

# Notice des titres et travaux

## Prix du jeune chercheur en électrochimie (JE 2009)

**Marian Chatenet**

Maître de conférences Grenoble-INP, 31<sup>ème</sup> section CNU (14<sup>ème</sup> section CNRS)

Février 2009

**Structure d'enseignement :**

*Grenoble-INP, Phelma*

Domaine Universitaire, 1130 rue de la piscine, BP 75  
38402 Saint Martin d'Hères Cedex



**Structure de recherche :**

*Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)*

UMR 5631, CNRS/Grenoble-INP/UJF

Domaine Universitaire, 1130 rue de la piscine, BP 75  
38402 Saint Martin d'Hères Cedex



## 1. Etat civil et situation actuelle

**Marian Chatenet**

Né le 10 janvier 1975 à Lyon (34 ans)

**Maître de conférences Grenoble-INP**

Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)

UMR 5631, CNRS/Grenoble-INP/UJF

Domaine Universitaire, 1130 rue de la piscine, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex

Tel. : 04 76 82 65 88 ; Fax : 04 76 82 67 77 ; Mèl : [Marian.Chatenet@phelma.grenoble-inp.fr](mailto:Marian.Chatenet@phelma.grenoble-inp.fr)

## 2. Fonctions universitaires

**2002-2009** Maître de conférences Grenoble-INP affecté à **Phelma**

Qualifié aux fonctions de Professeur des universités (section 31)

Titulaire de la prime d'encadrement doctoral et de recherche (PEDR) depuis 2006

**1997-2000** Doctorant Grenoble-INP et **moniteur** à l'Université de Savoie

## 3. Diplômes universitaires

**2006** Habilitation à diriger des recherches Grenoble-INP comité matériaux et génie des procédés (MGP), soutenue le 30 octobre devant un jury composé de J.-M. Léger (président/rapporteur), E. Savinova, J.-P. Diard (rapporteurs), R. Durand, P. Millet, R. Mosdale (examineurs)

**2000** Doctorat Grenoble-INP spécialité électrochimie, soutenu le 9 octobre (mention très honorable avec félicitations) devant un jury composé de D. Devilliers (président/rapporteur), F. Lapique (rapporteur), M. Cron, F. Andolfatto (examineurs), R. Durand, M. Aurousseau (directeurs)

**1997** DEA Grenoble-INP spécialité électrochimie (mention bien)

**1997** Diplôme d'ingénieur ENSEEG (désormais Grenoble-INP, Phelma) spécialité matériaux

## 4. Activités de formation

### 4.1. Enseignement

- **Electrochimie** (cinétique, interfaciale et expérimentale)
- **Chimie** (physique, minérale et analytique)
- **Conversion et stockage de l'énergie**

### 4.2. Encadrement

- **8 thèses (5 en cours)**
- **5 post-doctorats (3 en cours)**
- **5 stages de M2R, 1 mémoire CNAM**

## 5. Mobilité nationale et internationale

- **Post-doctorat** (2000-2002) à l'Université du Minnesota, **Minneapolis** – Chemical Engineering (E. L. Cussler) – Mise au point de membranes composites pour pile à combustible directe au méthanol
- **Séjours de recherches** de 2 semaines chacun (2004, 2005, 2006) à l'académie des sciences de République Tchèque, **Rež near Prague** (J. Vondrák) : élaboration et caractérisation de catalyseurs MnO<sub>x</sub>/C pour l'électroréduction du dioxygène (programme BARRANDE CSSOC36188)

- **Séjour de recherche** de 1 semaine (2006) à l'université technique de **Munich** (U. Stimming) : étude de l'électrooxydation de CO sur PtRu/C par spectroscopie infra rouge de réflexion *in situ*
- **Séjour d'enseignement ERASMUS** de 2 semaines (2007) à l'université technologique de **Brno** (M. Sedlaříková) : cours d'électrochimie interfaciale et d'électrocatalyse
- **Séjour de recherche** de 2 semaines (2008) à l'université de **Poitiers** (C. Coutanceau) : caractérisation de l'électrooxydation de borohydrure sur Au par spectroscopie infra rouge de réflexion *in situ*
- **Séjour de recherche** de 2 semaines (2008) à l'université de **Saõ Carlos** (E. Ticianelli) : caractérisation de l'électroréduction du dioxygène sur électrocatalyseurs Ni-MnO<sub>x</sub>/C par spectroscopie d'Absorption X (SAX) *in situ* (programme CAPES/COFECUB Ph 598/08)
- **Séjour de recherche** de 2 semaines (2009) à l'université de **Saõ Carlos** (E. Ticianelli) : étude de l'électrooxydation de borohydrure de sodium sur électrocatalyseurs Pt/C et Au/C par spectroscopie de masse *in situ* couplée à l'électrochimie, DEMS (programme CAPES/COFECUB Ph 598/08)

## 6. Responsabilités administratives

- Responsable de la filière « Procédés Physicochimiques et Electrochimiques » (PPE) au sein de Grenoble-INP Phelma (niveau M1 & M2)
- Responsable des relations internationales de la filière « Procédés Physicochimiques et Electrochimiques » (PPE) au sein de Grenoble-INP Phelma
- Correspondant LEPMI du Master MGP spécialité électrochimie (Ecole Doctorale IMEP<sup>2</sup>) depuis 2005
- Membre élu titulaire de la CSE 31-32-33 Grenoble-INP (2005 – 2008)
- Membre du comité de pilotage du réseau des utilisateurs de la microélectrode à cavité (UMEC, CNRS)
- Expert ANR auprès pour les programmes Pan-H et Stock-E
- Porteur du projet Cluster ENERGIE de la région Rhône-Alpes « Optimisation d'assemblage électrodes/membrane (AME) pour pile à combustible alcaline (SPAFC) » (2006-2009)
- Porteur du projet de Bonus Qualité Enseignement (BQE, Grenoble-INP) « Microélectrochimie et mesures électrochimiques localisées » (2007-2009)
- Porteur du projet CAPES-COFECUB (Ph 598/08) « Elaboration, caractérisations et utilisation en cathode de pile à combustible alcaline, d'électrocatalyseurs sans platine supportés sur carbone de grande aire spécifique » (2008 à 2011) en collaboration avec l'Université de Saõ Carlos (Brésil)
- Responsable Grenoble-INP (scientifique et administratif) du projet MEA8000 (réseau PACo/ANR avec AXANE pour partenaire principal) – 2004 à 2006 (Budget de 542 k€ / 18 mois)
- Responsable Grenoble-INP (scientifique) du projet CARBOCELL (ANR) – 2007 à 2010 (Budget de 330 k€ / 36 mois)
- Responsable Grenoble-INP (scientifique) du projet H2E (A2I-Oseo, AXANE en partenaire principal) – 2008 à 2013 (Budget de 1032 k€ / 60 mois)

## 7. Collaborations universitaires

### 7.1. Laboratoires étrangers

- Technische Universität München (Ulrich Stimming) : *couplage de la spectroscopie infrarouge de réflexion in situ à l'électrochimie*
- Université de Liège (Nathalie Job) : *électrocatalyseurs à base de nanoparticules de Pt, Ni, Pd et/ou Ag supportées sur xérogels de carbone*
- Académie des Sciences de République Tchèque (Jiri Vondrák) : *oxydes de manganèse supportés sur*

*carbone pour l'électroréduction du dioxygène en milieu alcalin*

- Université de Saõ Carlos – Brésil (Edson Ticianelli) : *électrocatalyseurs non nobles pour la pile à combustible alcaline – couplage électrochimie / spectroscopie d'absorption X ou de masse in situ*

## 7.2. Laboratoires français

- Centre Energétique et Procédés - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (Sandrine Berthon, Patrick Achard, Arnaud Rigacci) : *substrats aérogels de carbone pour électrocatalyseurs de PEMFC*
- Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide - Université Louis Pasteur, Strasbourg (Antoine Bonnefont) : *couplage de la spectroscopie infrarouge de réflexion in situ à l'électrochimie pour l'étude de l'électrooxydation de CO sur nanoparticules d'alliage PtRu/C*
- Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique - Université de Poitiers (Christophe Coutanceau) : *couplage de la spectroscopie infrarouge de réflexion in situ à l'électrochimie pour l'étude de l'électrooxydation de borohydrures en milieu alcalin*
- Grenoble Electron Microscopy @ Minatec, LITEN/DTH/LCPEM - CEA-Grenoble (Laure Guetaz) : *caractérisation d'électrocatalyseurs par microscopie électronique en transmission haute résolution*

## 8. Recherches contractuelles

### 8.1. Contrats industriels

- Contrat SAGEM SA (octobre 2002 – octobre 2005) : *pile aluminium-air* (thèse CIFRE J. Bernard)
- Contrat EDF (novembre 2008 – novembre 2011) : *pile lithium-air* (thèse CIFRE F. Moureaux)
- Contrat CEA-Grenoble (novembre 2008 – novembre 2011) : *microscopies électroniques pour la caractérisation du vieillissement d'électrocatalyseurs de PEMFC* (thèse BDI B. Vion-Dury)

### 8.2. Projets ANR/Europe/Région

- Projet PALCAM (janvier 2004 – décembre 2006) : *pile à combustible alcaline à membrane* (projet réseau PACo, CEE3 SRV 1558 5-04-07, 03 S 660). Partenaires industriels : Peugeot SA, EdF, Eras labo. Partenaire académique : CNAM.
- Projet AEROCELL (mars 2004 – février 2007) : *aérogels de cellulose comme substrats d'électrocatalyseurs de PEMFC et matériaux de supercondensateurs* (projet européen STREP, CEE9 SRV 1538 5-04-03, NMP3-CT-2003-505888). Partenaires industriels : Lenzing A.G., SAFT. Partenaires académiques : ARMINES CEMEF et CEP, Fraunhofer Gölm, University of Manchester.
- Projet MEA8000 (avril 2005 – décembre 2006) : *vieillessement de cœurs de PEMFC* (projet réseau PACo - ANR, ECH2 05F29). Partenaires industriels : AXANE, Air Liquide. Partenaire académique : LEG (Grenoble-INP).
- Projet SPAFC (novembre 2006 – octobre 2009) : *pile à combustible alcaline à combustion directe de borohydrure* (projet Cluster ENERGIE de la région Rhône-Alpes). Partenaires industriels : Paxitech, Eras labo. Partenaires académiques : Rhéologie, LEG et LEGI (Grenoble-INP).
- Projet ECRIN (septembre 2006 – septembre 2009) : *électrocatalyse et diffraction de rayons X in situ sur surfaces bien définies* (projet ANR, JCJ06-139041). Partenaires académiques : Institut Néel (CNRS), SIMAP (Grenoble-INP).
- Projet CARBOCELL (Juin 2007 – juin 2010) : *nouveaux carbones nanostructurés à partir de cellulose et de ses dérivés pour le stockage et la conversion d'énergie* (projet ANR, MATEPRO06\_181138). Partenaires industriels : SAFT, Bolloré. Partenaires académiques : ARMINES CEMEF et CEP.

- Projet MDM (janvier 2008 – janvier 2011) : *MEAs degradation mechanisms in PEMFC systems for stationary back-up applications: control and understanding* (Projet ANR/Allemagne, ANR-07-PANH-008-03). Partenaires industriels : AXANE, Air Liquide, Solvicore. Partenaire académique : LMOPS.
- Projet H2E (2008-2013) : *Horizon Hydrogène Energie* (A2I, OSEO). Partenaires industriels : AXANE, Air Liquide, Solvicore. Partenaires académiques : INPL, LMOPS.

## 9. Liste des travaux de recherche

### 9.1. Chapitres d'ouvrage collectif

- Ch1** **M. Chatenet**, *L'ultramicroélectrode à cavité (UMEC) en électrocatalyse – principe, exemples et difficultés expérimentales*, in : *Microélectrode à cavité – Principe, développement et applications d'un outil pour l'étude de la réactivité de matériaux insolubles*, V. Vivier Ed., Presses Universitaires de Saint-Etienne, Saint-Etienne – à paraître en Février 2009
- Ch2** **M. Chatenet**, L. Guétaz, F. Maillard, *Electron Microscopy to Study MEA Materials and Structure Degradation*, in : *Handbook of Fuel Cells – f500056*, Vol. 5, H. A. Gasteiger, W. Vielstich and H. Yokokawa Eds., John Wiley & Sons, Chichester – à paraître en mars 2009

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

- P-1** **M. Chatenet**, M. Aurousseau, R. Durand, Electrochemical measurement of the oxygen diffusivity and solubility in concentrated alkaline media on rotating ring-disk and disk electrodes - application to industrial chlorine-soda electrolyte  
*Electrochim. Acta* **45** (2000) 2823
- P-2** **M. Chatenet**, M. Aurousseau, R. Durand, Comparative methods for gas diffusivity and solubility determination in extreme media - Application to molecular oxygen in industrial chlorine-soda electrolyte  
*Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 3083
- P-3** **M. Chatenet**, L. Geniès-Bultel, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto, Reduction of oxygen on silver in various soda solutions – comparison with platinum activity  
*J. Appl. Electrochem.* **32** (2002) 1131
- P-4** **M. Chatenet**, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto, Silver-platinum bimetallic catalysts for oxygen cathodes in chlor-alkali electrolysis – comparison with pure platinum  
*J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) D47
- P-5** J. Marie, S. Berthon, P. Achard, **M. Chatenet**, A. Pradourat, E. Chainet, Highly dispersed platinum on carbon-aerogels as electrocatalysts for PEM fuel cell electrodes: comparison of two different synthesis paths  
*J. Non-Cryst. Solids* **350C** (2004) 88
- P-6** **M. Chatenet**, R. Faure, Y. Soldo-Olivier, Nickel-underpotential deposition on Pt(110) in sulfate-containing media  
*J. Electroanal. Chem.* **580** (2005) 275
- P-7** J. Vondrák, B. Klápště, J. Velická, M. Sedlářková, J. Reiter, I. Roche, E. Chainet, J. F. Fauvarque, **M. Chatenet**, Electrochemical activity of manganese oxide/carbon based electrocatalyst – comparison with platinum/carbon electrocatalysts  
*J. New Mat. Electrochem. Sys.* **8** (2005) 209
- P-8** J. Bernard, M. Boinet, **M. Chatenet**, F. Dalard, Contribution of the acoustic emission technique to study aluminium behaviour in aqueous alkaline solution

*Electrochem. Solid State Lett.* **8** (2005) E53

- P-9** J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, **M. Chatenet**, E. Chainet, R. Pirard, N. Cornet, Synthesis of Highly Porous Catalytic Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cell Based on Carbon Aerogels  
*ECS Trans.* **1** (2006) 509
- P-10** **M. Chatenet**, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte – Part I:  $\text{BH}_4^-$  electro-oxidation on Au and Ag electrocatalysts  
*Electrochim. Acta* **51** (2006) 5459
- P-11** **M. Chatenet**, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, J. Vondrak, Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte – Part II:  $\text{O}_2$  reduction  
*Electrochim. Acta* **51** (2006) 5452
- P-12** J. Bernard, **M. Chatenet**, F. Dalard, Understanding aluminum behaviour in aqueous alkaline solution using coupled techniques – Part I: rotating ring-disk study  
*Electrochim. Acta* **52** (2006) 86
- P-13** J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, **M. Chatenet**, E. Chainet, N. Cornet, Platinum supported on resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: influence of the carbon support on electrocatalytic properties  
*J. Appl. Electrochem.* **37** (2007) 147
- P-14** **M. Chatenet**, Y. Soldo-Olivier, E. Chainet, R. Faure, Electrochemical quartz crystal microbalance determination of nickel formal partial charge number during nickel-underpotential deposition on platinum in sulphate media  
*Electrochem. Commun.* **9** (2007) 1463
- P-15** 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
- P-16** F. Maillard, E. Peyrelade, Y. Soldo-Olivier, **M. Chatenet**, E. Chaînet, R. Faure, Is carbon-supported Pt-WOx composite a CO-tolerant material ?  
*Electrochim. Acta* **52** (2007) 1958
- P-17** E. Guilminot, F. Fisher, **M. Chatenet**, A. Rigacci, S. Berthon-Fabry, E. Chainet, Use of carbon aerogels from cellulose as catalyst support for PEM fuel cell electrodes: Electrochemical Characterization  
*J. Power sources* **166** (2007) 104
- P-18** I. Roche, E. Chainet, **M. Chatenet**, J. Vondrák, Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium: physical characterizations and ORR mechanism  
*J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 1434
- P-19** E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, **M. Chatenet**, Detection of  $\text{Pt}^{z+}$  ions and Pt nanoparticles into the membrane of a PEM fuel cell  
*J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) B96
- P-20** **M. Chatenet**, Y. Soldo-Olivier, E. Chaînet, R. Faure, Understanding CO-stripping mechanism from  $\text{Ni}_{\text{UPD}}/\text{Pt}(110)$  in view of the measured nickel formal partial charge number upon underpotential deposition on platinum surfaces in sulphate media  
*Electrochim. Acta* **53** (2007) 369

- P-21** 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
- P-22** E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, 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
- P-23** 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: effect of platinum on membrane degradation  
*J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) B1115
- P-24** 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 COad monolayer vibrational properties and electrooxidation kinetics  
*Electrochim. Acta* **53** (2007) 811
- P-25** I. Roche, E. Chainet, M. Chatenet, J. Vondrák, Evaluation of the durability of carbon-supported manganese oxide nanoparticles for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium  
*J. Appl. Electrochem.* **38** (2008) 1195
- P-26** E. Guilminot, R. Gavillon, M. Chatenet, S. Berthon-Fabry, A. Rigaccic, T. Budtova, New nanostructured carbons based on porous cellulose: elaboration, pyrolysis and subsequent use as substrate for proton exchange membrane fuel cell electrocatalyst particles  
*J. Power Sources* **185** (2008) 717
- P-27** B. Molina Concha, M. Chatenet, C. Coutanceau, F. Hahn, In situ infrared (FTIR) study of the borohydride oxidation reaction  
*Electrochem. Commun.* **11** (2009) 223
- P-28** M. Chatenet, M. B. Molina-Concha, J.-P. Diard, First insights into the borohydride oxidation reaction mechanism on gold by electrochemical impedance spectroscopy  
*Electrochim. Acta* **54** (2009) 1687
- P-29** F. Micoud, F. Maillard, A. Gourgaud, M. Chatenet, Unique CO-tolerance of Pt-WOx materials acceptée dans *Electrochem. Commun.* (2009)
- P-30** 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 soumise à *J. Mater. Sci.* (2009)
- P-31** J. Marie, R. Chenitz, M. Chatenet, S. Berthon-Fabry, N. Cornet, P. Achard, Highly Porous PEMFC Cathodes based on Low Density Carbon Aerogels as Pt-support: experimental study of the mass-transport losses acceptée dans *J. Power Sources* (2009)
- P-32** M. Chatenet, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance determination of the formal partial charge number as a function of the electrode potential – application to nickel underpotential deposition on platinum in sulphuric medium soumise à *Russian J. Electrochem* (2009)
- P-33** M. Boinet, J. Bernard, M. Chatenet, F. Dalard, S. Maximovitch, Understanding aluminum behaviour in aqueous alkaline solution using coupled techniques – Part II: acoustic emission study

soumise à *Electrochim. Acta* (2009)

- P-34** B. Molina Concha, **M. Chatenet**, Sodium borohydride direct oxidation for Pt, Ag and alloyed Pt-Ag in sodium hydroxide electrolyte. Part I: Bulk electrodes  
soumise à *Electrochim. Acta* (2009)
- P-35** B. Molina Concha, **M. Chatenet**, Sodium borohydride direct oxidation for Pt, Ag and alloyed Pt-Ag in sodium hydroxide electrolyte. Part II: Carbon supported nanoparticle  
soumise à *Electrochim. Acta* (2009)
- P-36** **M. Chatenet**, M. B. Molina-Concha, N. El-Kissi, G. Parrour, J.-P. Diard, Direct rotating ring-disk measurement of the sodium borohydride diffusion coefficient in sodium hydroxide solutions  
soumise à *Electrochim. Acta* (2009)
- P-37** N. Job, S. Lambert, **M. Chatenet**, C. J. Gommès, F. Maillard, S. Berthon-Fabry, J. R. Regalbuto, J.-P. Pirard, On the preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane  
Soumise à *Catal. Today* (2009)

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

- AT-1** **M. Chatenet**, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto, New bimetallic catalysts for oxygen diffusion cathode in the brine electrolysis process, *ECS Proceedings of the International Society of Electrochemistry & the Electrochemical Society joint meeting, San Francisco* (2001) 371
- AT-2** **M. Chatenet**, R. Faure, Y. Soldo-Oivier, Nickel underpotential deposition on well-defined platinum (110) surface, *ECS Proceeding of the Electrochemical Society meeting – Seventh international symposium on electrode processes, Honolulu* (2004) 25
- AT-3** J. Bernard, M. Boinet, **M. Chatenet**, F. Dalard, Acoustic emission coupled to RRDE measurements to characterize aluminum behaviour in aqueous alkaline solutions, *Proceedings of the European Corrosion Congress – EUROCORR, Lisbonne* (2005) abstract n° O-312-F
- AT-4** J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, **M. Chatenet**, E. Chainet, N. Cornet, Platinum supported on resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: influence of the carbon support on electrocatalytic properties, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> European Symposium on Electrochemical Engineering – ESEE, Toulouse* (2005) 213
- AT-5** F. Fischer, E. Guilminot, **M. Chatenet**, A. Rigacci, S. Berthon-Fabry, E. Chainet, P. Achard, Nanostructured carbons from cellulose aerogels for PEMFC electrodes: elaboration and electrochemical characterization, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> European Symposium on Electrochemical Engineering – ESEE, Toulouse* (2005) 333
- AT-6** 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* (2006) A14
- AT-7** C. Lebouin, Y. Soldo-Olivier, P. Millet, **M. Chatenet**, R. Faure, Dépôt en sous potentiel de palladium sur monocristaux de platine: étude du système Pd-H en basse dimensionnalité, *Actes du colloque Electrochimie dans les nanosciences – Société française de chimie, Paris* (2006) CO18
- AT-8** M. Brigaudet, S. Berthon-Fabry, C. Beauger, P. Achard, **M. Chatenet**, Influence of carbon aerogel texture on PEMFC performances, *Proceedings of the Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference 2008, Nancy* (2008) 10-4 p. 48

- AT-9** N. Caque, E. Rossinot, **M. Chatenet**, Performance and lifetime of a PEMFC stack using stainless steel bipolar plates, *Proceedings of the Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference 2008*, Nancy (2008) 11-1 p. 73
- AT-10** 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 (2008) 11-3 p. 87
- AT-11** B. Molina Concha, **M. Chatenet**, C. Coutanceau, F. Hahn, In situ Infrared (FTIR) study in of the borohydride oxidation reaction – application to the direct borohydride fuel cell, *Proceedings of the Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference 2008*, Nancy (2008) 12-1 p. 117
- AT-12** F. Maillard, **M. Chatenet**, E. Rossinot, E. Claude, Ageing mechanisms of Pt/C nanoparticles in a Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), *Proceedings of the Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference 2008*, Nancy (2008) 12-2 p. 128

#### 9.4. Actes étendus de congrès internationaux référés sur le résumé

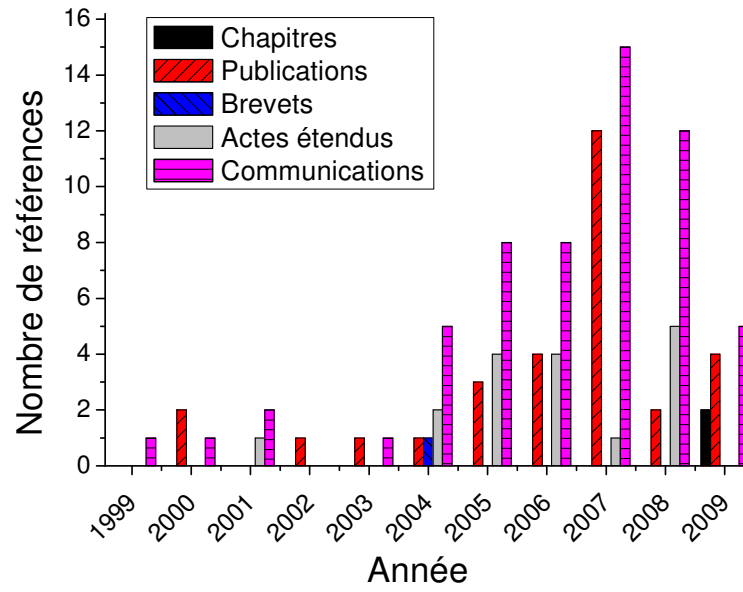
- AR-1** L. Akrou, E. Chainet, **M. Chatenet**, J.-F. Fauvarque, B. Perez, I. Roche, Alkaline fuel cell using anionic membrane, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> Advanced Batteries and Accumulators*, Brno (2004) 77
- AR-2** J. Vondrák, B. Klápště, J. Velická, M. Sedlaříková, J. Reitera, I. Roche, E. Chainet, **M. Chatenet**, Electrochemical activity of manganese oxide/carbon-based electrocatalysts, *Proceedings of the 6<sup>th</sup> Advanced Batteries and Accumulators*, Brno (2005) 22
- AR-3** **M. Chatenet**, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, J. Vondrák, Kinetics of oxygen reduction in sodium (hydroxide + borohydride) electrolyte, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> Advanced Batteries and Accumulators*, Brno (2006) 23
- AR-4** I. Roche, E. Chainet, **M. Chatenet**, J. Vondrák, Manganese oxide/carbon-based electrocatalysts for ORR in alkaline medium: ORR mechanism, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> Advanced Batteries and Accumulators*, Brno (2006) 72
- AR-5** **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) 245

#### 9.5. Brevet

- B-1** E. Remita, **M. Chatenet**, J.-L. Bergamasco, D. Tigréat, X. Boutin, Electrode à catalyse hétérogène et procédé de fabrication, SAGEM-SA, Argenteuil (déposé le 16/12/2004 – n° 0413418)

#### 9.6. Synthèse générale de la production scientifique depuis 1999

- 2 chapitres d'ouvrage collectifs
- 30 publications dans des journaux internationaux à comité de lecture (+ 5 soumissions)
- 17 actes étendus de conférence (12 référés sur le texte complet et 5 référés sur le résumé)
- 52 communications (dont 4 invitées) dans des congrès internationaux avec actes publiés
- 9 communications (dont 1 invitée) dans des congrès nationaux avec actes publiés
- 8 séminaires invités
- 1 brevet



**Activités de recherche**

La croissance actuelle du marché des technologies électroniques nomades, sans cesse plus gourmandes en énergie, rend nécessaire le développement de générateurs de haute densité énergétique. Les systèmes fermés actuels (accumulateurs au lithium) ont atteint leur limite physique et ne peuvent stocker plus de  $200 \text{ Wh kg}^{-1}$ , ce qui nuit grandement à l'autonomie des appareillages électroniques portatifs. Une solution possible consisterait en l'utilisation de générateurs électrochimiques ouverts. Si les piles métal-air (étudiées dans une collaboration avec SAFRAN SA [P-8,P-12,B-1]) sont limitées par des problèmes de rendement faradique à l'anode, les piles à combustibles (PAC) semblent prometteuses.

La technologie de PAC la plus mature actuellement est la technologie à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Cependant, cette relative maturité des PEMFC n'élude pas un certain nombre de limitations fondamentales et technologiques, au rang desquelles, (i) l'activité catalytique insuffisante des électrocatalyseurs (de type Pt/C) de réduction de  $\text{O}_2$ , rendant nécessaire l'emploi de chargement en métal important et imposent d'optimiser la morphologie des couches actives cathodiques, (ii) la faible tolérance des électrocatalyseurs d'anode aux impuretés du combustible  $\text{H}_2$  (du type CO dans le gaz de reformage d'hydrocarbure), (iii) la problématique du stockage et de l'approvisionnement du combustible  $\text{H}_2$ , (iv) la durabilité insuffisante des cœurs de PAC et (v) le coût des matériaux et des assemblages de PAC.

Mes recherches adressent directement les points (i), (ii) et (iv) de cette liste non exhaustive :

(i) Dans le cadre d'une collaboration avec le centre d'énergétique et procédés (CEP) de l'école nationale supérieure des Mines de Paris, nous caractérisons des aérogels de carbone (AC) comme substrat d'électrocatalyseurs de PEMFC. La morphologie (porosité, surface spécifique, etc.) et les propriétés physicochimiques (conductivités électronique et thermique, taux de carbone, etc.) des AC pouvant être adaptées suivant leurs conditions d'élaboration, ils permettent d'élaborer des couches actives modèles, dont l'étude permet de relier les performances électrochimiques à la morphologie de l'électrode. Déposer des nanoparticules de Pt de morphologies et d'activités électrochimiques identiques est possible indépendamment des propriétés géométriques (surface spécifique, méso et macroporosité) des AC [P-5]. Cela nous a permis de mettre en évidence l'influence non négligeable de la morphologie du substrat utilisé dans les couches actives de cathode de PEMFC sur la qualité de l'approvisionnement en dioxygène des sites catalytiques et par la même sur le taux d'utilisation des nanoparticules de platine [P-9,P-13,P-31]. Nous poursuivons cette démarche, en caractérisant des aérogels de carbone issus de la filière cellulose [P-17,P-26] (déchets de l'industrie du bois) ou des xérogels de carbone [P-30,P-37] (plus facile à élaborer que les AC) comme support pour nanoparticules d'électrocatalyseurs de PEMFC.

(ii) Le platine, meilleur électrocatalyseur d'oxydation de  $\text{H}_2$  ne tolère pas plus de quelques 10 ppm de CO sans que ses performances ne s'effondrent. L'amélioration de la tolérance au CO du Pt s'obtient classiquement par effet bifonctionnel ou effet électronique d'un co-élément, *i.e.* Ru [P-24]. Cependant, même l'électrocatalyseur état de l'art (Pt-Ru/C) ne conduit à pas des performances intrinsèques suffisantes (et sa durabilité en environnement PEMFC est incertaine). Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au composite Pt-WO<sub>x</sub>/C. Si ce matériau donne des performances intéressantes [P-16], il reste limité par la faible percolation entre Pt et WO<sub>x</sub>. Dans cette optique, la stratégie innovante consistant à déposer directement Pt sur WO<sub>x</sub> conduit à des performances remarquables, puisque l'électrocatalyseur (Pt/WO<sub>x</sub> + C) oxyde le CO en CO<sub>2</sub> dès 0,1 V vs. ERH [P-29]. L'utilisation d'un tel électrocatalyseur d'anode devrait permettre à terme l'emploi direct de gaz de reformage ou de  $\text{H}_2$  impur.

(iv) Le vieillissement des cœurs de PEMFC (étudié dans le cadre d'une collaboration étroite entre notre équipe et AXANE) est très marqué dès quelques centaines d'heures de fonctionnement. Il se traduit par la

perte d'aire active d'électrocatalyseur et des décollements électrodes/membrane. A la cathode, les processus de vieillissement sont très complexes et mettent en œuvre (i) l'agglomération des nanoparticules de platine, (ii) la dissolution/re-déposition du platine, (iii) le transport d'ions platine ( $\text{Pt}^{z+}$ ) à travers la membrane dans laquelle (iv) le cross-over de dihydrogène venant de l'anode réduit  $\text{Pt}^{z+}$ , conduisant à la formation de nanoparticules métalliques et enfin (v) la corrosion du carbone support par les actions conjointes du potentiel d'électrode, de l'atmosphère oxydante ( $\text{O}_2$ ) et de la présence des nanoparticules de platine qui catalyse cette combustion [Ch-2,P-19]. L'électrocatalyseur d'anode semble quant à lui relativement préservé, même si le diamètre des nanoparticules de Pt/C augmente légèrement, probablement par re-déposition de cations platine issus de la corrosion de la cathode et ayant diffusé à travers la membrane. Par ailleurs, nous avons mis en évidence des contre-ions possibles favorisant la redistribution des espèces  $\text{Pt}^{z+}$  au sein du cœur de PEMFC [P-21,P-22] et démontré que la présence de platine dans la membrane en altère dramatiquement les propriétés mécaniques, physicochimiques et électrochimiques [P-23]. Enfin, nous avons mis au point une technique de prélèvement local de matière active sur les électrodes de PEMFC, par utilisation d'ultramicroélectrode à cavité (UMEC), technique plus performante que l'électrode à disque tournant (EDT) pour ce type de caractérisations, car (i) la quantité de matière active à prélever est bien inférieure et (ii) l'ajout supplémentaire de liant (Nafion<sup>®</sup>) n'est pas nécessaire [Ch-1,P-15].

Les problèmes d'électrocatalyse, de génie de procédés, de science des matériaux, de durabilité, etc. n'ayant pas encore été résolus pour les PEMFC, les piles à combustible alcalines constituent une alternative intéressante à ces systèmes pour l'alimentation des appareils électroniques nomades. Rappelons que l'intérêt principal du milieu alcalin est de permettre l'utilisation (i) d'électrocatalyseurs non nobles à chaque électrode, sans diminution notable des performances ou de la durabilité [P-4], et (ii) d'un choix plus large de combustibles, comme par exemple le borohydrure de sodium.

Dans ce contexte, nous élaborons et caractérisons des électrocatalyseurs sans platine (pour les réactions d'électrooxydation du dihydrogène, HOR (Ni/C), ou l'électroréduction du dioxygène, ORR (Ag/C [P-3] et  $\text{MnO}_x/\text{C}$ ). Les oxydes de manganèse dopés par des ions de métaux divalents présentent une électroactivité équivalente à celle du platine, pourtant considéré comme le meilleur électrocatalyseur d'ORR en milieu alcalin [P-7]. Le dopage permet également d'orienter l'électroréduction du dioxygène vers un mécanisme à 4 électrons, conduisant à la production d'anions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) [P-18] et améliorent la stabilité des  $\text{MnO}_x/\text{C}$  en milieu alcalin [P-25].

Concernant les piles à combustible à oxydation de borohydrures (DBFC), des électrocatalyseurs tels que l'or ou l'argent semblent permettre une oxydation à 8 électrons de  $\text{BH}_4^-$  mais avec une cinétique inférieure à celle du platine, lequel favorise l'hydrolyse hétérogène de  $\text{BH}_4^-$  en  $\text{H}_2$  suivie de son électrooxydation partielle mais rapide [P-10]. Les alliages Ag-Pt permettent d'obtenir un bon compromis entre cinétique rapide et rendement faradique important, signe d'un effet de synergie entre Ag et Pt [P-34,P-35].

Le mécanisme de la réaction d'électrooxydation de  $\text{BH}_4^-$  est très complexe, et des études fondamentales s'imposent. Dans cet esprit, l'emploi de spectroscopie d'impédance électrochimique (et la modélisation des résultats expérimentaux) [P-28] comme la détection physique des intermédiaires réactionnels par spectroscopie FTIR *in situ* [P-27] améliore notre connaissance des mécanismes réactionnels.

L'alimentation de PAC par une solution de borohydrures s'accompagnant inévitablement de problèmes de diffusions d'espèces  $\text{BH}_4^-$  vers la cathode (cross-over), il est indispensable de développer des électrocatalyseurs de réduction du dioxygène sélectifs en milieu réducteur. Une solution viable consiste à utiliser les dioxydes de manganèses mentionnés plus haut, qui, outre leur activité quasi-comparable à celle du platine, sont tolérants aux borohydrures [P-11], ce qui n'est pas le cas des électrocatalyseurs classiques de réduction de l'oxygène (Pt, Ag, etc.).