1016/j.jelechem.2006.02.024](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.02.024)
- P11.** **F. Maillard**, E. Peyrelade, Y. Soldo-Olivier, M. Chatenet, E. Chaînet, R. Faure, “Is carbon-supported Pt-WO<sub>x</sub> composite a CO-tolerant material?”, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 1958-1967. DOI: [10.1016/j.electacta.2006.08.024](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.08.024)
- P12.** E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, **F. Maillard**, “Comparing the thin-film rotating disk electrode and the cavity microelectrode techniques to study carbon-supported platinum for PEMFC applications”, *J. Electroanal. Chem.*, **599** (2007) 111-120. DOI: [10.1016/j.jelechem.2006.09.022](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.09.022)
- P13.** E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, **F. Maillard**, M. Chatenet, “Detection of Pt<sup>2+</sup> ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a PEM fuel cell”, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) B96-B105. DOI: [10.1149/1.2388863](https://doi.org/10.1149/1.2388863)

- P14.** E. Guilminot, A. Corcella, C. Iojoiu, F. Charlot, G. Berthomé, **F. Maillard**, M. Chatenet, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, “Membrane and active layer degradation upon Proton Exchange Membrane Fuel Cell steady-state operation – part I: platinum dissolution and redistribution within the Membrane Electrode Assembly”, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) B1106-B1114. [DOI:10.1149/1.2775218](https://doi.org/10.1149/1.2775218)
- P15.** C. Iojoiu, E. Guilminot, **F. Maillard**, M. Chatenet, J.-Y. Sanchez, E. Claude, E. Rossinot, “Membrane and active layer degradation upon Proton Exchange Membrane Fuel Cell steady-state operation – part II: Influence of Pt<sup>Z+</sup> on the PE membrane properties”, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) B1115-B1120. [DOI:10.1149/1.2775282](https://doi.org/10.1149/1.2775282)
- P16.** M. Chatenet, E. Guilminot, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, **F. Maillard**, “Pt redistribution within PEMFC MEAs and its consequence on their performances”, *ECS Trans.*, **11** (2007) 1203-1214. [DOI: 10.1149/1.2781034](https://doi.org/10.1149/1.2781034)
- P17.** **F. Maillard**, A. Bonnefont, M. Chatenet, L. Guétaz, B. Doisneau-Cottignies, H. Roussel, U. Stimming, “Effect of the structure of Pt-Ru/C particles on CO<sub>ad</sub> monolayer vibrational properties and electrooxidation kinetics”, *Electrochim. Acta*, **53** (2007) 811-822. [DOI: 10.1016/j.electacta.2007.07.061](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.061)
- P18.** F. Hahn, Y.-L. Mathis, A. Bonnefont, **F. Maillard**, C. A. Melendres, “*In situ* synchrotron far-infrared spectromicroscopy of a copper electrode at grazing incidence angle”, *J. Synchrotron Radiat.* **14** (2007) 446-448. [DOI: 10.1107/S0909049507029809](https://doi.org/10.1107/S0909049507029809)
- P19.** F. Hahn, Y.-L. Mathis, A. Bonnefont, **F. Maillard**, C.A. Melendres, “*In situ* synchrotron far infrared micro-spectroelectrochemistry with a grazing angle objective”, *Infrared Physics & Technology*, **51** (2008) 446-449. [DOI: 10.1016/j.infrared.2007.12.017](https://doi.org/10.1016/j.infrared.2007.12.017)
- P20.** F. Micoud, **F. Maillard**, A. Gourgaud, M. Chatenet, “Unique CO-tolerance of Pt-WO<sub>x</sub> materials”, *Electrochem. Comm.* **11** (2009) 651-654. [DOI: 10.1016/j.elecom.2009.01.007](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.01.007)
- P21.** C. Lebouin, Y. Soldo-Olivier, E. Sibert, M. De Santis, **F. Maillard**, R. Faure, “Evidence of substrate effect in hydrogen electroinsertion into palladium atomic layers by means of *in situ* surface X-Ray diffraction”, *Langmuir*, **25** (2009) 4251-4255. [DOI: 10.1021/la803913e](https://doi.org/10.1021/la803913e)
- P22.** N. Job, **F. Maillard**, J. Marie, S. Berthon-Fabry, J.-P. Pirard, M. Chatenet, “Electrochemical characterization of Pt/carbon xerogel and Pt/carbon aerogel catalysts – first insights into the influence of the carbon texture on the Pt nanoparticles morphology and catalytic activity”, *J. Mater. Sci.*, **44** (2009) 6591-6600. [DOI: 10.1007/s10853-009-3581-x](https://doi.org/10.1007/s10853-009-3581-x)
- P23.** N. Job, S. Lambert, M. Chatenet, C.J. Gommès, **F. Maillard**, S. Berthon-Fabry, J. R. Regalbuto, J.-P. Pirard, “Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method”, *Catal. Today*, **150** (2010) 119-127. [DOI:10.1016/j.cattod.2009.06.022](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.022)
- P24.** M. Chatenet, L. Dubau, N. Job, **F. Maillard**, “The (electro)catalyst | membrane interface in the Proton Exchange Membrane Fuel Cell: similarities and differences with non-electrochemical Catalytic Membrane Reactors”, *Catal. Today*, **156** (2010) 76-86. [DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.028](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.028)
- P25.** E. Billy, **F. Maillard**, A. Morin, L. Guétaz, F. Emieux, C. Thurier, P. Doppelt, S. Donet, S. Mailley, “Impact of ultra-low Pt loadings on the performance of anode/cathode in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell”, *J. Power Sources*, **195** (2010) 2737–2746. [DOI:10.1016/j.jpowsour.2009.10.101](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.101)
- P26.** F. Micoud, **F. Maillard**, A. Bonnefont, N. Job, M. Chatenet, “The role of the support in CO<sub>ads</sub> monolayer electrooxidation on Pt nanoparticles: Pt/WO<sub>x</sub> vs. Pt/C”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 1182-1193. [DOI: 10.1039/B915244J](https://doi.org/10.1039/B915244J)
- P27.** **F. Maillard**, L. Dubau, J. Durst, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “On the durability of Pt<sub>3</sub>Co/C particles in a proton-exchange membrane fuel cell: direct evidence of

- bulk Co segregation from the bulk to the surface”, *Electrochem. Commun.*, **12** (2010) 1161-1164. [DOI: 10.1016/j.elecom.2010.06.007](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.06.007)
- P28.** B. Molina Concha, M. Chatenet, **F. Maillard**, E. A. Ticianelli, F. H. B. Lima, R. B. de Limac, “*In situ* Infrared (FTIR) study of the mechanism of the borohydride oxidation reaction”; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 11507-11516. [DOI: 10.1039/c003652h](https://doi.org/10.1039/c003652h)
- P29.** L. Dubau, **F. Maillard**, M. Chatenet, L. Guétaz, J. André, E. Rossinot, “Durability of Pt<sub>3</sub>Co/C cathodes in a 16 cell PEMFC stack: macro and microstructural changes and degradation mechanisms”, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) B1887-B1895. [DOI: 10.1149/1.3485104](https://doi.org/10.1149/1.3485104)
- P30.** L. Dubau, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Durability of Pt<sub>3</sub>Co/C cathodes in a 16 cell PEMFC stack: modification of the surface reactivity and electrocatalytic activity for the ORR”, *Electrochim. Acta*, **56** (2010) 776–783. [DOI: 10.1016/j.electacta.2010.09.038](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.038)
- P31.** L. Dubau, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Durability of Pt<sub>3</sub>Co/C Cathodes in a 16 Cell PEMFC Stack: Degradation Mechanisms and Modification of the ORR Electrocatalytic Activity”, *ECS Trans.*, **33** (2010) 407-417. [DOI: 10.1149/1.3484539](https://doi.org/10.1149/1.3484539)
- P32.** L. Dubau, **F. Maillard**, J. Durst, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Influence of PEMFC Operating Conditions on the Durability of Pt<sub>3</sub>Co/C Electrocatalysts”, *ECS Trans.*, **33** (2010) 399-405. [DOI: 10.1149/1.3484538](https://doi.org/10.1149/1.3484538)
- P33.** J. Rooke, C. Matosa, R. Sescousse, T. Budtova, S. Berthon-Fabry, R. Mosdale, M. Chatenet, **F. Maillard**, “Elaboration and characterizations of platinum nanoparticles supported on cellulose-based carbon aerogel”, *ECS Trans.*, **33** (2010) 447-459. [DOI: 10.1149/1.3484543](https://doi.org/10.1149/1.3484543)
- P34.** L. Dubau, J. Durst, **F. Maillard**, L. Guétaz, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Formation of Pt hollow nanoparticles from Pt<sub>3</sub>Co/C during proton-exchange membrane fuel cell operation”, *Special Issue of Electrochim. Acta, invited article*, **56** (2011) 10658-10667. [DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.073](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.073).
- P35.** J. Rooke, C. de Matos Passos, M. Chatenet, R. Sescousse, T. Budtova, S. Berthon-Fabry, R. Mosdale, **F. Maillard**, “Synthesis and properties of platinum nanocatalyst supported on cellulose-based carbon aerogel for applications in PEMFCs”, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) B779-B789. [DOI: 10.1149/1.3585744](https://doi.org/10.1149/1.3585744)
- P36.** E. Mayousse, F. Maillard, F. Fouda-Onana, O. Sicardy, N. Guillet, “Synthesis and characterization of electrocatalysts used for oxygen evolution in PEM water electrolysis”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36** (2011) 10474. [DOI:10.1016/j.ijhydene.2011.05.139](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.139)
- P37.** L. Dubau, J. Durst, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Heterogeneities of aging within a PEMFC MEA”, *Special Issue of Fuel Cells, invited article*, [DOI: 10.1002/fuce.201100073](https://doi.org/10.1002/fuce.201100073)
- P38.** **F. Maillard**, A. Bonnefont, F. Micoud, “An EC-FTIR study on the catalytic role of Pt in carbon corrosion”, *Electrochem. Commun.*, **13** (2011) 1109. [DOI: 10.1016/j.elecom.2011.07.011](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.07.011)
- P39.** L. Dubau, J. Durst, L. Guétaz, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Through the plane heterogeneities of aging in proton-exchange membrane fuel cells”, *ECS Trans*, **41** (2011) 827-836. [DOI: 10.1149/1.3635616](https://doi.org/10.1149/1.3635616)
- P40.** M. El-Jawad, J.-L. Chemin, B. Gilles, **F. Maillard**, “Development of a new portable transfer chamber for electrochemical measurements on single-crystal surfaces prepared in ultra-high vacuum”, soumise à *Rev. Sci. Instrum.*.
- P41.** M. El-Jawad, **F. Maillard**, B. Gilles, “Strain effect in the adsorption of H and O on Pt/W(111) surfaces”, en préparation.
- P42.** Z. Zhao, L. Dubau, **F. Maillard**, “Evidences of the migration of Pt crystallites on high surface area carbon supports”, en préparation.

## **10.5. Actes étendus de congrès internationaux référés sur le texte complet**

**AT1.** E. Guilminot, A. Corcella, **F. Maillard**, M. Chatenet, “L’ultramicroélectrode à cavité : un outil performant pour la caractérisation d’électrocatalyseur de nanoparticules en Pt/C de piles à combustible basse température”, *Actes du colloque Electrochimie dans les nanosciences – Société française de chimie*, Paris, France (2006) A14.

**AT2.** **F. Maillard**, M. Chatenet, E. Rossinot, E. Claude, “Ageing mechanisms of Pt/C nanoparticles in a PEMFC”, *Proceedings of the Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference 2008*, Nancy, France, December 10-12, 2008, 12-2 p. 128.

**AT3.** M. Chatenet, E. Guilminot, A. Corcella, **F. Maillard**, “Using the UltraMicroElectrode with cavity (UMEC) to characterize carbon-supported platinum for proton exchange membrane fuel cell applications”, *Proceedings of the Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference 2008*, Nancy, France, December 10-12, 2008, 11-3 p. 87.

**AT4.** N. Job, **F. Maillard**, M. Chatenet, C.J. Gommès, S. Lambert, S. Hermans, J.R. Regalbuto, J.P. Pirard, “Synthesis and characterization of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts prepared by the Strong Electrostatic Adsorption method”, *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts - Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Symposium*, Louvain-la-Neuve, Belgium, July 11-15, 2010. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Volume 175, 2010, p. 169-176. [DOI: 10.1016/S0167-2991\(10\)75021-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75021-7)

**AT5.** M. El-Jawad, B. Gilles, F. Maillard, “Oxygen-induced formation of nanopyramids on W(111)”, *1<sup>st</sup> Mediterranean Conference on Innovative Materials and Applications*, CIMA 2011; Beirut; March, 15-17 March 2011, Volume 324, 2011, Pages 109-112. [DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.324.109](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.324.109).

## **10.6. Actes étendus de congrès internationaux référés sur le résumé**

**AR1.** M. Chatenet, E. Guilminot, A. Corcella, **F. Maillard**, Using the ultramicroelectrode with cavity (UMEC) as a tool to characterize carbon-supported platinum for proton exchange membrane fuel cell applications, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> Advanced Batteries and Accumulators*, Brno (2007) p. 245.

## **10.7. Conférences invitées dans des congrès internationaux**

**IC1.** **F. Maillard**, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, “CO Monolayer Oxidation at Pt Nanoparticles: Experiment and Simulations”, *225<sup>th</sup> ACS National Meeting, Electrochemistry and Surface Science Symposium in Memory of Mike Weaver*, New Orleans, United States of America, March 23-27, 2003. **Communication orale - 20 min.**

**IC2.** **F. Maillard**, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, E. Savinova, U. Stimming, “Influence of size of Pt nanoparticles on the reactivity in CO monolayer oxidation”, *Workshop on Theory and Surface Measurements of Fuel Cell Catalysis, Magleås Conference Center, Høsterkøb*, Denmark, June 16-18, 2003. **Communication orale - 20 min.**

**IC3.** E. R. Savinova, **F. Maillard**, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, U. Stimming, “Size effects in fuel cell electrocatalysis”, *GDCh – Annual Meeting*, Munich, Germany, October 6-11, 2003. **Communication orale - 20 min.**

**IC4.** **F. Maillard**, E. R. Savinova, U. Stimming “Mechanism of the electrochemical CO oxidation on Pt: nanoparticles vs. extended surfaces”, *International Conference in Honour*

of David J. Schiffrin, Liverpool, United Kingdom, September 6-9, 2004. **Communication orale - 20 min.**

**IC5.** M. Chatenet, E. Guilminot, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, **F. Maillard**, “Pt redistribution within PEMFC MEAs and its consequence on their performances”, *212<sup>th</sup> ECS Meeting*, Washington, DC, United States of America, October 7-12, 2007. **Keynote lecture - 40 min.**

**IC6.** E. R. Savinova, **F. Maillard**, S. Dobrin “Particle size effects in electrocatalysis: concepts and controversies”, *Electrochemistry - Crossing boundaries*, Giessen, Germany, October 6-8, 2008. **Keynote lecture - 40 min.**

**IC7.** M. Chatenet, L. Dubau, N. Job, **F. Maillard**, “The (electro)catalyst | membrane interface in the Proton Exchange Membrane Fuel Cell: similarities and differences with non-electrochemical Catalytic Membrane Reactors”, *9<sup>th</sup> International Conference on Catalysis in Membrane Reactors*, Lyon, France, June 28-July 2, 2009. **Keynote lecture - 40 min.**

**IC8.** N. Job, S. Berthon-Fabry, S. Lambert, M. Chatenet, **F. Maillard**, M. Brigaudet, J.-P. Pirard, “Carbon xerogels as supports for catalysts and electrocatalysts”, *Carbon 2009 - International Carbon Conference*, Biarritz (France), June 14-19, 2009. **Keynote lecture - 40 min.**

**IC9.** L. Dubau, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts during PEMFC operation”, *61<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Nice, France, September 26-October 1, 2010. Abstract #ise101642. **Communication orale - 20 min.**

**IC10.** **F. Maillard**, L. Dubau, J. Durst, M. Chatenet, L. Guétaz, J. André, E. Rossinot, “Surface reactivity, catalytic activity and durability of Pt<sub>3</sub>Co/C nanoparticles in PEMFCs”, *International Symposium on Portable Fuel Cells*, Changxing, China, November 3-5, 2010. Abstract #A-IT-03. **Communication orale - 20 min.**

**IC11.** **F. Maillard**, F. Micoud, A. Bonnefont, M. Chatenet, “Metal-oxide based supports for electrocatalysis in proton-exchange membrane fuel cells”, *19<sup>th</sup> International Conference on Composites or Nano-Engineering ICCE-19*, Shanghai, China, July 24-30, 2011. **Communication orale - 25 min.**

**IC12.** M. Chatenet, B. Molina Concha, L. Dubau, E. Guilminot, J. Durst, **F. Maillard**, “Electrocatalysis in low temperature fuel cells; from the limitations of PEMFC to the promises of DBFC”, *62<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Niigata, Japan, September 11-16, 2011. Abstract # ise110107. **Keynote lecture – 40 min.**

## **10.8. Communications dans des congrès internationaux**

**CI1.** **F. Maillard**, J.-M. Léger, F. Gloaguen, “Surface modification by spontaneous and electrochemical deposition. CO and methanol oxidation”, *53<sup>rd</sup> Annual Meeting of the ISE*, Düsseldorf, Germany, September 15-20, 2002. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI2.** **F. Maillard**, M. Eikerling, O. Cherstiouk, S. Schreier, E. R. Savinova, U. Stimming, “Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation”, *125<sup>th</sup> Faraday Discussions Meeting*, Liverpool, United Kingdom, July 14-16, 2003. **Communication orale.**

**CI3.** **F. Maillard**, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. R. Savinova, U. Stimming, “Size Effects on Reactivity of Pt Nanoparticles in CO Monolayer Oxidation: The Role of Surface Mobility”, *9<sup>th</sup> International Fischer Symposium*, Munich, Germany, July 21-25, 2003. **Présentation par voie d'affiche**

**CI4.** **F. Maillard**, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, E. R. Savinova, U. Stimming, “Influence of size on the kinetics of CO monolayer oxidation at Pt nanoparticles: experiment

and simulations”, *54<sup>th</sup> Annual Meeting of the ISE*, Sao Pedro, Brazil, August 31-September 05, 2003. **Communication orale.**

**CI5.** F. Maillard, E. R. Savinova, P. A. Simonov, U. Stimming, “FTIR Spectroscopy of CO Adsorption and Oxidation on Pt Nanoparticles”, *International Conference on Electrified Interfaces 2004*, Spa, Belgium, July 11-16, 2004. **Communication orale.**

**CI6.** F. Maillard, E. R. Savinova, P. A. Simonov, U. Stimming, “Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: a FTIR study”, *55<sup>th</sup> Annual Meeting of the ISE*, Thessalonique, Greece, September 19-24, 2004. Abstract # S6FP122. **Communication orale.**

**CI7.** E. R. Savinova, F. Maillard, D.I. Kochubey, P.A. Simonov, U. Stimming, “CO and Methanol Oxidation on Pt and PtRu Nanoparticles Studied by FTIR, EXAFS and XANES”, *55<sup>th</sup> Annual Meeting of the ISE*, Thessalonique, Greece, September 19-24, 2004. Abstract # S6FP104. **Communication orale.**

**CI8.** B. Andreau, J. Kocylo, M. Eikerling, F. Maillard, E. R. Savinova, “A Scenario for CO Electrooxidation on Supported Catalyst Nanoparticles”, *Gordon Conference on Fuel Cells*, Bryant University, Smithfield, United States of America, July 17-22, 2005. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI9.** F. Maillard, A. Bonnefont, M. Chatenet, “Effect of Pt-Ru/C particles agglomeration in CO<sub>ad</sub> monolayer electrooxidation”, *211<sup>th</sup> ECS Meeting*, Chicago, Illinois, United States of America, May 06-10, 2007. Abstract # 408. **Communication orale.**

**CI10.** E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, G. Berthomé, M. Chatenet, F. Maillard, “Detection of Pt<sup>z+</sup> ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEM fuel cell”, *211<sup>th</sup> ECS Meeting*, Chicago, Illinois, United States of America, May 06-10, 2007. Abstract # 406. **Communication orale.**

**CI11.** C. Iojoiu, E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, J. -Y. Sanchez, “Influence of the presence of Pt<sup>z+</sup> and Pt nanoparticles in the membrane of used PEM fuel cell on the MEA performances and durability”, *211<sup>th</sup> ECS Meeting*, Chicago, Illinois, United States of America, May 06-10, 2007. Abstract # 405. **Communication orale.**

**CI12.** E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, “The ultramicroelectrode with cavity (UMEC) – a new technique to study carbon-supported platinum for proton exchange membrane fuel cell applications”, *211<sup>th</sup> ECS Meeting*, Chicago, Illinois, United States of America, May 06-10, 2007. Abstract # 1184. **Communication orale.**

**CI13.** F. Maillard, A. Bonnefont, M. Chatenet, U. Stimming, “Effect of Pt-Ru/C particles agglomeration in CO<sub>ad</sub> monolayer electrooxidation”, *58<sup>th</sup> Annual Meeting of the ISE*, Banff, Canada, September 09-14, 2007. Abstract # ise0708875. **Communication orale.**

**CI14.** E. Sibert, Y. Soldo-Olivier, C. Lebouin, M. Chatenet, F. Maillard, R. Faure, “Underpotential deposition (upd) of a Cu submonolayer on Pt(111) in presence of chlorides: *in situ* polarized XAS study”, *58<sup>th</sup> Annual Meeting of the ISE*, Banff, Canada, September 09-14, 2007. Abstract # ise071029. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI15.** M. Chatenet, E. Guilminot, A. Corcella, F. Maillard, Using the ultramicroelectrode with cavity (UMEC) as a tool to characterize carbon-supported platinum for proton exchange membrane fuel cell applications, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> Advanced Batteries and Accumulators*, Brno, Czech Republic, 2007, p. 245. **Communication orale.**

**CI16.** C. Lebouin, M. De Santis, F. Maillard, E. Sibert, Y. Soldo-Olivier, H electroinsertion in Pd/Pt(111) nanofilms: *in situ* SXRD, *59<sup>th</sup> Annual Meeting of the ISE*, Seville, Spain, September 07-12, 2008. Abstract # ise081423. **Communication orale.**

**CI17.** F. Micoud, F. Maillard, M. Chatenet, A. Bonnefont, K. Krischer, “CO electrooxidation on Pt-W surfaces”, *59<sup>th</sup> Annual Meeting of the ISE*, Seville, Spain, September 07-12, 2008. Abstract # ise081172. **Présentation par voie d'affiche.**

- CI18.** N. Job, **F. Maillard**, J. Marie, S. Berthon-Fabry, J.-P. Pirard, M. Chatenet, “Electrochemical characterization of Pt/carbon xerogel and Pt/carbon aerogel catalysts”, *6<sup>th</sup> International Mesoporous Materials Symposium*, Namur (Belgique), September 08-11, 2008. **Communication orale.**
- CI19.** **F. Maillard**, M. Chatenet, “Ageing mechanisms of Pt/C nanoparticles in a PEMFC”, *Progress MEA 2008*, La Grande Motte, France, September 21-24, 2008. Abstract #71. **Présentation par voie d'affiche.**
- CI20.** F. Micoud, **F. Maillard**, A. Bonnefont, M. Chatenet, “Unique CO-tolerance of Pt/WO<sub>x</sub> materials for PEMFC anodes”, *7<sup>th</sup> ISE Spring Meeting*, Szczyrk (Poland), March 22-29, 2009. **Communication orale.**
- CI21.** J. Rooke, C. Hildebrand, S. Berthon-Fabry, R. Sescousse, T. Budtovac, M. Chatenet, **F. Maillard**, “Elaboration and characterizations of platinum nanoparticles supported on cellulose-based carbon aerogel”, *Carbon 2009 - International Carbon Conference*, Biarritz, France, June 14-19, 2009. Abstract #350. **Communication orale.**
- CI22.** N. Job, S. Berthon-Fabry, S. Lambert, M. Chatenet, **F. Maillard**, M. Brigaudet, J.-P. Pirard, Carbon xerogels as supports for catalysts and electrocatalysts, *Carbon 2009 - International Carbon Conference*, Biarritz, France, June 14-19, 2009. Abstract #280. **Communication orale.**
- CI23.** F. Micoud, **F. Maillard**, A. Bonnefont, M. Chatenet, “Unique CO-tolerance of Pt/WO<sub>x</sub> materials for PEMFC anodes”, *215<sup>th</sup> ECS Meeting*, San Francisco, United States of America, May 24-29, 2009. Abstract #488. **Communication orale.**
- CI24.** **F. Maillard**, B. Vion-Dury, K. Solhy, L. Dubau, M. Chatenet, N. Job, L. Guétaz, “Degradation mechanisms of Pt/C electrocatalysts at the nm-scale”, *215<sup>th</sup> ECS Meeting*, San Francisco, United States of America, May 24-29, 2009. Abstract #504. **Communication orale.**
- CI25.** F. Micoud, **F. Maillard**, A. Bonnefont, M. Chatenet, Enhanced CO activity for Pt/WO<sub>x</sub> materials: surface structure effects, *216<sup>th</sup> ECS Meeting of the Electrochemical Society*, Vienna, Austria, October 4-9, 2009. Abstract #3053. **Communication orale.**
- CI26.** N. Job, M. Chatenet, **F. Maillard**, M. Brigaudet, C. Gommès, J.-P. Pirard, S. Berthon-Fabry, “PEM fuel cell cathodes based on Pt/carbon xerogel catalysts”, *CESEP09 (Carbon for Energy Storage and Environment Protection 2009)*, Torremolinos, Spain, October 25-29, 2009. **Communication orale.**
- CI27.** B. Vion-Dury, M. Chatenet, L. Guétaz, **F. Maillard**, “Aging of Pt/C Electrocatalysts at the Micrometer Scale: An Electrochemical and Transmission Electron Microscopy Study”, *217<sup>th</sup> ECS Meeting*, Vancouver, Canada, April 25-30, 2010. Abstract #571. **Communication orale.**
- CI28.** M. El-Jawad, B. Gilles, **F. Maillard**, “Oxygen-induced formation of nanopyrramids on W(111)”, *7<sup>th</sup> International Conference on Material Sciences (CSM7)*, Beirut (Lebanon), May 20-22, 2010. **Communication orale.**
- CI29.** F. Godinez, J.M. Hallen, A. Bonnefont, M.V. Shankar, S.N. Pronkin, **F. Maillard**, E. R. Savinova, “CO Electro-oxidation on Pt/TiO<sub>x</sub> Catalysts: Influence of Strong Metal-Support Interaction on Pt Nanoparticles Electrocatalytic Properties”, *III Simposio Internacional de la ESIQIE*, Mexico, Mexico, June 7-10, 2010. **Communication orale.**
- CI30.** N. Job, **F. Maillard**, M. Chatenet, C.J. Gommès, S. Lambert, S. Hermans, J.R. Regalbuto, J.-P. Pirard, “Synthesis and characterization of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts prepared by the Strong Electrostatic Adsorption method”, *10<sup>th</sup> International Symposium on the Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Louvain-la-Neuve, July 11-15, 2010. **Communication orale.**
- CI31.** L. Dubau, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts during

PEMFC operation”, 2<sup>nd</sup> *Carisma International Conference on Progress in MEA materials for Medium and High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells*, La Grande Motte, France, September 19-22, 2010. **Communication orale.**

**CI32.** J. Durst, L. Dubau, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Influence of PEMFC operating conditions on the durability of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts”, 2<sup>nd</sup> *Carisma International Conference on Progress in MEA materials for Medium and High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells*, La Grande Motte, France, September 19-22, 2010. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI33.** L. Dubau, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Degradation mechanisms of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts in a 16 cells PEMFC stack”, 2<sup>nd</sup> *Carisma International Conference on Progress in MEA materials for Medium and High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells*, La Grande Motte, France, September 19-22, 2010. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI34.** **B. Vion-Dury**, M. Chatenet, L. Guétaz, **F. Maillard**, “Aging of Pt/C electrocatalysts at the micrometer scale: a coupled electrochemical and transmission electron microscopy study”, 2<sup>nd</sup> *Carisma International Conference on Progress in MEA materials for Medium and High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells*, La Grande Motte, France, September 19-22, 2010. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI35.** **L. Dubau**, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Degradation mechanisms of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts in a 16 cells PEMFC stack”, 61<sup>st</sup> *Annual Meeting of the ISE*, Nice, France, September 26-October 1, 2010. Abstract #ise101647. **Communication orale.**

**CI36.** **J. Durst**, L. Dubau, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Influence of PEMFC operating conditions on the durability of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts”, 61<sup>st</sup> *Annual Meeting of the ISE*, Nice, France, September 26-October 1, 2010. Abstract #ise101269. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI37.** **M. El-Jawad**, B. Gilles, J. L. Chemin, **F. Maillard**, “Development of a portable transfer chamber for *in situ* electrochemistry on UHV prepared surfaces”, 61<sup>st</sup> *Annual Meeting of the ISE*, Nice, France, September 26-October 1, 2010. Abstract #ise102589. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI38.** L. Dubau, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Degradation mechanisms of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts in a 16 cells PEMFC stack”, 218<sup>th</sup> *ECS Meeting*, Las Vegas, United States of America, October 10-15, 2010. Abstract #787. **Communication orale.**

**CI39.** L. Dubau, **J. Durst**, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Influence of PEMFC operating conditions on the durability of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts”, 218<sup>th</sup> *ECS Meeting*, Las Vegas, United States of America, October 10-15, 2010. Abstract #786. **Communication orale.**

**CI40.** J. Rooke, C. Matosa, R. Sescousse, T. Budtova, S. Berthon-Fabry, R. Mosdale, **M. Chatenet**, **F. Maillard**, “Elaboration and characterizations of platinum nanoparticles supported on cellulose-based carbon aerogel”, 218<sup>th</sup> *ECS Meeting*, Las Vegas, United States of America, October 10-15, 2010. Abstract #906. **Communication orale.**

**CI41.** L. Dubau, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Surface reactivity and ORR activity of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts during PEMFC operation”, 218<sup>th</sup> *ECS Meeting*, Las Vegas, United States of America, October 10-15, 2010. Abstract #859. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI42.** **Z. Zhao**, **F. Maillard**, “Degradation mechanisms of Pt/C electrocatalysts at the nm-scale”, *International Symposium on Portable Fuel Cells*, Changxing, China, November 3-5, 2010. Abstract #A-IT-03. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI43.** **L. Dubau**, J. Durst, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Degradation Mechanisms and Modification of the Electrocatalytic Activity for the ORR of Pt<sub>3</sub>Co/C

nanoparticles during PEMFC operation”, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference 2011*, January 19-21, 2011. Abstract #S8-O3. **Communication orale.**

**CI44.** N. Job, **F. Maillard**, J.-P. Pirard, S. Berthon-Fabry, M. Chatenet, “Pt/carbon xerogel catalysts for PEM fuel cells, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference 2011*, January 19-21, 2011. Abstract #S2-O2. **Communication orale.**

**CI45.** L. Dubau, J. Durst, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Durability of Pt<sub>3</sub>Co/C-based cathodes in a 16 cells PEMFC stack: macro / microstructural changes and degradation mechanisms”, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference 2011*, January 19-21, 2011. Abstract # S8-P14. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI46.** L. Dubau, J. Durst, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Influence of PEMFC operating conditions on the durability of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts”, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference 2011*, January 19-21, 2011. Abstract # S8-P13. **Présentation par voie d'affiche (Prix du meilleur poster étudiant).**

**CI47.** E. Rossinot, J. André, A. Montaut, M. Frotey, **F. Maillard**, M. Chatenet, L. Dubau, J. Durst, G. De Moor, C. Bas, L. Flandin, T. Martin, “Feedback from the MDM Project: investigations in MEA Degradation Mechanisms”, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference 2011*, January 19-21, 2011. Abstract # S6-P5. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI48.** B. Vion-Dury, M. Chatenet, L. Guétaz, **F. Maillard**, F.H.B. Lima, “A study about the corrosion of carbon in PEMFC catalysts by DEMS, TEM and electrochemistry”, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference 2011*, January 19-21, 2011. Abstract # S8-P8. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI49.** L. Dubau, J. Durst, **F. Maillard**, L. Guétaz, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot “Formation of “hollow” Pt nanoparticles during PEMFC operation”, *62<sup>nd</sup> Annual Meeting of the ISE*, Niigata, Japan, September 11-16, 2011. Abstract #ise110888. **Communication orale.**

**CI50.** L. Dubau, J. Durst, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot “Heterogeneities of aging within a PEMFC MEA”, *62<sup>nd</sup> Annual Meeting of the ISE*, Niigata, Japan, September 11-16, 2011. Abstract #ise110985. **Présentation par voie d'affiche.**

**CI51.** L. Dubau, J. Durst, L. Guétaz, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot “From Pt<sub>3</sub>Co/C to Pt-rich hollow particles: how does Co segregation proceed during real PEMFC aging?”, *220<sup>th</sup> ECS Meeting and Electrochemical Energy Summit*, Boston, United States of America, October 9-14, 2011. Abstract #1197. **Communication orale.**

**CI52.** L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Do PEMFC Cathode Catalyst Layers Age Homogeneously upon on Site Stack Operation”, *220<sup>th</sup> ECS Meeting and Electrochemical Energy Summit*, Boston, United States of America, October 9-14, 2011. Abstract #1123. **Communication orale.**

**CI53.** L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, M. Chatenet, L. Guétaz, J. André, E. Rossinot, “Highly dispersed Pt<sub>3</sub>Co/C nanoparticles: correlation between the fine nanostructure and the ORR activity”, *Electrocatalysis: Present and Future (an ELCAT meeting)*, Alicante, Spain, November 14-17, 2011. **Communication orale.**

## **10.9. Communications dans des congrès nationaux**

**CN1.** O. Reynes, **F. Maillard**, J.C Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, G. Stanciu, J.P Dutasta, I. Gosse, J.C Mulatier, “Complexation et détection d'anions par des ligands ferrocène-amide”, *MADICA 2001*, Hammamet, Tunisia, October 29-30, 2001. **Communication orale.**

**CN2.** **F. Maillard**, M. Martin, F. Gloaguen, J.M. Léger, “Tolérance au méthanol de catalyseurs à base de Pt dispersé utilisés pour la réduction de l'oxygène moléculaire. La taille

des particules présente-t-elle un effet ?”, *Journées d'Electrochimie 2001*, Marrakech, Morocco, June 05-08, 2001. **Présentation par voie d'affiche.**

**CN3. F. Maillard**, F. Gloaguen, J.M. Léger, “Mobilité de CO à la surface de nanoparticules de Pt décorées par des îlots de Ru”, *Journées d'Electrochimie 2003*, Poitiers, France, June 03-06, 2003. **Présentation par voie d'affiche.**

**CN4. F. Maillard**, O. Cherstiouk, E. Savinova, U. Stimming, “Utilisation d'électrodes modèles en vue d'une caractérisation des mécanismes élémentaires : Oxydation de CO à la surface de nanoparticules de Pt supportées sur du carbone vitreux”, *Journées d'Electrochimie 2003*, Poitiers, France, June 03-06, 2003. **Communication orale.**

**CN5. E. Guilminot**, A. Corcella, **F. Maillard**, M. Chatenet, “L'ultramicroélectrode à cavité : un outil performant pour la caractérisation d'électrocatalyseur de nanoparticules en Pt/C de piles à combustible basse température”, *Actes du colloque Electrochimie dans les nanosciences – Société française de chimie*, Paris, France (2006) A14. **Communication orale.**

**CN6. F. Micoud**, **F. Maillard**, M. Chatenet, A. Bonnefont, K. Krischer, “Les matériaux Pt-M (M = W, Mo) : de nouveaux électrocatalyseurs tolérants au CO pour anodes de piles à combustibles PEMFC”, *Journées d'Electrochimie 2007*, Lyon, France, July 02-06, 2007. Abstract 5.O.06. **Communication orale.**

**CN7. F. Maillard**, A. Bonnefont, M. Chatenet, L. Guétaz, B. Doisneau-Cottignies, H. Roussel, U. Stimming, “Effet de la structure de nanoparticules Pt-Ru/C sur l'électrooxydation du monoxyde de carbone”, *Journées d'Electrochimie 2007*, Lyon, France, July 02-06, 2007. Abstract 5.P.10. **Communication orale.**

**CN8. E. Guilminot**, A. Corcella, M. Chatenet, **F. Maillard**, “Ageing mechanisms of Pt/C nanoparticles in a PEMFC”, *Colloque Electrochimie dans les Nanosciences – Société française de chimie*, Grenoble, France, February 05-06, 2008. **Communication orale.**

**CN9. C. Lebouin**, Y. Soldo-Olivier, M. De Santis, **F. Maillard**, E. Sibert, “Suivi *in situ* de l'électrodéposition-insertion d'hydrogène dans des nanofilms de Pd déposés sur Pt(111) : diffraction X de surface”, *Colloque Electrochimie dans les nanosciences – Société française de chimie*, Grenoble, France, February 05-06, 2008. **Communication orale.**

**CN10. N. Job**, **F. Maillard**, J. Marie, S. Berthon-Fabry, J.-P. Pirard, M. Chatenet, “Caractérisation électrochimique de catalyseurs Pt/xérogel de carbone et Pt/aérogel de carbone”, *Journées Scientifiques du GFEC (Groupe Français d'Etude des Carbones)*, Chambon sur Lac, France, March 31-April 03, 2008. **Communication orale.**

**CN11. F. Micoud**, **F. Maillard**, M. Chatenet, A. Bonnefont, K. Krischer, “CO electrooxidation on Pt-W surfaces”, *Minatec Crossroads'08: Where nanotechnologies meet innovation*, Grenoble, France, June 23-27 2008. **Présentation par voie d'affiche.**

**CN12. B. Gilles**, **F. Maillard**, **M. El Jawad**, M. Verdier, “Oxygen-induced formation of Nanopyramids of W(111)”, *Journées Surfaces Interfaces*, January 27-29, 2008. **Présentation par voie d'affiche.**

**CN13. L. Dubau**, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Evolution de la composition à l'échelle nanométrique et modification de la réactivité d'électrocatalyseurs Pt<sub>3</sub>Co/C pendant un fonctionnement en pile à combustible PEMFC”, *Journée Rhône-Alpes SFC 2010 & JACO*, Grenoble (France), June 10, 2010. **Présentation par voie d'affiche.**

**CN14. L. Dubau**, J. Durst, **F. Maillard**, M. Chatenet, L. Guétaz, J. André, E. Rossinot, “Durabilité des électrocatalyseurs de PEMFC : un lien entre nanostructure et réactivité”, *Journées d'Electrochimie 2011*, Grenoble, France, July 04-08, 2011. Abstract # T5.O.09. **Communication orale.**

**CN15. L. Dubau**, **J. Durst**, **F. Maillard**, M. Chatenet, L. Guétaz, J. André, E. Rossinot, “From Pt<sub>3</sub>Co/C to Pt-hollow cathode catalysts toward aging: a combination of the inverse

Kirkendall effect and the place exchange mechanism”, *Journées d'Electrochimie 2011*, Grenoble, France, July 04-08, 2011. Abstract # T5.P.27. **Présentation par voie d'affiche.**

**CN16.** E. Mayousse, **F. Maillard**, N. Guillet, “Etude d'électrocatalyseurs anodiques en électrolyse PEM de l'eau : de l'électrode à disque tournant vers la cellule complète”, *Journées d'Electrochimie 2011*, Grenoble, France, July 04-08, 2011. Abstract # T5.P.09. **Présentation par voie d'affiche.**

## 10.10. Ateliers et symposiums

**W1.** E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, G. Berthomé, M. Chatenet, **F. Maillard**, “Detection of Pt<sup>z+</sup> ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEM fuel cell”, *Workshop on Degradation Issues for MEAS and their components: tools, methodologies and recent results*, CEA Centre, Grenoble, France, July 05-06, 2007. **Communication orale.**

**W2.** C. Iojoiu, E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, **F. Maillard**, F. Charlot, J. -Y. Sanchez, “Influence of the presence of Pt<sup>z+</sup> and Pt nanoparticles in the membrane of used PEM fuel cell on the MEA performances and durability”, *Workshop on Degradation Issues for MEAS and their components: tools, methodologies and recent results*, CEA, Grenoble, France, July 05-06, 2007. **Communication orale.**

**W3.** F. Hahn, Y.-L. Mathis, A. Bonnefont, **F. Maillard**, C.A. Melendres, “In situ Synchrotron Far Infrared Micro-spectro-electrochemistry with a Grazing Angle Objective”, *4<sup>th</sup> International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources*, Hyogo, Japan, September 25-29, 2007. **Communication orale.**

**W4.** **F. Maillard**, M. Chatenet, “Electrocatalyse et vieillissement des matériaux dans une PEMFC”, *Journées thématiques de la société française de thermique - Piles à combustible à membrane PEMFC, Modélisation et retour d'expérience*, Grenoble, France, April 2-3, 2008. **Conférence invitée 45 min.**

**W5.** B. Gilles, **F. Maillard**, M. El-Jawad, M. Verdier, “Oxygen-induced formation of Nanopyramids of W(111)”, *European Workshop on Self-Organized Nanomagnets*, Aussois (France), March 29 - April 3, 2009. **Présentation par voie d'affiche.**

**W6.** L. Guétaz, B. Vion-Dury, S. Escribano, O. Lemaire, **F. Maillard**, M. Chatenet, “PEMFC degradation mechanism studied by electron microscopy”, *Diagnostics Tools for Fuel Cell Technologies*, Trondheim, Norway, June 23-24, 2009. **Communication orale.**

**W7.** L. Dubau, J. Durst, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. Dillet, A. Lamibrac, O. Lottin, G. Maranzana, E. Moukheiber, C. Bas, G. De-Moor, L. Flandin, J. André, N. Caqué, E. Rossinot, E. Claude, “Heterogeneities of performances and degradation of PEMFC MEA”, *2<sup>nd</sup> international workshop on degradation issues of fuel cells*, Thessaloniki, Greece, September 21-23, 2011. **Conférence invitée 30 min.**

**W8.** L. Dubau, J. Durst, **F. Maillard**, L. Guétaz, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot “Highly Dispersed Pt<sub>3</sub>Co/C nanoparticles in real operating conditions”, *2<sup>nd</sup> international workshop on degradation issues of fuel cells*, Thessaloniki, Greece, September 21-23, 2011. **Présentation par voie d'affiche.**

**W9.** J. Durst, L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Investigation of through-the-plane and in-the-plane heterogeneities in the cathode catalyst layers of a PEMFC”, *2<sup>nd</sup> international workshop on degradation issues of fuel cells*, Thessaloniki, Greece, September 21-23, 2011. **Présentation par voie d'affiche.**

## 10.11. Séminaires invités donnés dans des laboratoires extérieurs

**S1.** E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, **F. Maillard**, “Detection of Pt<sup>Z+</sup> ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEM fuel cell”, *NRC-CNRC, Institute for fuel cell innovation*, Vancouver, Canada, December 12<sup>th</sup> 2006. **Communication orale. 60 minutes.**

**S2.** M. El-Jawad, J.-L. Chemin, B. Gilles, **F. Maillard**, “Nanopyramides auto-organisées Pt/W(111) : des surfaces modèles pour électrocatalyseurs de piles à combustibles basse température PEMFC”, *SIMAP*, Saint Martin d’Hères, France, May 20<sup>th</sup> 2008. **Communication orale. 30 minutes.**

**S3.** **F. Maillard**, “Electrocatalysis on nm-sized Pt and Pt-M/C nanoparticles: methodology, electrocatalytic activity and durability”, *Sun Yat-Sen University*, Guangzhou, China, November 1<sup>st</sup>, 2010. **Communication orale. 45 minutes.**

**S4.** L. Dubau, J. Durst, E. Guilminot, **F. Maillard**, **M. Chatenet**, “Dégradation des couches actives de PEMFC à base de nanoparticules de Pt ou PtCo supportées sur carbone de grande aire spécifique”, *ENSEM*, Nancy, March 25<sup>th</sup> 2011. **Communication orale. 45 minutes.**

**S5.** L. Dubau, J. Durst, **F. Maillard**, **M. Chatenet**, L. Guétaz, J. André, E. Rossinot, “On the formation of “hollow” Pt nanoparticles during PEMFC operation”, *ENSEM*, Nancy, July 5<sup>th</sup> 2011. **Communication orale. 45 minutes.**

## 10.12. Séminaires donnés dans des groupements de recherche

**GR1.** E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, **F. Maillard**, “Ageing mechanisms of Pt/C nanoparticles in a PEMFC”, *réunion du GDR n° 2985 “PACTE – PACEM”*, Le Hohwald (Bas-Rhin), April 8-10, 2008. **Communication orale.**

**GR2.** **F. Maillard**, E. R. Savinova, “Sur la détermination de la surface spécifique en électrocatalyse”, *réunion du GDR n° 2985 “PACTE – PACEM”*, La Rochelle (Charentes-Maritimes), May 11-13, 2009. **Communication orale.**

**GR3.** **L. Dubau**, **M. Chatenet**, **F. Maillard**, J. André, E. Rossinot, “Vieillessement des matériaux de couches catalytiques dans une PEMFC”, *réunion du GDR n° 2985 “PACTE – PACEM”*, La Rochelle (Charentes-Maritimes), May 11-13, 2009. **Communication orale.**

**GR4.** **F. Micoud**, **F. Maillard**, A. Bonnefont, **M. Chatenet**, “Unique CO-tolerance of Pt/WO<sub>x</sub> materials”, *réunion du GDR n° 2985 “PACTE – PACEM”*, La Rochelle (Charentes-Maritimes), May 11-13, 2009. **Communication orale.**

**GR5.** **L. Dubau**, **F. Maillard**, **M. Chatenet**, J. André, E. Rossinot, “Vieillessement des matériaux de couches catalytiques dans une PEMFC”, *réunion du GDR n° 2985 “PACTE – PACEM”*, Fréjus (Var), November 4-6, 2009. **Communication orale.**

**GR6.** **L. Guétaz**, **L. Dubau**, **F. Maillard**, **M. Chatenet**, “Etude de la structure et de la chimie de nanocatalyseurs Pt-Co”, *Ecole Thématique - GDR Nanoalliages*, Villa Clythia, Fréjus, France, May 30-June 8, 2010. **Communication orale.**

**GR7.** J. Rooke, C. Matos, R. Sescousse, T. Budtova, S. Berthon-Fabry, R. Mosdale, **M. Chatenet**, **F. Maillard**, “Elaboration et caractérisations de nanoparticules de Pt supportées sur des aérogels de carbone issus de cellulose”, *réunion du GDR n° 2985 “PACTE – PACEM”*, Lille (Nord Pas de Calais), December 7-8, 2010. **Communication orale.**

**GR8.** **J. Durst**, **L. Dubau**, **F. Maillard**, **M. Chatenet**, L. Guétaz, J. André, E. Rossinot, “Etude de l’oxydation du cobalt présent dans les catalyseurs Pt<sub>3</sub>Co : une nouvelle voie vers la synthèse de particules « hollow »?”, *réunion du GdR n° 3339 « Piles A Combustible, Systèmes »*, Nantes (Loire-Atlantique), June 6-9, 2011. **Communication orale.**

**GR9.** L. Dubau, J. Durst, **F. Maillard**, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, “Sur les hétérogénéités de vieillissement dans les PEMFC”, *réunion du GdR n° 3339 « Piles A Combustible, Systèmes »*, Nantes (Loire-Atlantique), June 6-9, 2011. **Communication orale.**

**GR10.** L. Dubau, J. Durst, **F. Maillard**, M. Chatenet, L. Guétaz, J. André, E. Rossinot, “Des nanoparticules creuses dans une PEMFC ?”, *réunion du GdR n° 3339 « Piles A Combustible, Systèmes »*, Nantes (Loire-Atlantique), June 6-9, 2011. **Communication orale.**

**GR11.** Z. Zhao, L. Dubau, A. Bonnefont, **F. Maillard**, “Degradation mechanisms of Pt/C electrocatalysts at the nm-scale: a combined EC-FTIR study”, *réunion du GdR n° 3339 Piles A Combustible, Systèmes »*, Nantes (Loire-Atlantique), June 6-9, 2011. **Communication orale.**

# 11. Nomenclature

---

## 11.1. Notations, unités

### 11.1.1. Symboles standard

<b>A</b>	Aire, cm <sup>2</sup>
<b>C<sub>d</sub></b>	Capacité de double couche électrochimique d'un système, F ou F cm <sup>-2</sup>
<b>CN</b>	Coordination number (nombre de coordination), sans unité
<b>CO<sub>B</sub></b>	Bridged CO, CO ponté (doublement lié)
<b>CO<sub>L</sub></b>	Linear CO, CO linéaire
<b>CO<sub>M</sub></b>	Multibonded CO, CO multi-lié
<b>C<sub>O<sub>2</sub></sub></b>	Concentration d'O <sub>2</sub> à l'interface CL   GDL, mol cm <sup>-3</sup>
<b>d</b>	Taille de particule, nm
<b>d<sub>hkl</sub></b>	Distance interplanaire de la famille de plan réticulaire (hkl), nm
$\bar{d}_N$	Diamètre moyen de particule pondéré par le nombre ( $\bar{d}_N = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i}{\sum_{i=1}^n n_i}$ ), nm
$\bar{d}_S$	Diamètre moyen de particule pondéré par la surface ( $\bar{d}_S = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2}$ ), nm
$\bar{d}_V$	Diamètre moyen de particule pondéré par le volume ( $\bar{d}_V = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^4}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}$ ), nm
<b>D</b>	Dispersion ( $D = N_s / N_{\text{total}}$ ), sans unité
<b>D<sub>X</sub></b>	Coefficient de diffusion de l'espèce X, cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
<b>D<sub>O<sub>2</sub></sub></b>	Coefficient de diffusion d'O <sub>2</sub> dans la CL, cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
<b>E</b>	Potentiel électrique, V
<b>E<sup>0</sup>(Ox/Red)</b>	Potentiel standard d'un couple redox Ox/Red en solution aqueuse à T = 298 K / V vs NHE
<b>E<sub>F</sub></b>	Niveau de Fermi (dernier niveau électronique occupé par les électrons de valence), eV
<b>ΔE<sub>F</sub></b>	Evolution du niveau de Fermi pour une particule métallique (ou un film) par rapport à la position correspondante pour le matériau volumique, eV
<b>ΔE<sub>react.</sub></b>	Chaleur de la réaction (à p constante, l'enthalpie de la réaction), J mol <sup>-1</sup>
<b>ΔE<sub>TST</sub></b>	Energie d'activation nécessaire pour atteindre l'état de transition d'une réaction catalytique (à p constante, l'enthalpie d'activation), J mol <sup>-1</sup>
<b>G</b>	Energie de Gibbs, J ou J mol <sup>-1</sup>
<b>ΔG</b>	Changement d'énergie de Gibbs dans un processus chimique, J ou J mol <sup>-1</sup>
<b>ΔG<sub>e</sub></b>	Energie de déformation élastique d'un cristal, J
<b>ΔG<sup>0</sup><sub>r</sub></b>	Enthalpie libre standard de réaction, J ou J mol <sup>-1</sup>
<b>G<sub>s</sub></b>	Energie d'excès de Gibbs, J ou J mol <sup>-1</sup>
<b>G<sub>min</sub></b>	Energie de Gibbs minimale, J ou J mol <sup>-1</sup>
<b>H</b>	Enthalpie, J ou J mol <sup>-1</sup>

$\Delta H_r$	Enthalpie de réaction, J ou J mol <sup>-1</sup>
$(hkl)$	Indices de Miller, sans unité
$h$	Echange de chaleur d'un système, J ou J mol <sup>-1</sup>
$h_i$	Distance du centre de la nanoparticule à la i <sup>ème</sup> facette d'un polyèdre de Wulff
$I$	Courant électrique, A
$I_{HAADF}$	Intensité d'une image HAADF enregistrée sur un diamètre de la nanoparticule
$i$	Courant spécifique (par gramme de catalyseur), A g <sup>-1</sup>
$i_0$	Densité de courant d'échange pour une réaction électrocatalytique à $p$ et $T$ données, A cm <sub>Pt</sub> <sup>-2</sup>
$j$	Densité de courant rapportée à l'aire géométrique, A cm <sup>-2</sup>
$j_{Pt}$	Densité de courant rapportée à l'aire spécifique de Pt, A cm <sub>Pt</sub> <sup>-2</sup>
$j_{ionic}$	Densité de courant ionique, A cm <sup>-2</sup>
$j_{electronic}$	Densité de courant électronique, A cm <sup>-2</sup>
$k$	Constante en imagerie STEM-HAADF
$k_F$	Moment de Fermi, m <sup>-1</sup>
$k_j$	Energie de formation de la j <sup>ème</sup> arête
$L$	Dimension caractéristique d'une cristallite (pour une sphère son diamètre), nm
$l_j$	Longueur de la j <sup>ème</sup> arête d'un cuboctaèdre, nm
$l_{CL}$	Epaisseur de la couche catalytique, cm
$m_X$	Masse de l'espèce X, g
$M$	Masse molaire, g mol <sup>-1</sup>
$n$	Ordre d'un cuboctaèdre ou d'un icosaèdre (nombre de couches atomiques qui entourent l'atome central), sans unité
$N$	Nombre d'atomes présents dans une colonne atomique (en STEM-HAADF)
$N_i$	Nombre de particules des espèces chimiques $i$ , sans unité
$N_s$	Nombre d'atomes présents à la surface d'une nanoparticule, sans unité
$N_{total}$	Nombre total d'atomes contenus dans une nanoparticule, sans unité
$p$	Pression, Pa (N m <sup>-2</sup> ou kg m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> en unités SI)
$\Delta p_L$	Pression d'excès de Laplace, N m <sup>-1</sup>
$Q$	Charge requise pour effectuer un processus électrochimique, C
$RH$	Humidité relative, %
$R_\Omega$	Résistance électrique, ohm
$R_e$	Résistance d'un électrolyte, ohm
$S$	Entropie d'un système, J K <sup>-1</sup> (ou kg m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> en unités SI)
$S_{Pt}$	Surface spécifique de platine, m <sup>2</sup> g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>
$T$	Température, K
$U$	Energie interne de toutes les particules contenues dans un système, J
$V$	Volume, cm <sup>3</sup>
$v$	Vitesse linéaire de balayage en potentiel, V s <sup>-1</sup>
$V_{m,i}$	Volume molaire d'une espèce $i$ , nm <sup>3</sup> atome <sup>-1</sup>
$[X]$	Concentration molaire de l'espèce X, mol L <sup>-1</sup> ou mol cm <sup>-3</sup>
$X_{ads}$	Espèce adsorbée sur une surface ( $X = CO, H, O, OH...$ )
$Z$	Numéro atomique d'un élément, sans unité
$Z_X$	Numéro atomique de l'élément X, sans unité
$W$	Travail, J

### 11.1.2. Symboles grecs

$\alpha_{BEP}$	Constante de proportionnalité liée à la nature de l'état de transition, sans unité
----------------	--

$\alpha_{\text{ox/red}}$ :	Coefficient de symétrie en électrooxydation / réduction, sans unité
$\beta_{\text{adh}}$	Travail d'adhésion d'une cristallite sur son support, J cm <sup>-2</sup>
$\delta$	Différence d'énergie entre les niveaux d'énergie électronique d'un matériau, eV
$\epsilon_k$	Energie de formation du k <sup>ième</sup> sommet, J
$\epsilon_{\text{Pt}}$	Facteur d'efficacité du métal platine dans les couches catalytiques de PEMFC
$\gamma_i$	Tension superficielle d'une espèce <i>i</i> , J m <sup>-2</sup> (dyne cm <sup>-1</sup> )
$\eta$	Surtension électrochimique (E - E <sub>eq</sub> ), V
$\mu_i$	Potentiel chimique des espèces chimiques <i>i</i> , J mol <sup>-1</sup>
$\mu_{(d)}$	Potentiel chimique d'une nanoparticule de diamètre <i>d</i> , J mol <sup>-1</sup>
$\mu_{(d = \infty)}$	Potentiel chimique de la phase métallique volumique, J mol <sup>-1</sup>
$\theta_x$	Taux de recouvrement de l'espèce X sur une surface (nombre de moles adsorbées/nombre de moles en surface), sans unité.
$\rho$ :	Masse volumique, g cm <sup>-3</sup>
$\sigma$	Energie libre de surface, J m <sup>-2</sup>
$\tau$	Constante de temps d'un système électrochimique
$u_{\text{Pt}}$	Taux d'utilisation du métal platine dans les couches catalytiques de PEMFC
$\bar{v}$	Nombre d'onde, cm <sup>-1</sup>
$\omega$ :	Vitesse de rotation de l'électrode tournante, tours s <sup>-1</sup>

### 11.1.3. Constantes

<i>F</i>	Constante de Faraday (96485 C mol <sup>-1</sup> )
<i>k<sub>B</sub></i>	Constante de Boltzmann (1,380 × 10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup> )
<i>N<sub>A</sub></i>	Nombre d'Avogadro (6,022 × 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup> )
<i>R</i>	Constante des gaz parfaits (8,314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )

## 11.2. Acronymes

Certains des acronymes utilisés dans ce travail suivent la notation en langue anglaise

<b>AI</b>	Agence pour l'Innovation Industrielle
<b>ANR</b>	Agence Nationale de la Recherche
<b>CC</b>	Cubic-Centered, Réseau cristallographique cubique centré
<b>CCB</b>	Catalyst-Coated Backing, couche catalytique déposée sur la GDL
<b>CCM</b>	Catalyst-Coated Membrane, couche catalytique déposée sur la PEM
<b>CL</b>	Catalytic Layer, Couche catalytique
<b>CNRS</b>	Centre National de la Recherche Scientifique
<b>C. R.</b>	Chargé de recherche CNRS
<b>CV</b>	Cyclic Voltammetry, voltampérométrie cyclique
<b>DLI-MOCVD</b>	Direct Liquid injection Metal Organic Chemical Vapor Deposition, procédé de dépôt chimique en phase vapeur
<b>DFT</b>	Density Functional Theory, théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>DMFC</b>	Direct Methanol Fuel Cell, pile à combustible à oxydation directe de méthanol
<b>D. R.</b>	Directeur de recherche CNRS
<b>EQCM</b>	Electrochemical Quartz-Crystal Microbalance, microbalance électrochimique à cristal de quartz
<b>EXAFS</b>	Extended X-ray Absorption Fine Structure, spectrométrie d'absorption des rayons X
<b>FCC</b>	Face-Centered Cubic, Réseau cristallographique cubique faces centrées

<b>FEG-SEM</b>	Field Emission Gun - Scanning Electron Microscopy, microscopie électronique à balayage à effet de champ
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infra-Red spectroscopy, spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier
<b>GC</b>	Glassy Carbon, carbone vitreux
<b>GDE</b>	Gas-Diffusion Electrode, électrode à diffusion de gaz
<b>GDL</b>	Gas Diffusion Layer, couche de diffusion gazeuse
<b>HAADF</b>	Voir STEM-HAADF
<b>HCP</b>	Hexagonal Close-Packed, réseau cristallographique hexagonal compact
<b>HOPG</b>	Highly-Oriented Pyrolytic Graphite, graphite pyrolytique hautement orienté
<b>HOR</b>	Hydrogen Oxidation Reaction, réaction d'électrooxydation du dihydrogène
<b>ICP-AES</b>	Inductively Coupled-Plasma Atomic Emission Spectroscopy, spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif
<b>LEED</b>	Low Energy Electron Diffraction, diffraction d'électrons lents
<b>LEISS</b>	Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy, spectroscopie de diffusion d'ions à faible énergie
<b>MCF</b>	Maître de conférences
<b>MEA</b>	Membrane-Electrodes Assembly, assemblage membrane-électrodes
<b>MOR</b>	Methanol Oxidation Reaction, réaction d'électrooxydation du méthanol
<b>NHE</b>	Normal Hydrogen Electrode, électrode normale à hydrogène
<b>NSTF</b>	NanoStructured Thin Film catalysts, film mince d'électrocatalyseur supporté sur un whisker organique (développé par 3M)
<b>ORR</b>	Oxygen Reduction Reaction, réaction d'électroréduction du dioxygène
<b>RHE</b>	Reversible Hydrogen Electrode, électrode réversible à hydrogène
<b>PEM</b>	Proton Exchange Membrane, membrane échangeuse de protons
<b>PEMFC</b>	Proton Exchange Membrane Fuel Cell, pile à combustible à membrane échangeuse de protons
<b>RHE</b>	Réversible Hydrogen Electrode, électrode réversible à hydrogène
<b>RHEED</b>	Reflection High Energy Electron Diffraction, diffraction d'électrons rapides en incidence rasante
<b>SAD</b>	Surface-Averaged Distribution, distribution des atomes à la surface du nanomatériau
<b>SAXS</b>	Small-Angle X-ray Scattering, diffusion de rayons X aux petits angles
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy, microscopie électronique à balayage
<b>SI</b>	International System of Units, système international d'unités
<b>STEM-HAADF</b>	Scanning Transmission Electron Microscopy with High Angle Annular Dark Field, microscopie électronique à transmission en mode balayage en transmission avec un détecteur annulaire champ sombre à grand angle
<b>STM</b>	Scanning Tunneling Microscopy, microscopie à effet tunnel
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy, microscopie électronique en transmission
<b>TUM</b>	Technische Universität München, Université Technique de Munich
<b>UPS</b>	Ultraviolet Photoemission Spectroscopy, spectrométrie photonique ultra-violet
<b>UHV</b>	Ultra-High Vacuum, ultra-haut vide
<b>upd</b>	Under-Potential Deposition, dépôt en sous-tension
<b>X-EDS</b>	X-ray Energy Dispersive Spectroscopy, spectrométrie X par dispersion d'énergie
<b>XRD</b>	X Ray Diffraction, diffraction des rayons X
<b>XPS</b>	X-ray Photoelectron Spectroscopy, spectrométrie de photoélectrons X

## 12. Références

---

- [1] F. Maillard, F. Gloaguen, F. Hahn, J.-M. Léger, *Fuel Cells*, **2** (2002) 143.
- [2] F. Maillard, F. Gloaguen, J.M. Léger, *J. Appl. Electrochem.*, **33** (2003) 1.
- [3] F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, J.M. Léger, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3431.
- [4] F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, *Faraday Discuss.*, **125** (2004) 357.
- [5] F. Maillard, S. Pronkin, E.R. Savinova, Size effects in electrocatalysis of fuel cells reactions on supported metal nanoparticles, dans: M.T.M. Koper (Ed.) *Fuel cell catalysis: a surface science approach*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2009, pp. 507.
- [6] F. Maillard, E.R. Savinova, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, **599** (2007) 221.
- [7] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauf, U. Stimming, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** (2005) 385.
- [8] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Chemphyschem*, **1** (2000) 162.
- [9] H.A. Gasteiger, Electrocatalysis, Catalyst Degradation, and Operation at < 0°C of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Fundamentals of Fuel Cells 2011*, Grenoble, 2011.
- [10] H.A. Gasteiger, W. Gu, R. Makharia, M.F. Mathias, B. Sompalli, Beginning-of-life MEA performance - Efficiency loss contributions, dans: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.) *Handbook of fuel cells - Fundamentals, technology and applications*, vol. 3, John Wiley & Sons, Chichester, 2009, pp. 593.
- [11] E. Billy, F. Maillard, A. Morin, L. Guétaz, F. Emmieux, C. Thurier, P. Doppelt, S. Donet, S. Mailley, *J. Power Sources*, **195** (2010) 2737.
- [12] H.A. Gasteiger, J.E. Panels, S.G. Yan, *J. Power Sources*, **127** (2004) 162.
- [13] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, *Appl. Catal. B*, **56** (2005) 9.
- [14] <http://www.platinor.fr/cours-or-platine.php>, 2011.
- [15] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, *Science*, **324** (2009) 48.
- [16] E. Roduner, *Nanoscopic materials. Size-dependent phenomena: lecture notes in physical chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006.
- [17] G.A. Somorjai, *Introduction to surface chemistry and catalysis*, 1<sup>st</sup> Edition ed., Wiley, John & Sons, 1994.
- [18] A. Cornet, J.P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces*, EDP Sciences, Paris, 1998.
- [19] W. Schmickler, E. Leiva, *J. Electroanal. Chem.*, **453** (1998) 61.
- [20] M. Payne, N. Roberts, R. Needs, M. Needels, J. Joannopoulos, *Surf. Sci.*, **211/212** (1989) 1.
- [21] W.J. Plieth, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 3166.
- [22] C.T. Campbell, S.C. Parker, D.E. Starr, *Science*, **298** (2002) 811.
- [23] R.M. Darling, J.P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A1523.
- [24] Y. Shao-Horn, W. Sheng, S. Chen, P. Ferreira, E. Holby, D. Morgan, *Topics Catal.*, **46** (2007) 285.
- [25] E.F. Holby, W.C. Sheng, Y. Shao-Horn, D. Morgan, *Energy Environ. Sci.*, **2** (2009) 865.
- [26] E.L. Nagaev, *Phys. Rep.*, **222** (1992) 199.
- [27] N.F. Uvarov, V.V. Boldyrev, *Russ. Chem. Rev.*, **70** (2001) 265.
- [28] V.M. Samsonov, N.Y. Sdobnyakov, A.N. Bazulev, *Colloids Surf., A*, **239** (2004) 113.
- [29] P. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev. A*, **13** (1976) 2287.
- [30] C.Q. Sun, *Prog. Solid State Chem.*, **35** (2007) 1.
- [31] S.G. Rinaldo, J. Stumper, M. Eikerling, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 5773.
- [32] S.G. Rinaldo, W. Lee, J. Stumper, M. Eikerling, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14** (2011) B47.

- [33] G. Horanyi, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 2967.
- [34] A. Schroeder, J. Fleig, D. Gryaznov, J. Maier, W. Sitte, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 12274.
- [35] P.L. Redmond, A.J. Hallock, L.E. Brus, *Nano Lett.*, **5** (2005) 131.
- [36] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, L. Guétaz, J. André, E. Rossinot, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) B1887.
- [37] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, M. Chatenet, L. Guétaz, J. André, E. Rossinot, *Special Issue of Electrochimica Acta*, **56** (2011) 10658.
- [38] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) B96.
- [39] E.R. Savinova, A.L. Chuvilin, V.N. Parmon, *J. Mol. Catal.*, **48** (1988) 217.
- [40] E.R. Savinova, Size and structural effects in electrocatalysis, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, 2006, pp. 285.
- [41] V.N. Parmon, *Dokl. Phys. Chem.*, **413** (2007) 42.
- [42] M.G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday. Soc.*, **34** (1938) 11.
- [43] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L.B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl, C.J.H. Jacobsen, *J. Catal.*, **209** (2002) 275.
- [44] T. Bligaard, J.K. Nørskov, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 5512.
- [45] R.A. van Santen, M. Neurock, Reactivity index relations in theoretical heterogeneous catalysis, dans: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Darmstadt, 2008, pp. 1415.
- [46] A.I. Frenkel, C.W. Hills, R.G. Nuzzo, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 12689.
- [47] C.R. Henry, *Surf. Sci. Rep.*, **31** (1998) 235.
- [48] W. Romanowski, *Surf. Sci.*, **18** (1969) 373.
- [49] J.J. Burton, *Catal. Rev.*, **9** (1974) 209
- [50] C. Mottet, Étude par simulation numérique d'agrégats libres mono- et bi-métalliques, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, Marseille, 1997, pp. 187.
- [51] C. Mottet, J. Goniakowski, F. Baletto, R. Ferrando, G. Treglia, *Phase Transitions*, **77** (2004) 101.
- [52] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Mottet, *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 3856.
- [53] M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, D.I. Kochubey, K.I. Zamaraev, *Faraday Discuss.*, **92** (1991) 13.
- [54] F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.*, **77** (2005) 371.
- [55] P.M. Ajayan, L.D. Marks, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 585.
- [56] C. Henry, Adsorption and reaction at supported model catalysts, dans: A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas (Eds.) *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Eds. Marcel Dekker, New York, 2003, pp. 239.
- [57] Y. Sun, L. Zhuang, J. Lu, X. Hong, P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 15465.
- [58] J.M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, J.L. Morán-López, *Nanostruct. Mater.*, **8** (1997) 269.
- [59] R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.*, **15** (1969) 189.
- [60] R. Van Hardeveld, A. Van Montfoort, *Surf. Sci.*, **4** (1966) 396.
- [61] K. Kinoshita, *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [62] K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 845.
- [63] C. Herring, dans: R. Gomer, C.S. Smith (Eds.) *Structure and properties of solid surfaces*, The University of Chicago Press, Chicago, 1952, pp. 581.

- [64] V.P. Zhdanov, *Surf. Sci. Rep.*, **45** (2002) 233.
- [65] E.V. Kovalyov, E.D. Resnyanskii, V.I. Elokhin, B.S. Bal'zhinimaev, A.V. Myshlyavtsev, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 784
- [66] E.V. Kovalyov, V.I. Elokhin, A.V. Myshlyavtsev, *J. Comput. Chem.*, **29** (2007) 79.
- [67] M. Cabie, S. Giorgio, C.R. Henry, M.R. Axet, K. Philippot, B. Chaudret, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 2160.
- [68] A.S. Ramachandran, S.L. Anderson, A.K. Datye, *Ultramicroscopy*, **51** (1993) 282.
- [69] G. Rupprechter, H.-J. Freund, *Topics Catal.*, **14** (2000) 3.
- [70] S. Mukerjee, J. McBreen, *J. Electroanal. Chem.*, **448** (1998) 163.
- [71] H. Kikuchi, W. Ouchida, M. Nakamura, C. Goto, M. Yamada, N. Hoshi, *Electrochem. Com.*, **12** (2010) 544.
- [72] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology and applications, Wiley, Chichester, 2003.
- [73] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.*, **1** (1992) 1.
- [74] C.W. Mays, J.S. Vermaak, D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Surf. Sci.*, **12** (1968) 134.
- [75] J.S. Vermaak, C.W. Mays, D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Surf. Sci.*, **12** (1968) 128.
- [76] J.S. Vermaak, D. Kuhlmann-Wilsdorf, *J. Phys. Chem.*, **72** (1968) 4150.
- [77] H.J. Wasserman, J.S. Vermaak, *Surf. Sci.*, **32** (1972) 168.
- [78] M. Klimenkov, S. Nepijko, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, R. Schlögl, H.-J. Freund, *Surf. Sci.*, **391** (1997) 27.
- [79] S. Krueger, S. Vent, N. Roesch, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **101** (1997) 1640.
- [80] C. Binns, *Surf. Sci. Rep.*, **44** (2001) 1.
- [81] G. Pacchioni, F. Illas, Electronic structure and chemisorption properties of supported metal clusters: model calculations, dans: A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas (Eds.) *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticles surfaces*, Marcel Dekker, New York, 2003, pp. 65.
- [82] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17** (1962) 975.
- [83] M. Mavrikakis, B. Hammer, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 2819.
- [84] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, *J. Mol. Catal. A.*, **115** (1997) 421.
- [85] M. Eikerling, A. Kornyshev, A. Kulikovskiy, *Fuel Cell Rev.*, **1** (2005) 15.
- [86] M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, **261** (1989) 375.
- [87] J. Kaiser, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, L. Joerissen, E.R. Savinova, *J. Appl. Electrochem.*, **37** (2007) 1429.
- [88] S. Guerin, B.E. Hayden, C.E. Lee, C. Mormiche, J.R. Owen, A.E. Russell, B. Theobald, D. Thompsett, *J. Comb. Chem.*, **6** (2004) 149.
- [89] S.W. Lee, S. Chen, J. Suntivich, K. Sasaki, R.R. Adzic, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1** (2010) 1316.
- [90] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **107** (1980) 205.
- [91] J. Clavilier, C. Lamy, J.M. Léger, *J. Electroanal. Chem.*, **125** (1981) 249.
- [92] J. Clavilier, R. Parsons, R. Durand, C. Lamy, J.M. Léger, *J. Electroanal. Chem.*, **124** (1981) 321.
- [93] N.M. Markovic, P.N. Ross, *Surf. Sci. Rep.*, **45** (2002) 117.
- [94] M. Inaba, M. Ando, A. Hatanaka, A. Nomoto, K. Matsuzawa, A. Tasaka, T. Kinumoto, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, **52** (2006) 1632.
- [95] V. Komanicky, A. Menzel, K.-C. Chang, H. You, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 23543.
- [96] F. Elkadiri, R. Faure, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **301** (1991) 177.
- [97] N.M. Markovic, R.R. Adzic, B.D. Cahan, E.B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **377** (1994) 249.
- [98] N. Markovic, H. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1591.

- [99] R. Adzic, Recent advances in the kinetics of oxygen reduction, dans: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.) *Electrocatalysis*, Wiley-VCH Inc., New York, 1998, pp. 197.
- [100] G.A. Attard, O. Hazzazi, P.B. Wells, V. Climent, E. Herrero, J.M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, **568** (2004) 329.
- [101] J. Jiang, A. Kucernak, *J. Electroanal. Chem.*, **567** (2004) 123.
- [102] J. Jiang, A. Kucernak, *J. Electroanal. Chem.*, **576** (2005) 223.
- [103] V. Climent, N. Garcia-Araez, E. Herrero, J.M. Feliu, *Russ. J. Electrochem.*, **42** (2006) 1145.
- [104] B. Beden, C. Lamy, N.R. Detacconi, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 691.
- [105] M.T.M. Koper, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, J.J. Lukkien, P.A.J. Hilbers, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 6051.
- [106] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 12938.
- [107] N.P. Lebedeva, A. Rodes, J.M. Feliu, M.T.M. Koper, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 9863.
- [108] B. Love, J. Lipkowski, *ACS Symp. Ser.*, **378** (1988) 484.
- [109] A.V. Petukhov, W. Akemann, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Surf. Sci.*, **404** (1998) 182.
- [110] R.R. Adzic, A.V. Tripkovic, N.M. Markovic, *J. Electroanal. Chem.*, **150** (1983) 79.
- [111] H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 12020.
- [112] S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.*, **461** (1999) 14.
- [113] J.M. Léger, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 767.
- [114] T. Iwasita, Methanol and CO electrooxidation, dans: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.) *Handbook of fuel cells - Fundamentals, technology and applications*, vol. 2, John Wiley and Sons, 2003, pp. 603.
- [115] C.S. Kim, W.J. Tornquist, C. Korzeniewski, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 6484.
- [116] V. Climent, R. Gomez, J.M. Feliu, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 629.
- [117] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, E. Herrero, J.M. Feliu, R.A. Van Santen, *J. Electroanal. Chem.*, **487** (2000) 37.
- [118] M.T.M. Koper, J.J. Lukkien, N.P. Lebedeva, J.M. Feliu, R.A. van Santen, *Surf. Sci.*, **478** (2001) L339.
- [119] T.H.M. Housmans, M.T.M. Koper, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 8557.
- [120] M.D. Macia, J.M. Campina, E. Herrero, J.M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, **564** (2004) 141.
- [121] T.H.M. Housmans, A.H. Wonders, M.T.M. Koper, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 10021.
- [122] V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.*, **39** (2000) 25.
- [123] L.M. Plyasova, I.Y. Molina, A.N. Gavrilov, S.V. Cherepanova, O.V. Cherstiouk, N.A. Rudina, E.R. Savinova, G.A. Tsirlina, *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 4477.
- [124] O.V. Cherstiouk, A.N. Gavrilov, L.M. Plyasova, I.Y. Molina, G.A. Tsirlina, E.R. Savinova, *J. Solid State Electrochem.*, **12** (2008) 497.
- [125] O. Antoine, Préparation et activité électrocatalytique de nanoparticules de platine dans les électrodes de piles à combustible à membrane échangeuse de protons, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1998, pp. 203.
- [126] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, P. Ozil, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 3681.
- [127] F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, P. Ozil, *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 863.
- [128] A. Gamez, D. Richard, P. Gallezot, F. Gloaguen, R. Faure, R. Durand, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 307.
- [129] A. Kabbabi, F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **373** (1994) 251.
- [130] J. Giner, C. Hunter, *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969) 1124.

- [131] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stab, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 2354.
- [132] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1296.
- [133] S. Srinivasan, H.D. Hurwitz, *Electrochim. Acta*, **12** (1967) 495.
- [134] S. Park, S.A. Wasileski, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 9719.
- [135] F. Maillard, E. Savinova, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 17893.
- [136] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods - Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Weinheim, 2001.
- [137] F. Gloaguen, P. Convert, S. Gamburgzev, O.A. Velez, S. Srinivasan, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 3767.
- [138] F. Gloaguen, R. Durand, *J. Appl. Electrochem.*, **27** (1997) 1029.
- [139] K.A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 3283.
- [140] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, E.R. Savinova, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 3851.
- [141] S. Guerin, B.E. Hayden, D. Pletcher, M.E. Rendall, J.-P. Suchsland, *J. Comb. Chem.*, **8** (2006) 679.
- [142] Y. Takasu, N. Ohashi, X.G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, K. Yahikozawa, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 2595.
- [143] K. Yahikozawa, Y. Fujii, Y. Matsuda, K. Nishimura, Y. Takasu, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 973.
- [144] Y. Takasu, T. Iwazaki, W. Sugimoto, Y. Murakami, *Electrochem. Com.*, **2** (2000) 671.
- [145] X.-G. Zhang, T. Arikawa, Y. Murakami, K. Yahikozawa, Y. Takasu, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 1889.
- [146] M. Boudart, *Adv. Cat.*, **20** (1969) 153.
- [147] R.I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, John Wiley & Sons, Chichester, 1996.
- [148] L. Genies, R. Faure, R. Durand, *Electrochim. Acta*, **44** (1998) 1317.
- [149] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. vanVeen, *J. Electroanal. Chem.*, **382** (1995) 65.
- [150] B. Andreas, F. Maillard, J. Kocylo, E.R. Savinova, M. Eikerling, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 21028.
- [151] Y. Takasu, X.G. Zhang, S. Minoura, Y. Murakami, *Appl. Surf. Sci.*, **121** (1997) 596.
- [152] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, E.R. Savinova, *J. Electroanal. Chem.*, **554** (2003) 241.
- [153] K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 14433.
- [154] F. Maillard, S. Pronkin, E.R. Savinova, Influence of size on the electrocatalytic activities of supported metal nanoparticles in fuel cells related reactions, dans: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, H. Yokokawa (Eds.) *Handbook of fuel cells - Fundamentals, technology and applications*, vol. 5, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2009, pp. 91.
- [155] F. Maillard, A. Bonnefont, M. Chatenet, L. Guétaz, B. Doisneau-Cottignies, H. Roussel, U. Stimming, *Electrochim. Acta*, **53** (2007) 811.
- [156] F. Maillard, G.Q. Lu, A. Wieckowski, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 16230.
- [157] F. Maillard, E. Peyrelade, Y. Soldo-Olivier, M. Chatenet, E. Chainet, R. Faure, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 1958.
- [158] F. Maillard, P. Simonov, E.R. Savinova, Carbon materials as support for fuel cells electrocatalysts, dans: P. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.) *Carbon Materials for Catalysis*, vol. 5, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2009, pp. 429.

- [159] F. Micoud, F. Maillard, A. Bonnefont, N. Job, M. Chatenet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 1182.
- [160] F. Micoud, F. Maillard, A. Gourgaud, M. Chatenet, *Electrochem. Com.*, **11** (2009) 651.
- [161] A.B. Anderson, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3759.
- [162] B.E. Conway, *Prog. Surf. Sci.*, **49** (1995) 331.
- [163] I. Takahashi, S.S. Kocha, *J. Power Sources*, **195** (2010) 6312.
- [164] S. Park, Y.T. Tong, A. Wieckowski, M.J. Weaver, *Langmuir*, **18** (2002) 3233.
- [165] S. Trasatti, O.A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.*, **327** (1992) 353.
- [166] K. Kinoshita, Small-particle effects and structural considerations for electrocatalysis, dans: J.O.M. Bockris, B.E. Conway, B.E. White (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1982, pp. 557.
- [167] G. Jerkiewicz, *Prog. Surf. Sci.*, **57** (1998) 137.
- [168] G.W. Watson, R.P.K. Wells, D.J. Willock, G.J. Hutchings, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 4889.
- [169] F. Maroun, F. Ozanam, O.M. Magnussen, R.J. Behm, *Science*, **293** (2001) 1811.
- [170] D.J. O'Rear, D.G. Löffler, M. Boudart, *J. Catal.*, **121** (1990) 131.
- [171] G. Bergeret, P. Gallezot, Particle size and dispersion measurement, dans: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, pp. 439.
- [172] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, dans: *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Wiley-Interscience, 2006.
- [173] A. Kabbabi, Modification de propriétés électrocatalytiques du platine par ajout de ruthénium, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1994, pp. 253.
- [174] A. Cuesta, A. Couto, A. Rincon, M.C. Perez, A. Lopez-Cudero, C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.*, **586** (2006) 184.
- [175] Y.M. Zhu, H. Uchida, M. Watanabe, *Langmuir*, **15** (1999) 8757.
- [176] A.B. Anderson, N.M. Neshev, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) E383.
- [177] S. Saravanan, B.D. Dunietz, N.M. Markovic, G. Somorjai, P.N. Ross, M. Head-Gordon, *J. Electroanal. Chem.*, **554-555** (2003) 459.
- [178] T.E. Shubina, C. Hartnig, M.T.M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 4215.
- [179] J.S. Filhol, M. Neurock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 402.
- [180] D.S. Strmcnik, D.V. Tripkovic, D. van der Vliet, K.C. Chang, V. Komanicky, H. You, G. Karapetrov, J. Greeley, V.R. Stamenkovic, N.M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 15332.
- [181] K.J.J. Mayrhofer, M. Arenz, B.B. Blizanac, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 5144.
- [182] K.A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf, *Colloids Surf., A*, **134** (1998) 193.
- [183] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, A.L. Chuvilin, E.R. Savinova, Proc. 198<sup>th</sup> ECS Meeting, Phoenix, Arizona, October 22-27, 2000.
- [184] A.N. Gavrilov, E.R. Savinova, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, S.V. Cherepanova, G.A. Tsirlina, V.N. Parmon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9** (2007) 5476.
- [185] J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Com.*, **8** (2006) 189.
- [186] J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, P. Rodriguez, E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz, Proc. ECS meeting, Quebec City, May 15-20, 2005, 2005.
- [187] M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 6819.
- [188] F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, *Faraday Discuss.*, **125** (2004) 391.

- [189] C. Mc Callum, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **70** (1976) 277.
- [190] T. Kobayashi, P.K. Babu, L. Gancs, J.H. Chung, E. Oldfield, A. Wieckowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 14164.
- [191] L.R. Becerra, C.A. Klug, C.P. Slichter, J.H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 12014.
- [192] E.R. Savinova, F. Hahn, N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 18521.
- [193] M. Chatenet, L. Guétaz, F. Maillard, Electron microscopy to study membrane electrode assembly (MEA) materials and structure degradation, dans: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, H. Yokokawa (Eds.) *Handbook of fuel cells - Fundamentals, technology and applications*, vol. 5, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2009, pp. 844.
- [194] P.J. Ferreira, G.J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) A2256.
- [195] M.F. Mathias, R. Makharia, H. Gasteiger, J.J. Conley, T.J. Fuller, G.J. Gittleman, S.S. Kocha, D.P. Miller, C.K. Mittelsteadt, T. Xie, S.G. Yan, P.T. Yu, *Interface*, **14** (2005) 24.
- [196] R. Makharia, S.S. Kocha, P.T. Yu, M.A. Sweikart, W. Gu, F.T. Wagner, H. Gasteiger, *ECS Trans.*, **1** (2006) 3.
- [197] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, *J. Electroanal. Chem.*, **248** (1988) 305.
- [198] S.A. Abbaro, A.C.C. Tseung, D.B. Hibbert, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 1106.
- [199] B.S. Hobbs, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972) 580.
- [200] B.S. Hobbs, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973) 766.
- [201] B.E. Hayden, D. Pletcher, J.P. Suchsland, L.J. Williams, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (2009) 1564.
- [202] C.H. Nien, I.M. Abdelrehim, T.E. Madey, *Surf. Rev. Lett.*, **6** (1999) 77.
- [203] C.H. Nien, T.E. Madey, *Surf. Sci.*, **435** (1999) 254.
- [204] J.G. Che, C.T. Chan, C.H. Kuo, T.C. Leung, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 4230.
- [205] C.Z. Dong, S.M. Shivaprasad, K.J. Song, T.E. Madey, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 9172.
- [206] N. Job, S. Berthon-Fabry, S. Lambert, M. Chatenet, F. Maillard, M. Brigaudet, J.-P. Pirard, Carbon xerogels as supports for catalysts and electrocatalysts, Carbon 2009 - International Carbon Conference, Biarritz, France, 2009.
- [207] Z.T. Xia, Q.P. Wang, M. Eikerling, Z.S. Liu, *Can. J. Chem.*, **86** (2008) 657.
- [208] N. Job, S. Lambert, M. Chatenet, C.J. Gommès, F. Maillard, S. Berthon-Fabry, J.R. Regalbuto, J.-P. Pirard, *Catal. Today*, **150** (2009) 119.
- [209] N. Job, F. Maillard, M. Chatenet, C.J. Gommès, S. Lambert, S. Hermans, J.R. Regalbuto, J.-P. Pirard, Synthesis and characterization of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts prepared by the Strong Electrostatic Adsorption method, dans: E.M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P.A. Jacobs, J.A. Martens, P. Ruiz (Eds.) *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts - Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Symposium*, vol. 175, Elsevier, Louvain-la-Neuve, 2010, pp. 169.
- [210] N. Job, F. Maillard, J. Marie, S. Berthon-Fabry, J.-P. Pirard, M. Chatenet, *J. Mater. Sci.*, **44** (2009) 6591.
- [211] J. Rooke, C. Matos, M. Chatenet, R. Sescousse, T. Budtova, S. Berthon-Fabry, R. Mosdale, F. Maillard, *ECS Trans.*, **33** (2010) 447.
- [212] J. Rooke, C. Matos, M. Chatenet, R. Sescousse, T. Budtova, S. Berthon-Fabry, R. Mosdale, F. Maillard, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) B779.
- [213] M. Chatenet, L. Dubau, N. Job, F. Maillard, The (electro)catalyst | membrane interface in the Proton Exchange Membrane Fuel Cell: similarities and differences with non-electrochemical Catalytic Membrane Reactors, 9<sup>th</sup> International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Lyon, France, 2009.
- [214] M. Chatenet, B. Molina Concha, L. Dubau, E. Guilminot, J. Durst, F. Maillard, Electrocatalysis in low temperature fuel cells; from the limitations of PEMFC to the promises

of DBFC, 62<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata, Japan, 2011.

[215] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts during PEMFC operation, 61<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nice, France, 2010.

[216] F. Maillard, L. Dubau, J. Durst, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, Surface reactivity, catalytic activity and durability of Pt<sub>3</sub>Co/C nanoparticles in PEMFCs, International Symposium on Portable Fuel Cells, Changxing, China, 2010.

[217] M. Chatenet, E. Guilminot, C. Iojoiu, J.Y. Sanchez, E. Rossinot, F. Maillard, Proc. 212<sup>nd</sup> ECS Meeting, Washington, United States of America, October 7<sup>th</sup>-12<sup>th</sup>, 2007, 2007.

[218] M. Chatenet, E. Guilminot, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, F. Maillard, *ECS Trans.*, **11** (2007) 1203.

[219] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, *ECS Trans.*, **33** (2010) 399.

[220] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, M. Chatenet, L. Guétaz, J. André, E. Rossinot, *Special issue of Fuel Cells*, (2011) DOI: 10.1002/face.201100073.

[221] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, *Electrochim. Acta*, **56** (2010) 776.

[222] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, *ECS Trans.*, **33** (2010) 407.

[223] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, *J. Electroanal. Chem.*, **599** (2007) 111.

[224] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome, C. Iojoiu, J.Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) B1106.

[225] C. Iojoiu, E. Guilminot, F. Maillard, M. Chatenet, J.Y. Sanchez, E. Claude, E. Rossinot, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) B1115.

[226] F. Maillard, L. Dubau, J. Durst, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, *Electrochem. Commun.*, **12** (2010) 1161.

[227] M.T. Paffett, K.A. Daube, S. Gottesfeld, C.T. Campbell, *J. Electroanal. Chem.*, **220** (1987) 269.

[228] U. Bardi, B.C. Beard, P.N. Ross, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6** (1988) 665.

[229] M.T. Paffett, J.G. Beery, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 1431.

[230] V. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J.K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 2897.

[231] V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 11970.

[232] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1409.

[233] U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3787.

[234] N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross, *Fuel Cells*, **1** (2001) 105.

[235] S. Chen, W.C. Sheng, N. Yabuuchi, P.J. Ferreira, L.F. Allard, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 1109.

[236] C.A. Reiser, L. Bregoli, T.W. Patterson, J.S. Yi, J.D.L. Yang, M.L. Perry, T.D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** (2005) A273.

[237] J.P. Meyers, R.M. Darling, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A1432.

[238] N. Takeuchi, T.F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) B770.

[239] N. Takeuchi, T.F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) B135.

[240] W. Gu, R.N. Carter, P.T. Yu, H.A. Gasteiger, *ECS Trans.*, **11** (2007) 963.

- [241] M.J. Kelly, G. Fafilek, J.O. Besenhard, H. Kronberger, G.E. Nauer, *J. Power Sources*, **145** (2005) 249.
- [242] T. Okada, Y. Ayato, H. Satou, M. Yuasa, I. Sekine, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 6980.
- [243] T. Okada, Y. Ayato, M. Yuasa, I. Sekine, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 3315.
- [244] B.C. Beard, P.N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3368.
- [245] V. Jalan, E.J. Taylor, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 2299.
- [246] F. Maillard, Influence de la structure d'électrocatalyseurs nanodispersés sur les réactions impliquées dans une pile à combustion directe de méthanol, Université de Poitiers, Poitiers, 2002, pp. 190.
- [247] U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 4181.
- [248] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 8813.
- [249] E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez, *J. Power Sources*, **160** (2006) 957.
- [250] A.K. Niessen, A.R. Miedema, F.R. de Boer, R. Boom, *Physica B+C*, **151** (1988) 401.
- [251] Y. Ma, P.B. Balbuena, *Surf. Sci.*, **603** (2009) 349.
- [252] R. Callejas-Tovar, W. Liao, J.M.M. de la Hoz, P.B. Balbuena, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 4104.
- [253] Y.D. Yin, R.M. Rioux, C.K. Erdonmez, S. Hughes, G.A. Somorjai, A.P. Alivisatos, *Science*, **304** (2004) 711.
- [254] H.J. Fan, U. Gosele, M. Zacharias, *Small*, **3** (2007) 1660.
- [255] H. Mehrer, *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [256] H.-C. Yu, D.-H. Yeon, A. Van der Ven, K. Thornton, *Acta Mater.*, **55** (2007) 6690.
- [257] E. Kirkendall, L. Thomassen, C. Uethegrove, *Trans. Am. Inst. Min. Metal. Eng.*, **133** (1939) 186.
- [258] E.O. Kirkendall, *Trans. Am. Inst. Min. Metal. Eng.*, **147** (1942) 104.
- [259] A.D. Smigelskas, E.O. Kirkendall, *Trans. Am. Inst. Min. Metal. Eng.*, **171** (1947) 130.
- [260] G.E. Ramirez-Caballero, Y. Ma, R. Callejas-Tovar, P.B. Balbuena, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 2209
- [261] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G.F. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Nature Mater.*, **6** (2007) 241.
- [262] L. Dubau, J. Durst, L. Guetaz, F. Maillard, M. Chatenet, J. Andre, E. Rossinot, *ECS Trans.*, **41** (2011) 827.
- [263] A.A. Kulikovskiy, *Electrochem. Com.*, **12** (2010) 1780.
- [264] J. Shen, J. Zhou, N.G.C. Astrath, T. Navessin, Z.-S. Liu, C. Lei, J.H. Rohling, D. Bessarabov, S. Knights, S. Ye, *J. Power Sources*, **196** (2011) 674.
- [265] O. Antoine, Y. Bultel, P. Ozil, R. Durand, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 4493.
- [266] S. Chupin, T. Colinart, S. Didierjean, Y. Dubé, K. Agbossou, G. Maranzana, O. Lottin, *J. Power Sources*, **195** (2010) 5213.
- [267] A.B. Geiger, R. Eckl, A. Wokaun, G.G. Scherera, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A394.
- [268] P.C. Ghosh, T. Wuster, H. Dohle, N. Kimiaie, J. Mergel, D. Stolten, *J. Power Sources*, **154** (2006) 184.
- [269] Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, T.-H. Yang, G.-G. Park, C.-S. Kim, *J. Power Sources*, **118** (2003) 193.
- [270] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Langmuir*, **13** (1997) 5974.
- [271] W. Chrzanowski, H. Kim, A. Wieckowski, *Catal. Lett.*, **50** (1998) 69.
- [272] S.R. Brankovic, J. McBreen, R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.*, **503** (2001) 99.
- [273] S.R. Brankovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, *J. Serb. Chem. Soc.*, **66** (2001) 887.

- [274] S.R. Brankovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, *Surf. Sci.*, **474** (2001) L173.
- [275] Z. Jusys, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 10874.
- [276] Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, *Langmuir*, **19** (2003) 6759.
- [277] E.A. Batista, T. Iwasita, *Langmuir*, **22** (2006) 7912.
- [278] T.E. Madey, K. Pelhos, W. Chen, *Surf. Sci.*, **549** (2004) 1.
- [279] I. Ermanoski, C.K. Kim, S.P. Kelty, T.E. Madey, *Surf. Sci.*, **596** (2005) 89.
- [280] I. Ermanoski, K. Pelhos, W.H. Chen, J.S. Quinton, T.E. Madey, *Surf. Sci.*, **549** (2004) 1.
- [281] P. Kaghazchi, F.C. Simeone, K.A. Soliman, L.A. Kibler, T. Jacob, *Faraday Discuss.*, **140** (2009) 69.
- [282] T.E. Madey, W. Chen, H. Wang, P. Kaghazchi, T. Jacob, *Chem. Soc. Rev.*, **37** (2008) 2310.
- [283] K.A. Soliman, F.C. Simeone, L.A. Kibler, *Electrochem. Com.*, **11** (2009) 31.
- [284] T. Pajkossy, L.A. Kibler, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **582** (2005) 69.
- [285] T. Pajkossy, L.A. Kibler, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **600** (2007) 113.
- [286] S. Brimaud, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Léger, F. Gerard, S. Pronier, M. Leoni, *J. Electroanal. Chem.*, **602** (2007) 226.
- [287] S. Brimaud, S. Pronier, C. Coutanceau, J.M. Léger, *Electrochem. Com.*, **10** (2008) 1703.
- [288] Z.Y. Zhou, N. Tian, Z.Z. Huang, D.J. Chen, S.G. Sun, *Faraday Discuss.*, **140** (2008) 81.
- [289] P. Urchaga, S. Baranton, T. Napporn, C. Coutanceau, *Electrocatalysis*, **1** (2010) 3.
- [290] P. Andreazza, C. Mottet, C. Andreazza-Vignolle, J. Penuelas, H.C.N. Tolentino, M. De Santis, R. Felici, N. Bouet, *Phys. Rev. B*, **82** (2010).
- [291] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, C. Mottet, M. De Santis, H.C.N. Tolentino, *European Physical Journal-Special Topics*, **167** (2009) 19.
- [292] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, H.C.N. Tolentino, M. De Santis, C. Mottet, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008).
- [293] J. Penuelas, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, A. Ouerghi, N. Bouet, *Surf. Sci.*, **602** (2008) 545.
- [294] K.H. Kangasniemi, D.A. Condit, T.D. Jarvi, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) E125.
- [295] F. Maillard, A. Bonnefont, F. Micoud, *Electrochem. Commun.*, **13** (2011) 1109.
- [296] Z.Y. Liu, J.L. Zhang, P.T. Yu, J.X. Zhang, R. Makharia, K.L. More, E.A. Stach, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) B906.
- [297] K. Kinoshita, J. Bett, *Carbon*, **11** (1973) 237.
- [298] J. Willsau, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, **161** (1984) 93.
- [299] L.M. Roen, C.H. Paik, T.D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (2004) A19.
- [300] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, C. Merten, *J. Power Sources*, **176** (2008) 444.
- [301] N. Linse, L. Gubler, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 7541.
- [302] M.S. Wilson, J.A. Valerio, S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 355.
- [303] K.J.J. Mayrhofer, S.J. Ashton, J.C. Meier, G.K.H. Wiberg, M. Hanzlik, M. Arenz, *J. Power Sources*, **185** (2008) 734.
- [304] K.J.J. Mayrhofer, J.C. Meier, S.J. Ashton, G.K.H. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz, *Electrochem. Com.*, **10** (2008) 1144.
- [305] S. Zils, M. Timpel, T. Arlt, A. Wolz, I. Manke, C. Roth, *Fuel Cells*, **10** (2010) 966.

- [1] F. Maillard, F. Gloaguen, F. Hahn, J.-M. Léger, *Fuel Cells*, **2** (2002) 143.
- [2] F. Maillard, F. Gloaguen, J.M. Léger, *J. Appl. Electrochem.*, **33** (2003) 1.
- [3] F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, J.M. Léger, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3431.
- [4] F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, *Faraday Discuss.*, **125** (2004) 357.
- [5] F. Maillard, S. Pronkin, E.R. Savinova, Size effects in electrocatalysis of fuel cells reactions on supported metal nanoparticles, dans: M.T.M. Koper (Ed.) *Fuel cell catalysis: a surface science approach*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2009, pp. 507.
- [6] F. Maillard, E.R. Savinova, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, **599** (2007) 221.
- [7] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauf, U. Stimming, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** (2005) 385.
- [8] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Chemphyschem*, **1** (2000) 162.
- [9] H.A. Gasteiger, Electrocatalysis, Catalyst Degradation, and Operation at < 0°C of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Fundamentals of Fuel Cells 2011*, Grenoble, 2011.
- [10] H.A. Gasteiger, W. Gu, R. Makharia, M.F. Mathias, B. Sompalli, Beginning-of-life MEA performance - Efficiency loss contributions, dans: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.) *Handbook of fuel cells - Fundamentals, technology and applications*, vol. 3, John Wiley & Sons, Chichester, 2009, pp. 593.
- [11] E. Billy, F. Maillard, A. Morin, L. Guétaz, F. Emmieux, C. Thurier, P. Doppelt, S. Donet, S. Mailley, *J. Power Sources*, **195** (2010) 2737.
- [12] H.A. Gasteiger, J.E. Panels, S.G. Yan, *J. Power Sources*, **127** (2004) 162.
- [13] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, *Appl. Catal. B*, **56** (2005) 9.
- [14] dd, <http://www.platinor.fr/cours-or-platine.php>, 2011.
- [15] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, *Science*, **324** (2009) 48.
- [16] E. Roduner, *Nanosopic materials. Size-dependent phenomena: lecture notes in physical chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006.
- [17] G.A. Somorjai, *Introduction to surface chemistry and catalysis*, 1<sup>st</sup> Edition ed., Wiley, John & Sons, 1994.
- [18] A. Cornet, J.P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces*, EDP Sciences, Paris, 1998.
- [19] W. Schmickler, E. Leiva, *J. Electroanal. Chem.*, **453** (1998) 61.
- [20] M. Payne, N. Roberts, R. Needs, M. Needels, J. Joannopoulos, *Surf. Sci.*, **211/212** (1989) 1.
- [21] W.J. Plieth, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 3166.
- [22] C.T. Campbell, S.C. Parker, D.E. Starr, *Science*, **298** (2002) 811.
- [23] R.M. Darling, J.P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A1523.
- [24] Y. Shao-Horn, W. Sheng, S. Chen, P. Ferreira, E. Holby, D. Morgan, *Topics Catal.*, **46** (2007) 285.
- [25] E.F. Holby, W.C. Sheng, Y. Shao-Horn, D. Morgan, *Energy Environ. Sci.*, **2** (2009) 865.
- [26] E.L. Nagaev, *Phys. Rep.*, **222** (1992) 199.
- [27] N.F. Uvarov, V.V. Boldyrev, *Russ. Chem. Rev.*, **70** (2001) 265.
- [28] V.M. Samsonov, N.Y. Sdobnyakov, A.N. Bazulev, *Colloids Surf., A*, **239** (2004) 113.
- [29] P. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev. A*, **13** (1976) 2287.
- [30] C.Q. Sun, *Prog. Solid State Chem.*, **35** (2007) 1.
- [31] S.G. Rinaldo, J. Stumper, M. Eikerling, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 5773.
- [32] S.G. Rinaldo, W. Lee, J. Stumper, M. Eikerling, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14** (2011) B47.
- [33] G. Horanyi, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 2967.
- [34] A. Schroeder, J. Fleig, D. Gryaznov, J. Maier, W. Sitte, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 12274.
- [35] P.L. Redmond, A.J. Hallock, L.E. Brus, *Nano Lett.*, **5** (2005) 131.

- [36] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, L. Guétaz, J. André, E. Rossinot, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) B1887.
- [37] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, L. Guétaz, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 10658.
- [38] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) B96.
- [39] E.R. Savinova, A.L. Chuvilin, V.N. Parmon, *J. Mol. Catal.*, **48** (1988) 217.
- [40] E.R. Savinova, Size and structural effects in electrocatalysis, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, 2006, pp. 285.
- [41] V.N. Parmon, *Dokl. Phys. Chem.*, **413** (2007) 42.
- [42] M.G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday. Soc.*, **34** (1938) 11.
- [43] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L.B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl, C.J.H. Jacobsen, *J. Catal.*, **209** (2002) 275.
- [44] T. Bligaard, J.K. Nørskov, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 5512.
- [45] R.A. van Santen, M. Neurock, Reactivity index relations in theoretical heterogeneous catalysis, dans: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Darmstadt, 2008, pp. 1415.
- [46] A.I. Frenkel, C.W. Hills, R.G. Nuzzo, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 12689.
- [47] C.R. Henry, *Surf. Sci. Rep.*, **31** (1998) 235.
- [48] W. Romanowski, *Surf. Sci.*, **18** (1969) 373.
- [49] J.J. Burton, *Catal. Rev.*, **9** (1974) 209
- [50] C. Mottet, Étude par simulation numérique d'agrégats libres mono- et bi-métalliques, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, Marseille, 1997, pp. 187.
- [51] C. Mottet, J. Goniakowski, F. Baletto, R. Ferrando, G. Treglia, *Phase Transitions*, **77** (2004) 101.
- [52] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Mottet, *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 3856.
- [53] M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, D.I. Kochubey, K.I. Zamaraev, *Faraday Discuss.*, **92** (1991) 13.
- [54] F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.*, **77** (2005) 371.
- [55] P.M. Ajayan, L.D. Marks, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 585.
- [56] C. Henry, Adsorption and reaction at supported model catalysts, dans: A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas (Eds.) *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Eds. Marcel Dekker, New York, 2003, pp. 239.
- [57] Y. Sun, L. Zhuang, J. Lu, X. Hong, P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 15465.
- [58] J.M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, J.L. Morán-López, *Nanostruct. Mater.*, **8** (1997) 269.
- [59] R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.*, **15** (1969) 189.
- [60] R. Van Hardeveld, A. Van Montfoort, *Surf. Sci.*, **4** (1966) 396.
- [61] K. Kinoshita, *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [62] K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 845.
- [63] C. Herring, dans: R. Gomer, C.S. Smith (Eds.) *Structure and properties of solid surfaces*, The University of Chicago Press, Chicago, 1952, pp. 581.
- [64] V.P. Zhdanov, *Surf. Sci. Rep.*, **45** (2002) 233.
- [65] E.V. Kovalyov, E.D. Resnyanskii, V.I. Elokhin, B.S. Bal'zhinimaev, A.V. Myshlyavtsev, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 784
- [66] E.V. Kovalyov, V.I. Elokhin, A.V. Myshlyavtsev, *J. Comput. Chem.*, **29** (2007) 79.

- [67] M. Cabie, S. Giorgio, C.R. Henry, M.R. Axet, K. Philippot, B. Chaudret, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 2160.
- [68] A.S. Ramachandran, S.L. Anderson, A.K. Datye, *Ultramicroscopy*, **51** (1993) 282.
- [69] G. Rupprechter, H.-J. Freund, *Topics Catal.*, **14** (2000) 3.
- [70] S. Mukerjee, J. McBreen, *J. Electroanal. Chem.*, **448** (1998) 163.
- [71] H. Kikuchi, W. Ouchida, M. Nakamura, C. Goto, M. Yamada, N. Hoshi, *Electrochem. Com.*, **12** (2010) 544.
- [72] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology and applications, Wiley, Chichester, 2003.
- [73] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.*, **1** (1992) 1.
- [74] C.W. Mays, J.S. Vermaak, D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Surf. Sci.*, **12** (1968) 134.
- [75] J.S. Vermaak, C.W. Mays, D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Surf. Sci.*, **12** (1968) 128.
- [76] J.S. Vermaak, D. Kuhlmann-Wilsdorf, *J. Phys. Chem.*, **72** (1968) 4150.
- [77] H.J. Wasserman, J.S. Vermaak, *Surf. Sci.*, **32** (1972) 168.
- [78] M. Klimenkov, S. Nepijko, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, R. Schlögl, H.-J. Freund, *Surf. Sci.*, **391** (1997) 27.
- [79] S. Krueger, S. Vent, N. Roesch, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **101** (1997) 1640.
- [80] C. Binns, *Surf. Sci. Rep.*, **44** (2001) 1.
- [81] G. Pacchioni, F. Illas, Electronic structure and chemisorption properties of supported metal clusters: model calculations, dans: A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas (Eds.) *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticles surfaces*, Marcel Dekker, New York, 2003, pp. 65.
- [82] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17** (1962) 975.
- [83] M. Mavrikakis, B. Hammer, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 2819.
- [84] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, *J. Mol. Catal. A.*, **115** (1997) 421.
- [85] M. Eikerling, A. Kornyshev, A. Kulikovskiy, *Fuel Cell Rev.*, **1** (2005) 15.
- [86] M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, **261** (1989) 375.
- [87] J. Kaiser, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, L. Joerissen, E.R. Savinova, *J. Appl. Electrochem.*, **37** (2007) 1429.
- [88] S. Guerin, B.E. Hayden, C.E. Lee, C. Mormiche, J.R. Owen, A.E. Russell, B. Theobald, D. Thompsett, *J. Comb. Chem.*, **6** (2004) 149.
- [89] S.W. Lee, S. Chen, J. Suntivich, K. Sasaki, R.R. Adzic, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1** (2010) 1316.
- [90] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **107** (1980) 205.
- [91] J. Clavilier, C. Lamy, J.M. Léger, *J. Electroanal. Chem.*, **125** (1981) 249.
- [92] J. Clavilier, R. Parsons, R. Durand, C. Lamy, J.M. Léger, *J. Electroanal. Chem.*, **124** (1981) 321.
- [93] N.M. Markovic, P.N. Ross, *Surf. Sci. Rep.*, **45** (2002) 117.
- [94] M. Inaba, M. Ando, A. Hatanaka, A. Nomoto, K. Matsuzawa, A. Tasaka, T. Kinumoto, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, **52** (2006) 1632.
- [95] V. Komanicky, A. Menzel, K.-C. Chang, H. You, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 23543.
- [96] F. Elkadiri, R. Faure, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **301** (1991) 177.
- [97] N.M. Markovic, R.R. Adzic, B.D. Cahan, E.B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **377** (1994) 249.
- [98] N. Markovic, H. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1591.
- [99] R. Adzic, Recent advances in the kinetics of oxygen reduction, dans: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.) *Electrocatalysis*, Wiley-VCH Inc., New York, 1998, pp. 197.
- [100] G.A. Attard, O. Hazzazi, P.B. Wells, V. Climent, E. Herrero, J.M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, **568** (2004) 329.

- [101] J. Jiang, A. Kucernak, *J. Electroanal. Chem.*, **567** (2004) 123.
- [102] J. Jiang, A. Kucernak, *J. Electroanal. Chem.*, **576** (2005) 223.
- [103] V. Climent, N. Garcia-Araez, E. Herrero, J.M. Feliu, *Russ. J. Electrochem.*, **42** (2006) 1145.
- [104] B. Beden, C. Lamy, N.R. Detacconi, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 691.
- [105] M.T.M. Koper, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, J.J. Lukkien, P.A.J. Hilbers, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 6051.
- [106] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 12938.
- [107] N.P. Lebedeva, A. Rodes, J.M. Feliu, M.T.M. Koper, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 9863.
- [108] B. Love, J. Lipkowski, *ACS Symp. Ser.*, **378** (1988) 484.
- [109] A.V. Petukhov, W. Akemann, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Surf. Sci.*, **404** (1998) 182.
- [110] R.R. Adzic, A.V. Tripkovic, N.M. Markovic, *J. Electroanal. Chem.*, **150** (1983) 79.
- [111] H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 12020.
- [112] S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.*, **461** (1999) 14.
- [113] J.M. Léger, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 767.
- [114] T. Iwasita, Methanol and CO electrooxidation, dans: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.) *Handbook of fuel cells - Fundamentals, technology and applications*, vol. 2, John Wiley and Sons, 2003, pp. 603.
- [115] C.S. Kim, W.J. Tornquist, C. Korzeniewski, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 6484.
- [116] V. Climent, R. Gomez, J.M. Feliu, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 629.
- [117] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, E. Herrero, J.M. Feliu, R.A. Van Santen, *J. Electroanal. Chem.*, **487** (2000) 37.
- [118] M.T.M. Koper, J.J. Lukkien, N.P. Lebedeva, J.M. Feliu, R.A. van Santen, *Surf. Sci.*, **478** (2001) L339.
- [119] T.H.M. Housmans, M.T.M. Koper, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 8557.
- [120] M.D. Macia, J.M. Campina, E. Herrero, J.M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, **564** (2004) 141.
- [121] T.H.M. Housmans, A.H. Wonders, M.T.M. Koper, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 10021.
- [122] V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.*, **39** (2000) 25.
- [123] L.M. Plyasova, I.Y. Molina, A.N. Gavrilov, S.V. Cherepanova, O.V. Cherstiouk, N.A. Rudina, E.R. Savinova, G.A. Tsirlina, *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 4477.
- [124] O.V. Cherstiouk, A.N. Gavrilov, L.M. Plyasova, I.Y. Molina, G.A. Tsirlina, E.R. Savinova, *J. Solid State Electrochem.*, **12** (2008) 497.
- [125] O. Antoine, Préparation et activité électrocatalytique de nanoparticules de platine dans les électrodes de piles à combustible à membrane échangeuse de protons, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1998, pp. 203.
- [126] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, P. Ozil, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 3681.
- [127] F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, P. Ozil, *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 863.
- [128] A. Gamez, D. Richard, P. Gallezot, F. Gloaguen, R. Faure, R. Durand, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 307.
- [129] A. Kabbabi, F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **373** (1994) 251.
- [130] J. Giner, C. Hunter, *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969) 1124.
- [131] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stab, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 2354.
- [132] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1296.
- [133] S. Srinivasan, H.D. Hurwitz, *Electrochim. Acta*, **12** (1967) 495.

- [134] S. Park, S.A. Wasileski, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 9719.
- [135] F. Maillard, E. Savinova, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 17893.
- [136] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods - Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Weinheim, 2001.
- [137] F. Gloaguen, P. Convert, S. Gamburzev, O.A. Velev, S. Srinivasan, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 3767.
- [138] F. Gloaguen, R. Durand, *J. Appl. Electrochem.*, **27** (1997) 1029.
- [139] K.A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 3283.
- [140] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, E.R. Savinova, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 3851.
- [141] S. Guerin, B.E. Hayden, D. Pletcher, M.E. Rendall, J.-P. Suchsland, *J. Comb. Chem.*, **8** (2006) 679.
- [142] Y. Takasu, N. Ohashi, X.G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, K. Yahikozawa, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 2595.
- [143] K. Yahikozawa, Y. Fujii, Y. Matsuda, K. Nishimura, Y. Takasu, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 973.
- [144] Y. Takasu, T. Iwazaki, W. Sugimoto, Y. Murakami, *Electrochem. Com.*, **2** (2000) 671.
- [145] X.-G. Zhang, T. Arikawa, Y. Murakami, K. Yahikozawa, Y. Takasu, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 1889.
- [146] M. Boudart, *Adv. Cat.*, **20** (1969) 153.
- [147] R.I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, John Wiley & Sons, Chichester, 1996.
- [148] L. Genies, R. Faure, R. Durand, *Electrochim. Acta*, **44** (1998) 1317.
- [149] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. vanVeen, *J. Electroanal. Chem.*, **382** (1995) 65.
- [150] B. Andraeus, F. Maillard, J. Kocylo, E.R. Savinova, M. Eikerling, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 21028.
- [151] Y. Takasu, X.G. Zhang, S. Minoura, Y. Murakami, *Appl. Surf. Sci.*, **121** (1997) 596.
- [152] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, E.R. Savinova, *J. Electroanal. Chem.*, **554** (2003) 241.
- [153] K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 14433.
- [154] F. Maillard, S. Pronkin, E.R. Savinova, Influence of size on the electrocatalytic activities of supported metal nanoparticles in fuel cells related reactions, dans: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, H. Yokokawa (Eds.) *Handbook of fuel cells - Fundamentals, technology and applications*, vol. 5, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2009, pp. 91.
- [155] F. Maillard, A. Bonnefont, M. Chatenet, L. Guétaz, B. Doisneau-Cottignies, H. Roussel, U. Stimming, *Electrochim. Acta*, **53** (2007) 811.
- [156] F. Maillard, G.Q. Lu, A. Wieckowski, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 16230.
- [157] F. Maillard, E. Peyrelade, Y. Soldo-Olivier, M. Chatenet, E. Chainet, R. Faure, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 1958.
- [158] F. Maillard, P. Simonov, E.R. Savinova, Carbon materials as support for fuel cells electrocatalysts, dans: P. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.) *Carbon Materials for Catalysis*, vol. 5, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2009, pp. 429.
- [159] F. Micoud, F. Maillard, A. Bonnefont, N. Job, M. Chatenet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 1182.
- [160] F. Micoud, F. Maillard, A. Gourgaud, M. Chatenet, *Electrochem. Com.*, **11** (2009) 651.
- [161] A.B. Anderson, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3759.
- [162] B.E. Conway, *Prog. Surf. Sci.*, **49** (1995) 331.

- [163] I. Takahashi, S.S. Kocha, *J. Power Sources*, **195** (2010) 6312.
- [164] S. Park, Y.T. Tong, A. Wieckowski, M.J. Weaver, *Langmuir*, **18** (2002) 3233.
- [165] S. Trasatti, O.A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.*, **327** (1992) 353.
- [166] K. Kinoshita, Small-particle effects and structural considerations for electrocatalysis, dans: J.O.M. Bockris, B.E. Conway, B.E. White (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1982, pp. 557.
- [167] G. Jerkiewicz, *Prog. Surf. Sci.*, **57** (1998) 137.
- [168] G.W. Watson, R.P.K. Wells, D.J. Willock, G.J. Hutchings, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 4889.
- [169] F. Maroun, F. Ozanam, O.M. Magnussen, R.J. Behm, *Science*, **293** (2001) 1811.
- [170] D.J. O'Rear, D.G. Löffler, M. Boudart, *J. Catal.*, **121** (1990) 131.
- [171] G. Bergeret, P. Gallezot, Particle size and dispersion measurement, dans: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, pp. 439.
- [172] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, dans: *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Wiley-Interscience, 2006.
- [173] A. Kabbabi, Modification de propriétés électrocatalytiques du platine par ajout de ruthénium, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1994, pp. 253.
- [174] A. Cuesta, A. Couto, A. Rincon, M.C. Perez, A. Lopez-Cudero, C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.*, **586** (2006) 184.
- [175] Y.M. Zhu, H. Uchida, M. Watanabe, *Langmuir*, **15** (1999) 8757.
- [176] A.B. Anderson, N.M. Neshev, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) E383.
- [177] S. Saravanan, B.D. Dunietz, N.M. Markovic, G. Somorjai, P.N. Ross, M. Head-Gordon, *J. Electroanal. Chem.*, **554-555** (2003) 459.
- [178] T.E. Shubina, C. Hartnig, M.T.M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 4215.
- [179] J.S. Filhol, M. Neurock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 402.
- [180] D.S. Strmcnik, D.V. Tripkovic, D. van der Vliet, K.C. Chang, V. Komanicky, H. You, G. Karapetrov, J. Greeley, V.R. Stamenkovic, N.M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 15332.
- [181] K.J.J. Mayrhofer, M. Arenz, B.B. Blizanac, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 5144.
- [182] K.A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf, *Colloids Surf., A*, **134** (1998) 193.
- [183] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, A.L. Chuvilin, E.R. Savinova, Proc. *198<sup>th</sup> ECS Meeting*, Phoenix, Arizona, October 22-27, 2000.
- [184] A.N. Gavrilov, E.R. Savinova, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, S.V. Cherepanova, G.A. Tsirlina, V.N. Parmon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9** (2007) 5476.
- [185] J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Com.*, **8** (2006) 189.
- [186] J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, P. Rodriguez, E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz, Proc. *ECS meeting*, Quebec City, May 15-20, 2005, 2005.
- [187] M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 6819.
- [188] F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, *Faraday Discuss.*, **125** (2004) 391.
- [189] C. Mc Callum, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **70** (1976) 277.
- [190] T. Kobayashi, P.K. Babu, L. Gancs, J.H. Chung, E. Oldfield, A. Wieckowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 14164.
- [191] L.R. Becerra, C.A. Klug, C.P. Slichter, J.H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 12014.
- [192] E.R. Savinova, F. Hahn, N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 18521.

- [193] M. Chatenet, L. Guétaz, F. Maillard, Electron microscopy to study membrane electrode assembly (MEA) materials and structure degradation, dans: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, H. Yokokawa (Eds.) *Handbook of fuel cells - Fundamentals, technology and applications*, vol. 5, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2009, pp. 844.
- [194] P.J. Ferreira, G.J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) A2256.
- [195] M.F. Mathias, R. Makharia, H. Gasteiger, J.J. Conley, T.J. Fuller, G.J. Gittleman, S.S. Kocha, D.P. Miller, C.K. Mittelsteadt, T. Xie, S.G. Yan, P.T. Yu, *Interface*, **14** (2005) 24.
- [196] R. Makharia, S.S. Kocha, P.T. Yu, M.A. Sweikart, W. Gu, F.T. Wagner, H. Gasteiger, *ECS Trans.*, **1** (2006) 3.
- [197] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, *J. Electroanal. Chem.*, **248** (1988) 305.
- [198] S.A. Abbato, A.C.C. Tseung, D.B. Hibbert, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 1106.
- [199] B.S. Hobbs, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972) 580.
- [200] B.S. Hobbs, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973) 766.
- [201] B.E. Hayden, D. Pletcher, J.P. Suchsland, L.J. Williams, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (2009) 1564.
- [202] C.H. Nien, I.M. Abdelrehim, T.E. Madey, *Surf. Rev. Lett.*, **6** (1999) 77.
- [203] C.H. Nien, T.E. Madey, *Surf. Sci.*, **435** (1999) 254.
- [204] J.G. Che, C.T. Chan, C.H. Kuo, T.C. Leung, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 4230.
- [205] C.Z. Dong, S.M. Shivaprasad, K.J. Song, T.E. Madey, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 9172.
- [206] N. Job, S. Berthon-Fabry, S. Lambert, M. Chatenet, F. Maillard, M. Brigaudet, J.-P. Pirard, Carbon xerogels as supports for catalysts and electrocatalysts, Carbon 2009 - International Carbon Conference, Biarritz, France, 2009.
- [207] Z.T. Xia, Q.P. Wang, M. Eikerling, Z.S. Liu, *Can. J. Chem.*, **86** (2008) 657.
- [208] N. Job, S. Lambert, M. Chatenet, C.J. Gommès, F. Maillard, S. Berthon-Fabry, J.R. Regalbuto, J.-P. Pirard, *Catal. Today*, **150** (2009) 119.
- [209] N. Job, F. Maillard, M. Chatenet, C.J. Gommès, S. Lambert, S. Hermans, J.R. Regalbuto, J.-P. Pirard, Synthesis and characterization of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts prepared by the Strong Electrostatic Adsorption method, dans: E.M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P.A. Jacobs, J.A. Martens, P. Ruiz (Eds.) *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts - Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Symposium*, vol. 175, Elsevier, Louvain-la-Neuve, 2010, pp. 169.
- [210] N. Job, F. Maillard, J. Marie, S. Berthon-Fabry, J.-P. Pirard, M. Chatenet, *J. Mater. Sci.*, **44** (2009) 6591.
- [211] J. Rooke, C. Matos, M. Chatenet, R. Sescousse, T. Budtova, S. Berthon-Fabry, R. Mosdale, F. Maillard, *ECS Trans.*, **33** (2010) 447.
- [212] J. Rooke, C. Matos, M. Chatenet, R. Sescousse, T. Budtova, S. Berthon-Fabry, R. Mosdale, F. Maillard, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) B779.
- [213] M. Chatenet, L. Dubau, N. Job, F. Maillard, The (electro)catalyst | membrane interface in the Proton Exchange Membrane Fuel Cell: similarities and differences with non-electrochemical Catalytic Membrane Reactors, 9<sup>th</sup> International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Lyon, France, 2009.
- [214] M. Chatenet, B. Molina Concha, L. Dubau, E. Guilminot, J. Durst, F. Maillard, Electrocatalysis in low temperature fuel cells; from the limitations of PEMFC to the promises of DBFC, 62<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata, Japan, 2011.
- [215] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts during PEMFC operation, 61<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nice, France, 2010.

- [216] F. Maillard, L. Dubau, J. Durst, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, Surface reactivity, catalytic activity and durability of Pt<sub>3</sub>Co/C nanoparticles in PEMFCs, International Symposium on Portable Fuel Cells, Changxing, China, 2010.
- [217] M. Chatenet, E. Guilminot, C. Iojoiu, J.Y. Sanchez, E. Rossinot, F. Maillard, Proc. 212<sup>nd</sup> ECS Meeting, Washington, United States of America, October 7<sup>th</sup>-12<sup>th</sup>, 2007, 2007.
- [218] M. Chatenet, E. Guilminot, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, F. Maillard, *ECS Trans.*, **11** (2007) 1203.
- [219] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, *ECS Trans.*, **33** (2010) 399.
- [220] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, M. Chatenet, L. Guétaz, J. André, E. Rossinot, *Fuel Cells*, **12** (2012) 188.
- [221] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, *Electrochim. Acta*, **56** (2010) 776.
- [222] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, *ECS Trans.*, **33** (2010) 407.
- [223] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, *J. Electroanal. Chem.*, **599** (2007) 111.
- [224] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome, C. Iojoiu, J.Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) B1106.
- [225] C. Iojoiu, E. Guilminot, F. Maillard, M. Chatenet, J.Y. Sanchez, E. Claude, E. Rossinot, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) B1115.
- [226] F. Maillard, L. Dubau, J. Durst, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, *Electrochem. Commun.*, **12** (2010) 1161.
- [227] M.T. Paffett, K.A. Daube, S. Gottesfeld, C.T. Campbell, *J. Electroanal. Chem.*, **220** (1987) 269.
- [228] U. Bardi, B.C. Beard, P.N. Ross, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6** (1988) 665.
- [229] M.T. Paffett, J.G. Beery, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 1431.
- [230] V. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J.K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 2897.
- [231] V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 11970.
- [232] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1409.
- [233] U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3787.
- [234] N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross, *Fuel Cells*, **1** (2001) 105.
- [235] S. Chen, W.C. Sheng, N. Yabuuchi, P.J. Ferreira, L.F. Allard, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 1109.
- [236] C.A. Reiser, L. Bregoli, T.W. Patterson, J.S. Yi, J.D.L. Yang, M.L. Perry, T.D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** (2005) A273.
- [237] J.P. Meyers, R.M. Darling, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A1432.
- [238] N. Takeuchi, T.F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) B770.
- [239] N. Takeuchi, T.F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) B135.
- [240] W. Gu, R.N. Carter, P.T. Yu, H.A. Gasteiger, *ECS Trans.*, **11** (2007) 963.
- [241] M.J. Kelly, G. Fafilek, J.O. Besenhard, H. Kronberger, G.E. Nauer, *J. Power Sources*, **145** (2005) 249.
- [242] T. Okada, Y. Ayato, H. Satou, M. Yuasa, I. Sekine, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 6980.
- [243] T. Okada, Y. Ayato, M. Yuasa, I. Sekine, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 3315.
- [244] B.C. Beard, P.N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3368.
- [245] V. Jalan, E.J. Taylor, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 2299.

- [246] F. Maillard, Influence de la structure d'électrocatalyseurs nanodispersés sur les réactions impliquées dans une pile à combustion directe de méthanol, Université de Poitiers, Poitiers, 2002, pp. 190.
- [247] U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 4181.
- [248] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 8813.
- [249] E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez, *J. Power Sources*, **160** (2006) 957.
- [250] A.K. Niessen, A.R. Miedema, F.R. de Boer, R. Boom, *Physica B+C*, **151** (1988) 401.
- [251] Y. Ma, P.B. Balbuena, *Surf. Sci.*, **603** (2009) 349.
- [252] R. Callejas-Tovar, W. Liao, J.M.M. de la Hoz, P.B. Balbuena, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 4104.
- [253] Y.D. Yin, R.M. Rioux, C.K. Erdonmez, S. Hughes, G.A. Somorjai, A.P. Alivisatos, *Science*, **304** (2004) 711.
- [254] H.J. Fan, U. Gosele, M. Zacharias, *Small*, **3** (2007) 1660.
- [255] H. Mehrer, *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [256] H.-C. Yu, D.-H. Yeon, A. Van der Ven, K. Thornton, *Acta Mater.*, **55** (2007) 6690.
- [257] E. Kirkendall, L. Thomassen, C. Uethegrove, *Trans. Am. Inst. Min. Metal. Eng.*, **133** (1939) 186.
- [258] E.O. Kirkendall, *Trans. Am. Inst. Min. Metal. Eng.*, **147** (1942) 104.
- [259] A.D. Smigelskas, E.O. Kirkendall, *Trans. Am. Inst. Min. Metal. Eng.*, **171** (1947) 130.
- [260] G.E. Ramirez-Caballero, Y. Ma, R. Callejas-Tovar, P.B. Balbuena, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 2209
- [261] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G.F. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Nature Mater.*, **6** (2007) 241.
- [262] L. Dubau, J. Durst, L. Guétaz, F.d.r. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, *ECS Trans.*, **41** (2011) 827.
- [263] A.A. Kulikovskiy, *Electrochem. Com.*, **12** (2010) 1780.
- [264] J. Shen, J. Zhou, N.G.C. Astrath, T. Navessin, Z.-S. Liu, C. Lei, J.H. Rohling, D. Bessarabov, S. Knights, S. Ye, *J. Power Sources*, **196** (2011) 674.
- [265] O. Antoine, Y. Bultel, P. Ozil, R. Durand, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 4493.
- [266] S. Chupin, T. Colinart, S. Didierjean, Y. Dubé, K. Agbossou, G. Maranzana, O. Lottin, *J. Power Sources*, **195** (2010) 5213.
- [267] A.B. Geiger, R. Eckl, A. Wokaun, G.G. Scherera, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A394.
- [268] P.C. Ghosh, T. Wuster, H. Dohle, N. Kimiaie, J. Mergel, D. Stolten, *J. Power Sources*, **154** (2006) 184.
- [269] Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, T.-H. Yang, G.-G. Park, C.-S. Kim, *J. Power Sources*, **118** (2003) 193.
- [270] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Langmuir*, **13** (1997) 5974.
- [271] W. Chrzanowski, H. Kim, A. Wieckowski, *Catal. Lett.*, **50** (1998) 69.
- [272] S.R. Brankovic, J. McBreen, R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.*, **503** (2001) 99.
- [273] S.R. Brankovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, *J. Serb. Chem. Soc.*, **66** (2001) 887.
- [274] S.R. Brankovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, *Surf. Sci.*, **474** (2001) L173.
- [275] Z. Jusys, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 10874.
- [276] Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, *Langmuir*, **19** (2003) 6759.
- [277] E.A. Batista, T. Iwasita, *Langmuir*, **22** (2006) 7912.
- [278] T.E. Madey, K. Pelhos, W. Chen, *Surf. Sci.*, **549** (2004) 1.
- [279] I. Ermanoski, C.K. Kim, S.P. Kelty, T.E. Madey, *Surf. Sci.*, **596** (2005) 89.

- [280] I. Ermanoski, K. Pelhos, W.H. Chen, J.S. Quinton, T.E. Madey, *Surf. Sci.*, **549** (2004) 1.
- [281] P. Kaghazchi, F.C. Simeone, K.A. Soliman, L.A. Kibler, T. Jacob, *Faraday Discuss.*, **140** (2009) 69.
- [282] T.E. Madey, W. Chen, H. Wang, P. Kaghazchi, T. Jacob, *Chem. Soc. Rev.*, **37** (2008) 2310.
- [283] K.A. Soliman, F.C. Simeone, L.A. Kibler, *Electrochem. Com.*, **11** (2009) 31.
- [284] T. Pajkossy, L.A. Kibler, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **582** (2005) 69.
- [285] T. Pajkossy, L.A. Kibler, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **600** (2007) 113.
- [286] S. Brimaud, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Léger, F. Gerard, S. Pronier, M. Leoni, *J. Electroanal. Chem.*, **602** (2007) 226.
- [287] S. Brimaud, S. Pronier, C. Coutanceau, J.M. Léger, *Electrochem. Com.*, **10** (2008) 1703.
- [288] Z.Y. Zhou, N. Tian, Z.Z. Huang, D.J. Chen, S.G. Sun, *Faraday Discuss.*, **140** (2008) 81.
- [289] P. Urchaga, S. Baranton, T. Napporn, C. Coutanceau, *Electrocatalysis*, **1** (2010) 3.
- [290] P. Andreazza, C. Mottet, C. Andreazza-Vignolle, J. Penuelas, H.C.N. Tolentino, M. De Santis, R. Felici, N. Bouet, *Phys. Rev. B*, **82** (2010).
- [291] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, C. Mottet, M. De Santis, H.C.N. Tolentino, *European Physical Journal-Special Topics*, **167** (2009) 19.
- [292] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, H.C.N. Tolentino, M. De Santis, C. Mottet, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008).
- [293] J. Penuelas, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, A. Ouerghi, N. Bouet, *Surf. Sci.*, **602** (2008) 545.
- [294] K.H. Kangasniemi, D.A. Condit, T.D. Jarvi, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) E125.
- [295] F. Maillard, A. Bonnefont, F. Micoud, *Electrochem. Commun.*, **13** (2011) 1109.
- [296] Z.Y. Liu, J.L. Zhang, P.T. Yu, J.X. Zhang, R. Makharia, K.L. More, E.A. Stach, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) B906.
- [297] K. Kinoshita, J. Bett, *Carbon*, **11** (1973) 237.
- [298] J. Willsau, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, **161** (1984) 93.
- [299] L.M. Roen, C.H. Paik, T.D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (2004) A19.
- [300] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, C. Merten, *J. Power Sources*, **176** (2008) 444.
- [301] N. Linse, L. Gubler, G.G. Scherer, A. Wokaun, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 7541.
- [302] M.S. Wilson, J.A. Valerio, S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 355.
- [303] K.J.J. Mayrhofer, S.J. Ashton, J.C. Meier, G.K.H. Wiberg, M. Hanzlik, M. Arenz, *J. Power Sources*, **185** (2008) 734.
- [304] K.J.J. Mayrhofer, J.C. Meier, S.J. Ashton, G.K.H. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz, *Electrochem. Com.*, **10** (2008) 1144.
- [305] S. Zils, M. Timpel, T. Arlt, A. Wolz, I. Manke, C. Roth, *Fuel Cells*, **10** (2010) 966.