THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

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

École Doctorale : Chimie Ecologie Géosciences Agrosciences « *Théodore Monod* »
Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique

Présentée par :

Nolwenn Mayet

****

Nanoélectrocatalyseurs d'or à morphologie contrôlée pour l'oxydation de molécules sondes : monoxyde de carbone et glucose

****

Directeur de Thèse : Têko W. Napporn
Co-directeur de Thèse : Karine Servat

Soutenue le 09 décembre 2019 devant la Commission d'Examen

****

JURY

Mme Laetitia Dubau	Chargée de recherche au CNRS (HDR), LEPMI – Université de Grenoble	Rapporteur
Mme Marie-Christine Record	Professeure des Universités, IM2NP – Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
Mme Isabel Pastoriza-Santos	Professeure des Universités, CINBIO – Université de Vigo, Espagne	Examinateur
Mme Sophie Camelio	Professeure des Universités, PPrime – Université de Poitiers	Examinateur
Mme Karine Servat	Maître de conférences, IC2MP – Université de Poitiers	Examinateur
M. Têko W. Napporn	Chargé de recherche au CNRS (HDR), IC2MP – Université de Poitiers	Examinateur

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP – UMR CNRS 7285) de l'Université de Poitiers. Elle a été financée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Monsieur Têko W. Napporn (Chargé de recherche au CNRS – HDR) et Madame Karine (Maître de conférences) pour leur disponibilité, leurs nombreux conseils et leur gentillesse tout au long de ma thèse.

Je remercie également les membres de mon jury de thèse, Mme Isabel Pastoriza-Santos (Professeure au CINBIO à l'Université de Vigo en Espagne), Mme Sophie Camelio (Professeure à l'Institut PPrime de Poitiers) ainsi que Mme Marie-Christine Record (Professeure à l'Université d'Aix-Marseille) et Mme Laetitia Dubau (Chargée de recherche au CNRS – HDR au LEPMI de Grenoble), qui ont été rapporteurs de mon travail.

Je remercie vivement M. Vladimir Matolín, Professeur à l'Université Charles de Prague (République tchèque) qui m'a donné l'opportunité de séjourner pendant trois mois au sein de son groupe. Je remercie à ce titre l'École Doctorale et la Fondation de l'Université de Poitiers pour l'aide financière qui m'a été octroyée pour ce stage.

Je remercie aussi Mme Hazar Guesmi, Chargée de recherche à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier de m'avoir initiée pendant deux semaines à la chimie théorique. Ce séjour a été possible grâce à l'aide du Groupement de Recherche GDR Or-nano.

Je souhaite évidemment remercier le personnel de l'IC2MP, sans qui ce travail n'aurait pas été possible. Je pense tout particulièrement à M. Boniface Kokoh et M. Nicolas Alonso Vante pour leurs conseils et leurs suggestions lors des réunions hebdomadaires, mais aussi M. Clément Comminges, M. Aurélien Habrioux, Mme Claudia Gomes de Morais, M. Jean-Christophe Guillon, ainsi que les membres du service d'analyse du laboratoire (PLATINA) : M. Lilian Eloy, Mme Sandrine Arrii, Mme Julie Rousseau, M. Stéphane Pronier, et du service technique : M. Claude Rouvier, M. Jean-Jacques Colin. J'adresse également mes remerciements aux personnes ses services administratif et financier de l'IC2MP. Je remercie encore l'IC2MP ainsi que l'École Doctorale de m'avoir permis de partir en stage et en congrès.

Je tiens enfin à remercier aussi tous mes collègues de bureau ainsi que les personnes rencontrées à Poitiers mais aussi à Prague et à Montpellier avec qui j'ai vécu de très bons moments : Ismail, Kavita, Thamyres, Paul, Haihong, Charly, Perla, Carlos, Lola, Dita,

Mohcine, Axel, Yao, Teddy, Issam, Mohammed, Lionel, Fabien, Graziella, Marcia, Louisa, Jackson, Thomas, Samuel et les autres personnes que je n'ai pas citées.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1
I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 7
I.1. Généralités 9
I.1.1. L'élément or 9
I.1.2. Les nanoparticules d'or 9
I.1.2.1. Définitions 9
I.1.2.2. Utilisation et applications des nanoparticules et colloïdes d'or 10
I.1.3. Propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'or 11
I.1.3.1. Propriétés physicochimiques 11
I.1.3.2. Propriétés optiques : la résonance plasmon 11
I.2. Les monocristaux d'or 13
I.2.1. Les monocristaux 13
I.2.1.1. Triangle stéréographique 14
I.2.1.2. Énergies et réarrangements de surface 15
I.2.2. Études électrochimiques sur les monocristaux d'or 16
I.2.2.1. Signatures électrochimiques des plans cristallins 16
I.2.2.2. Le dépôt d'ad-atomes sous potentiel (upd) 20
I.3. Nanoparticules et électrocatalyse 21
I.3.1. Des monocristaux aux nanocristaux 21
I.3.1.1. Triangle stéréographique : analogie avec les monocristaux 21
I.3.1.2. Les hauts indices : énergies de surfaces et nanoparticules 22
I.3.1.3. Les nanoparticules bimétalliques et trimétalliques 24
I.3.1.4. Les nanoparticules poreuses 25
I.3.2. Structure et activité des nanoparticules en (électro)catalyse 26
I.3.3. Les réactions d'oxydation de molécules organiques sur l'or 29
I.3.3.1. L'électro-oxydation du glucose sur l'or 29
I.3.3.2. La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone 32
I.3.3.3. La réaction d'oxydation du glycérol 32
I.3.3.4. Autres réactions d'oxydation de molécules organiques 33
I.3.4. La réaction de réduction du dioxygène 34
I.4. Synthèse des nanoparticules 35
I.4.1. Principe de la nucléation et de la croissance, méthode de croissance par les germes 35
I.4.1.1. Mécanisme de nucléation et de croissance 35
I.4.1.2. Méthode de croissance par les germes 37
I.4.1.3. Nature des germes et synthèse « seedless » 38

I.4.2. La réaction de remplacement galvanique 39
I.4.3. Autres méthodes de synthèse 40
I.4.4. Rôles des différents agents de surfaces et des réducteurs 40
I.4.2.1. Les tensioactifs, auto-assemblage 41
I.4.2.2. Les agents réducteurs 42
I.4.2.3. Rôles des ions monoatomiques 42
I.4.2.4. Créer des faces hautement énergétiques par gravure chimique 44
I.5. Conclusion 45
II. PARTIE EXPÉRIMENTALE 49
II.1. Caractérisations physiques 51
II.1.1. Microscopie électronique en transmission (TEM) 51
II.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) 51
II.1.3. Spectrométrie d'émission par plasma à couplage induit (ICP–OES) 52
II.1.4. UV−visible (UV−vis) 52
II.1.5. La diffraction des rayons X (DRX) 53
II.2. Caractérisations électrochimiques 53
II.2.1. Cellule électrochimique 53
II.2.1.1. Préparation de l'électrode de travail 55
II.2.2. Voltammétrie cyclique 57
II.2.2.1. Principe 57
II.2.2.2. Détermination de la surface active 58
II.2.2.3. Le CO-stripping 59
II.2.2.4. Oxydation du glucose 60
II.2.2.5. Oxydation du glycérol 60
II.2.2.6. Oxydation du monoxyde de carbone 60
II.2.2.7. Réduction du dioxygène 61
II.2.3. Le dépôt sous potentiel (*upd*) du plomb 62
II.2.4. Désorption réductive du 4–MBA 63
II.3. Synthèses 63
II.3.1. Synthèses réalisées à l'Université de Poitiers 63
II.3.1.1. Nanoparticules synthétisées par la méthode de Turkevich 63
II.3.1.2.Synthèses par la méthode de croissance par les germes 64
II.3.2. Synthèses réalisées à l'Université de Vigo 66
II.3.2.1. Synthèse des nanobâtonnets d'or monocristallins (AuSC NRs) 66
II.3.2.2. Synthèse des nanobâtonnets d'or pentamâclés (AuPTW NRs) 66
II.3.2.3. Synthèse des octaèdres monocristallins d'or (AuSC Octa) 67
II.3.2.4. Synthèse des nanoparticules cœur-coquilles (AuPTW@Pd) 67

II.3.2.5. Synthèse des nanoparticules cœur-coquilles (AuPTW@AgPd) 68
II.3.2.6. Synthèse des nanocubes de palladium PdNCs 68
III. PROBING THE SURFACE OF NOBLE METALS ELECTROCHEMICALLY BY UNDERPOTENTIAL DEPOSITION OF TRANSITION METALS 71
III.1. Introduction 73
III.2. Generalities about *upd* 73
III.2.1. Principe and thermodynamics of *upd* process 73
III.2.2. A method of characterization: cyclic voltammetry 75
III.2.3. The *upd* metals 76
III.3. The M_{upd} on noble metals: Au, Pt, Pd 77
III.3.1. Case of Au 77
III.3.1.1. Cu on Au 77
III.3.1.2. Pb on Au 80
III.3.1.3. Probing gold nanoparticles surface by upd 86
III.3.2. Case of Pt 88
III.3.2.1. H_{upd} on Pt 88
III.3.2.2. Bi on Pt: a probe for (111) planes 88
III.3.2.3. Ge on Pt: a probe for (100) planes 90
III.3.2.4. Cu on Pt: a tool to characterize bimetallic surfaces 91
III.3.2.5. Probing the surface of Pt nanoparticles 92
III.3.3. Case of Pd 92
III.3.3.1. Cu on Pd 92
III.4. Conclusion 93
IV. ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF CARBON MONOXIDE ON UNSUPPORTED GOLD NANOPARTICLES IN ALKALINE MEDIUM 95
IV.1. Introduction 97
IV.2. Results and discussion 98
IV.2.1. Physical characterizations 98
IV.2.1.1. Transmission electron microscopy 98
IV.2.1.2. UV–visible measurement 100
IV.2.1.3. X–ray diffraction 100
IV.2.2. Electrochemical characterizations 102
IV.2.2.1. Effect of the upper potential limit 102
IV.2.2.2. Underpotential deposition (upd) of lead 103
IV.2.2.3. Underpotential deposition of lead: effect of a thick oxide growth 104
IV.2.3. Carbon monoxide oxidation 107
IV.2.3.1. Effect of the upper limit potential 107
IV.2.3.2. Calculations on CO oxidation curves at different rotation speeds 115

IV.3. Conclusion 116
V. ELECTROCHEMICAL UNDERSTANDING OF DIFFERENT CRYSTALLINE STRUCTURES OF GOLD NANOPARTICLES AND THEIR ACTIVITIES TOWARDS GLUCOSE OXIDATION 119
V.1. Introduction 121
V.2. Results and discussion 122
V.2.1. Physical characterizations of Au nanoparticles 122
V.2.1.1. NIR–visible spectra 122
V.2.1.2. Transmission electron microscopy 123
V.2.2. Electrochemical characterizations 125
V.2.2.1. Cyclic voltammetry investigations in supporting electrolyte 125
V.2.2.2. Underpotential deposition (upd) of lead 129
V.2.2.3. Analysis of the crystalline structure through reductive desorption of 4-mercaptobenzoic acid 131
V.2.2.4 Determination of the Au NPs activity towards glucose oxidation 133
V.3. Conclusions 137
VI. PROMOTING PALLADIUM ELECTROCATALYTIC ACTIVITY TOWARDS ORR AND GLYCEROL OXIDATION BY PENTATWINNED GOLD NANORODS CORE – PART I: ORR 141
VI.1. Introduction 143
VI.2. Results and discussion 145
VI.2.1. Physical characterizations 145
VI.2.1.1. Transmission electron microscopy 145
VI.2.1.2. STEM–EDX 146
VI.2.1.3. ICP–OES 147
VI.2.1.4. UV–visible measurements 148
VI.2.2. Electrochemical characterizations 149
VI.2.2.1. Cyclic voltammograms in alkaline medium 149
VI.2.2.2. CO-stripping in alkaline medium 152
VI.2.3. Oxygen reduction reaction (ORR) 154
VI.2.3.1. Linear scan voltammetry in O_2-saturated alkaline medium 154
VI.2.3.2. Calculations: Koutecky-Levich and Tafel plots 155
VI.3. Conclusions 159
VI. PROMOTING PALLADIUM ELECTROCATALYTIC ACTIVITY TOWARDS ORR AND GLYCEROL OXIDATION BY PENTATWINNED GOLD NANORODS CORE – PART II: GLYCEROL OXIDATION 163
VI.5. Introduction 165
VI.6. Results and discussion 165
VI.6.1. Cyclic voltammetry in alkaline medium 165

VI.6.2. CO-stripping in alkaline media 167
VI.6.3. Glycerol oxidation in alkaline medium 168
VI.7. Conclusion 170
VII. EFFECT OF THE METALLIC SHAPE-DIRECTING AGENTS USED IN THE SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES ON THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY 173
VII.1. Introduction 175
VII.2. Results and discussion 177
VII.2.1. Physical characterizations 177
VII.2.1.1. Transmission electron microscopy 177
VII.2.1.2. Scanning electron microscopy 178
VII.2.1.3. UV–visible measurements 179
VII.2.1.4. ICP–OES 180
VII.2.2. Electrochemical characterizations 180
VII.2.2.1. Cyclic voltammetry of Au NCs in alkaline medium 180
VII.2.2.2. Oxidation of glucose on Au NCs in alkaline medium 181
VII.2.2.3. Cyclic voltammetry of Au, Au NCs convexe, Au–Pd, Au–Ag–Pd in alkaline medium 182
VII.2.2.4. Oxidation of glucose on Au, Au NCs convexe, Au–Pd, Au–Ag–Pd in alkaline medium 183
VII.3. Conclusion 185
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 187
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 195

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les nanoparticules métalliques sont présentes dans de nombreuses applications dans le domaine de la physique, de la catalyse ou de la biotechnologie [1-3]. En effet, celles-ci présentent des propriétés différentes de l'état massif telles que des propriétés optiques, électroniques, catalytiques ou magnétiques. De plus, la faible taille de ces matériaux permet d'utiliser de petites quantités de métal noble. Ces propriétés dépendent de certains paramètres comme la taille, la morphologie et la structure de surface des nanoparticules [2, 4, 5]. Les méthodes de synthèse permettent de contrôler ces paramètres et de créer différents types d'objets, poreux, sous-forme de cœur-coquille ou d'alliage. Dans le cas des nanoparticules non-supportées, la méthode de croissance par les germes est de loin la méthode la plus employée pour préparer des nanoparticules mono- ou plurimétalliques de formes, de structures et de tailles contrôlées. L'utilisation de tensioactifs et d'agents de formes permet de guider la croissance vers la forme voulue [6-8]. Toutefois, il a été montré que les agents de formes métalliques restent à la surface des nanoparticules d'or après la synthèse. En électrocatalyse, la surface des matériaux joue un rôle majeur et l'influence de ces agents de forme présents à la surface des catalyseurs n'a pas été étudiée de façon très approfondie [9]. Les techniques de caractérisations électrochimiques permettent de déterminer l'état de surface comme la nature du métal présent ou l'orientation cristallographique et ainsi de comprendre l'origine de l'activité électrocatalytique. Cependant, l'électrochimie permet de déterminer facilement des surfaces de bas indices de Miller. Or les hauts indices de Miller ont été largement rapportés comme étant plus actifs en électrocatalyse (que les bas indices de Miller) [10, 11]. Cependant, peu de caractérisations électrochimiques permettant de mettre en évidence ces plans sont rapportées [12]. En électrocatalyse, les électrodes d'or (monocristaux et nanoparticules) ont été étudiées pour des réactions d'oxydation de molécules organiques telles que des alcools, des sucres (saccharides) ou le monoxyde de carbone, mais aussi pour la réduction du dioxygène en milieu alcalin [13-15]. Cependant, ces études restent insuffisantes pour bien comprendre l'activité de certaines structures ou morphologies comme les cœur-coquilles, les alliages ou les nanocristaux d'orientations cristallographiques contrôlées.

Dans ce travail, des nanoparticules d'or non-supportées de formes, structures et compositions différentes sont employées en tant que matériau d'électrode afin de comprendre l'effet de certains paramètres tels que la forme, la structure de surface et la composition sur l'activité électrocatalytique. Différentes nanoparticules ont été préparées principalement par la méthode de croissance par les germes. Des caractérisations physicochimiques ont permis d'observer et de déterminer la forme, la taille et la composition élémentaire des matériaux. Les

caractérisations électrochimiques ont permis d'étudier leur surface et leur activité électrocatalytique.

Le chapitre I présente l'état de l'art sur la préparation des nanoparticules d'or de formes contrôlées ainsi que sur les matériaux rapportés dans la littérature pour diverses réactions d'électrooxydation et d'électroréduction. L'étude des monocristaux d'or et du dépôt d'ad-atomes est également présentée ainsi que des généralités sur les nanoparticules d'or.

Le chapitre II présente les différentes techniques expérimentales employées pour réaliser ce travail. Les protocoles de synthèses, les appareils de caractérisations utilisés (spectroscopie UV−visible, microscope électronique, ICP−OES, diffraction des rayons X) et les méthodes électrochimiques utilisées (voltammétrie cyclique, dépôt sous potentiel, polarisation linéaire) y sont décrits.

Le chapitre III passe en revue la technique du dépôt sous potentiel d'ad-atomes de métaux de transition sur des surfaces de métaux nobles (Au, Pt, Pd) pour déterminer l'orientation cristallographique ou la surface active.

Le chapitre IV présente une étude sur les nanoparticules d'or sphériques préparées par la méthode de réduction par le tri-citrate de sodium (méthode dite de Turkevich). L'étude des effets de la limite supérieure de potentiel appliquée en voltammétrie cyclique et de la vitesse de rotation de l'électrode est réalisée pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en milieu alcalin. Des caractérisations physiques telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission montrent les plans cristallins présents ainsi que la distribution de taille de ces nanoparticules. Le dépôt sous potentiel d'ad-atomes de plomb est présenté ainsi qu'après un processus de croissance des oxydes d'or à différents potentiels.

Le chapitre V présente l'étude de nanoparticules d'or de formes différentes à travers des caractérisations électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique, le dépôt sous-potentiel d'ad-atomes de plomb pour révéler les plans cristallographiques ou la désorption réductive de la molécule d'acide 4–mercaptobenzoïque pour mettre en évidence les hauts indices de Miller. Deux types de nanobâtonnets d'or et des nanooctaèdres sont étudiés et comparés. L'électrooxydation du glucose en milieu alcalin sur ces nanomatériaux est étudiée pour mieux comprendre le rôle de leur forme et de leur orientation cristallographique sur leur activité électrocatalytique.

Le chapitre VI concerne l'étude des nanomatériaux cœur-coquilles, comportant un cœur d'or et une coquille de palladium ou composée d'un alliage Ag–Pd. La voltammétrie cyclique et l'oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone permettent de caractériser la surface de ces matériaux et l'interaction de la molécule de CO à leur surface. Dans une première partie, la réaction de réduction du dioxygène en milieu alcalin est présentée ainsi que les calculs des différents paramètres cinétiques. L'influence de la présence d'argent dans la coquille et de la structure est étudiée. Dans une deuxième partie, l'oxydation du glycérol est présentée et les effets du cœur et de la composition de la coquille sont discutés.

Le chapitre VII concerne l'étude de nanoparticules d'or préparées en présence de différents agents de formes métalliques (argent et palladium). La microscopie électronique en transmission et à balayage montre la forme et la structure des nanoparticules ainsi obtenues. La voltammétrie cyclique en milieu alcalin en présence ou non de glucose montre l'influence des traces métalliques résiduelles présentes à la surface des nanoparticules.

Enfin, une partie consacrée aux conclusions et aux perspectives clôt ce manuscrit.

I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités

I.1.1. L'élément or

L'or est un métal de transition, il est le 3ème élément du groupe 11 (ou IB) de la classification périodique, après le cuivre et l'argent. L'or natif est un métal jaune brillant, résistant à la corrosion, et est le plus dense (19,32 $g.cm^{-2}$) et malléable [16]. Ces propriétés en font un matériau de choix pour la joaillerie. Sa configuration électronique est $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{1}$. L'or cristallise sous la structure cubique faces centrées (cfc), comme le platine et le palladium.

La couleur jaune brillante (dorée) de l'or est due aux propriétés électroniques de ses atomes [17]. En effet, l'or absorbe dans le domaine visible du spectre à cause de l'abaissement du fossé énergétique (ou « gap », en anglais) entre le centre de la bande 5d et le niveau de Fermi. La valeur du seuil de la transition 5d → 6s est de 1,84 eV ou 674 nm, signifiant qu'un rayonnement rouge (domaine visible) peut exciter les électrons du niveau 5d au niveau 6s. À l'inverse, la valeur du seuil de transition de l'argent [17], de couleur grise, est dans le domaine ultraviolet : le rayonnement visible se reflète à la surface sans être affecté [18].

Le potentiel de première ionisation de l'or est de 9,2 eV, qui est plus élevé que ceux de l'argent (7,6 eV) et du cuivre (7,7 eV) [19], son électronégativité est la plus élevée de tous les métaux (2,4 sur l'échelle de Pauling). Ces propriétés lui permettent d'avoir une forte résistance à la corrosion. En effet, l'or n'est pas affecté par l'air, l'eau, les acides (excepté l'eau régale HNO_3/HCl) et les bases, contrairement à l'argent et au cuivre qui s'oxydent à l'air. Cette non-réactivité à l'échelle macroscopique le fait même considérer comme « le plus noble de tous les métaux » [20].

À l'échelle nanométrique, il possède des propriétés remarquables pour de nombreuses applications dans divers domaines (catalytiques, optiques, photoniques, électroniques, biotechnologie, médecine, imagerie, etc.).

I.1.2. Les nanoparticules d'or

I.1.2.1. Définitions

Un nanomatériau est un matériau ayant une taille comprise entre 1 et 100 nm dans chaque direction de l'espace (x, y, z) [21]. Une solution colloïdale se définit comme une solution homogène contenant des nanoparticules.

I.1.2.2. Utilisation et applications des nanoparticules et colloïdes d'or

L'utilisation des nanoparticules d'or était déjà connue au IV^{ème} siècle après JC, avec par exemple le cas de la coupe de Lycurgus, qui contient des nanoparticules d'or et d'argent. Sa particularité est qu'elle apparaît rouge en lumière transmise (derrière la coupe) et verte en lumière réfléchie (devant la coupe). La figure I.1 a) montre la coupe lorsqu'elle est éclairée dans ces deux directions différentes.



Figure I.1 : a) Coupe de Lycurgus éclairée dans deux directions différentes, **b)** Collection de verres Vega de la cristallerie Baccarat.

Dès l'antiquité, les solutions de sels d'or étaient utilisées à des fins médicales dans les civilisations Égyptienne, Indienne et Chinoise. Il n'est cependant pas connu si les colloïdes d'or étaient utilisés ou non à cette époque. Ce n'est qu'au XVII^{ème} siècle que la préparation de colloïdes d'or a été rapportée pour des usages thérapeutiques.

L'utilisation des nanoparticules d'or à des usages décoratifs est toujours d'actualité comme en témoigne la collection Vega de verres en cristal Baccarat (figure I.1 b)). Plus récemment, la firme Nippon Paint a proposé d'inclure des nanoparticules d'or dans des peintures automobiles [22].

De nos jours, les nanoparticules d'or sont utilisées pour des applications dans des domaines variés allant de la physique à la chimie (catalyse) [23] mais aussi en biotechnologie : localisation de tumeur, radio-sensibilisation, les biocapteurs [24, 25]. Il faut toutefois noter que la forme des nanoparticules est un paramètre important que ce soit en catalyse ou dans le traitement des tumeurs [26, 27].

I.1.3. Propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'or

I.1.3.1. Propriétés physicochimiques

Les nanoparticules d'or présentent des propriétés physico-chimiques différentes par rapport au matériau massif.

Lorsque la taille d'une nanoparticule d'or diminue, des changements significatifs dans les propriétés physiques et la réactivité chimique sont observés. La principale conséquence de la diminution de la taille est l'augmentation du rapport surface/volume, amenant à des changements structuraux. Lorsque la taille des nanoparticules devient inférieure à 10 nm, la proportion d'atomes de surface devient très importante [28].

Lorsque la taille des nanoparticules diminue, la température de fusion décroît : de 1336 K pour l'or massif à 800 K pour des nanoparticules de 2,5 nm, les distances interatomiques Au–Au diminuent [29] et la proportion de sites de faibles coordinations tels que les coins et les arêtes augmente [23, 30]. En effet, les atomes peuvent vibrer plus librement autour de leur position d'équilibre lorsque le nombre moyen d'atomes voisins diminue [31]. La contraction du réseau cristallin est le résultat d'une pression exercée vers l'intérieur de la particule et est proportionnelle à la contrainte de surface ainsi qu'à l'inverse de la taille de la particule [28].

I.1.3.2. Propriétés optiques : la résonance plasmon

Les propriétés optiques des nanoparticules d'or sont dues aux plasmons de surface. C'est une interaction du champ électromagnétique avec les électrons de la bande de conduction qui se traduit par une oscillation collective et cohérente de ces électrons. La surface de la nanoparticule exerce alors une force de rappel pouvant donner lieu au phénomène de résonance (lorsque la fréquence du champ électromagnétique est égale à la fréquence d'oscillation), ce qui amplifie le champ électromagnétique. La figure I.2 montre une illustration des nanoparticules de formes différentes et excitées par le champ magnétique d'une onde incidente. La résonance collective des électrons se fait à des fréquences du domaine visible et les charges de surface ainsi que la distribution du champ électrique local dépendent de la forme.

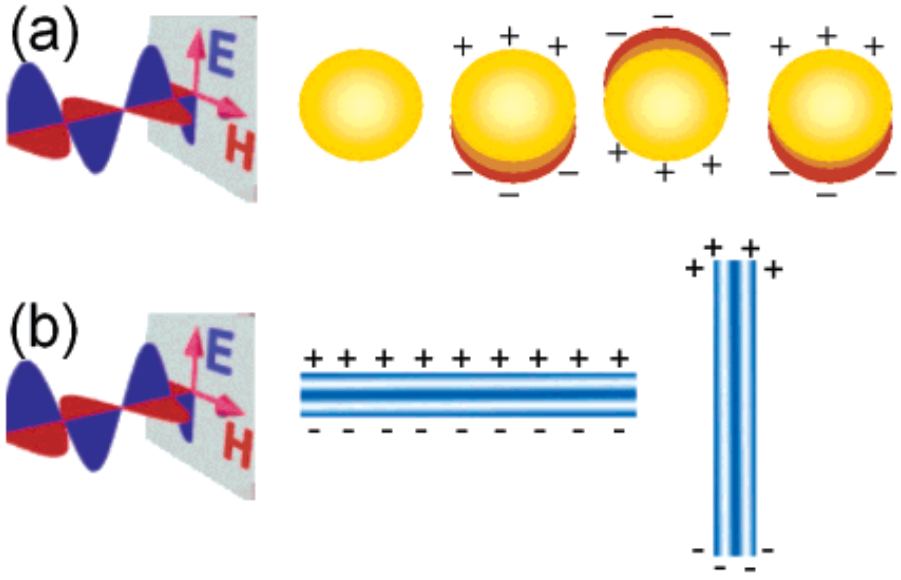


Figure I.2 : Schéma illustrant des nanoparticules **a)** sphériques et **b)** sous forme de nanobâtonnet excitées par le champ magnétique d'une onde incidente. Reproduit de la référence [32].

Les nanoparticules d'or ont des couleurs très différentes selon leurs tailles et l'anisotropie de forme. Ce phénomène résulte de la résonance de plasmon de surface localisée, qui se situe dans le domaine visible du spectre électromagnétique. Une bande d'absorption est alors observée sur le spectre électromagnétique. La position de cette bande dépend de la taille de la particule.

La géométrie de la nanoparticule a une influence sur l'absorption plasmon : contrairement à une particule sphérique, une particule présentant une anisotropie de forme présentera plusieurs modes de vibration. Pour les bâtonnets par exemple, la résonance plasmonique a une composante transversale liée au diamètre de la particule et une composante longitudinale liée à sa longueur. La figure I.3 montre les différentes gammes de longueurs d'ondes d'absorption plasmon pour des nanoparticules d'or de formes variées [33].

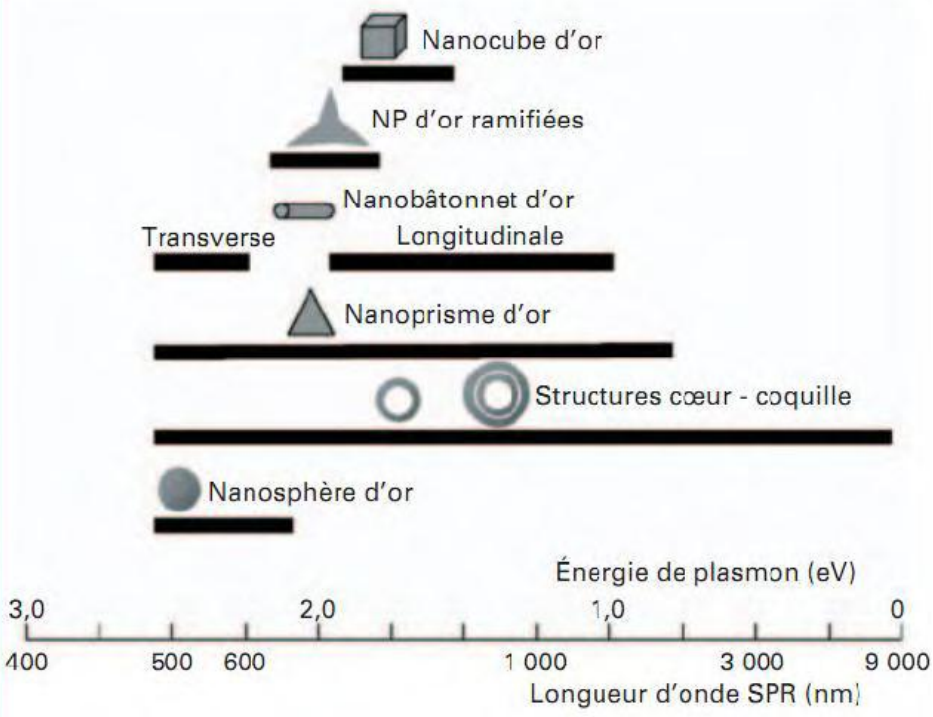


Figure I.3 : Gammes des longueurs d'onde et énergies de résonance plasmon pour différentes morphologies et structures de nanoparticules d'or. Reproduit de la référence [33].

L'absorption plasmon est absente pour l'or massif, les atomes isolés et pour les nanoparticules de moins de 2 nm [34].

La résonance plasmon de surface, de par l'exaltation du champ électromagnétique, trouve des applications dans de nombreux domaines tels que les sciences des polymères et des matériaux, la biochimie, la biodétection ainsi qu'en (électro-)catalyse [35, 36]. Plus particulièrement, il serait possible de doser le glucose dans le sang de patients diabétiques de manière non intrusive à l'aide d'un détecteur in vivo [37].

Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques peuvent être ajustées dans une large gamme de longueurs d'onde en modifiant divers paramètres tels que la composition, la forme, l'orientation et les interactions entre particules [32].

I.2. Les monocristaux d'or

I.2.1. Les monocristaux

Un monocristal est un matériau composé d'un seul cristal. À l'inverse, un matériau polycristallin est composé de plusieurs cristaux d'orientations cristallographiques différentes et séparés par des joints de grains. De par leur surface bien définie, les monocristaux sont

largement employés pour étudier les processus électrochimiques de surface. Leur étude permet de comprendre l'activité de nanoparticules vis-à-vis d'une réaction. Cependant, l'effet de taille n'est pas pris en considération lors de l'étude visant à comprendre le comportement des nanoparticules.

I.2.1.1. Triangle stéréographique

En coupant et en polissant un cristal de réseau cfc dans différentes directions, des structures de surfaces variées sont obtenues. Ces surfaces peuvent être représentées sur le triangle stéréographique. La figure I.4 a) montre le triangle stéréographique avec les représentations des arrangements atomiques de surface. À chaque coin du triangle sont représentés les surfaces de bas indices de Miller : (100), (110) et (111). Les surfaces de hauts indices de Miller (ou faces vicinales) sont caractérisées par la présence de terrasses (« terraces ») de largeur constante et de marches (« steps »). Celles-ci sont représentées sur les côtés du triangle. Au centre du triangle, les surfaces ayant des marches de deux orientations différentes sont représentées (« kinked surface »).

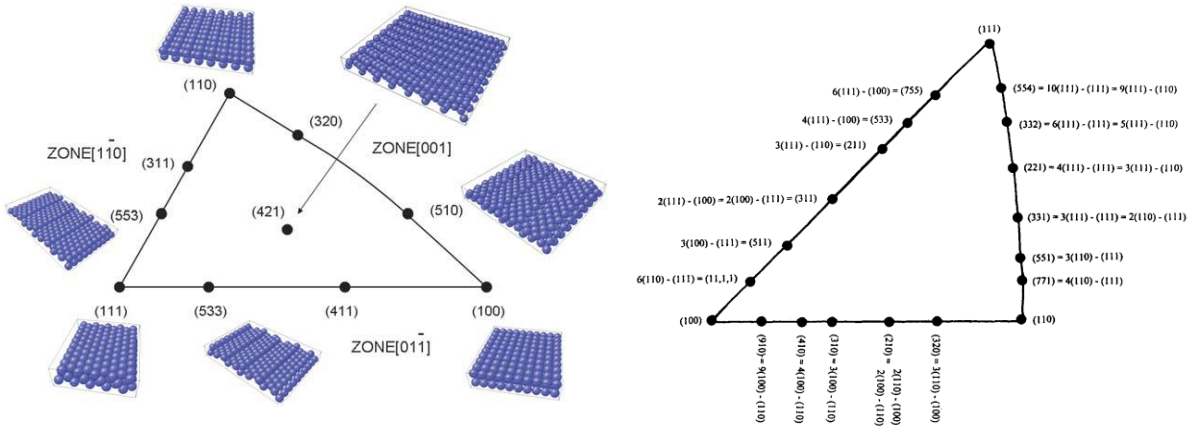


Figure I.4 : a) Triangle stéréographique avec la représentation schématique de l'empilement atomique de différentes surfaces ; **b)** Triangle stéréographique avec les notations TLK des hauts indices. Reproduit des figures [38] et [39].

La notation TLK (« Terrace Ledge Kink ») [40] peut être utilisée pour dénommer ces terrasses et marches. Pour une surface de haut indice de Miller (hkl), la notation, dite TLK, $[n(h_tk_tl_t)–(h_sk_sl_s)]$ s'emploie avec $(h_tk_tl_t)$ l'orientation cristallographique de la terrasse, n la largeur de la terrasse (en nombre d'atomes) et $(h_sk_sl_s)$ l'orientation cristallographique de la marche [39]. La figure I.4 b) montre le triangle stéréographique pour les surfaces cfc avec les différentes notations TLK pour des surfaces de hauts indices de Miller.

I.2.1.2. Énergies et réarrangements de surface

Selon l'orientation cristallographique du monocristal, on peut obtenir des surfaces avec une forte densité d'atomes par unité de surface ou des surfaces plus « ouvertes » comportant des marches, terrasses, coins (hauts indices).

Pour les bas indices, le nombre de coordination des atomes de surface est de 7 pour (100), 11 pour (110) et 9 pour (111). Les énergies de surface sont de 0,08 eV/Å^2 pour (100) [41], 0,10 eV/Å^2 pour (110) [42] et 0,05 eV/Å^2 pour (111) [43]. L'arrangement des atomes de chaque surface n'est pas nécessairement le plus stable. Les atomes se réarrangent à la surface afin de minimiser l'énergie de surface. Il faut noter que l'or est le seul métal pour lequel la reconstruction de la surface compacte (111) a été observée [16]. Cela a été attribué aux effets de la relativité dans son grand noyau électronique [44].

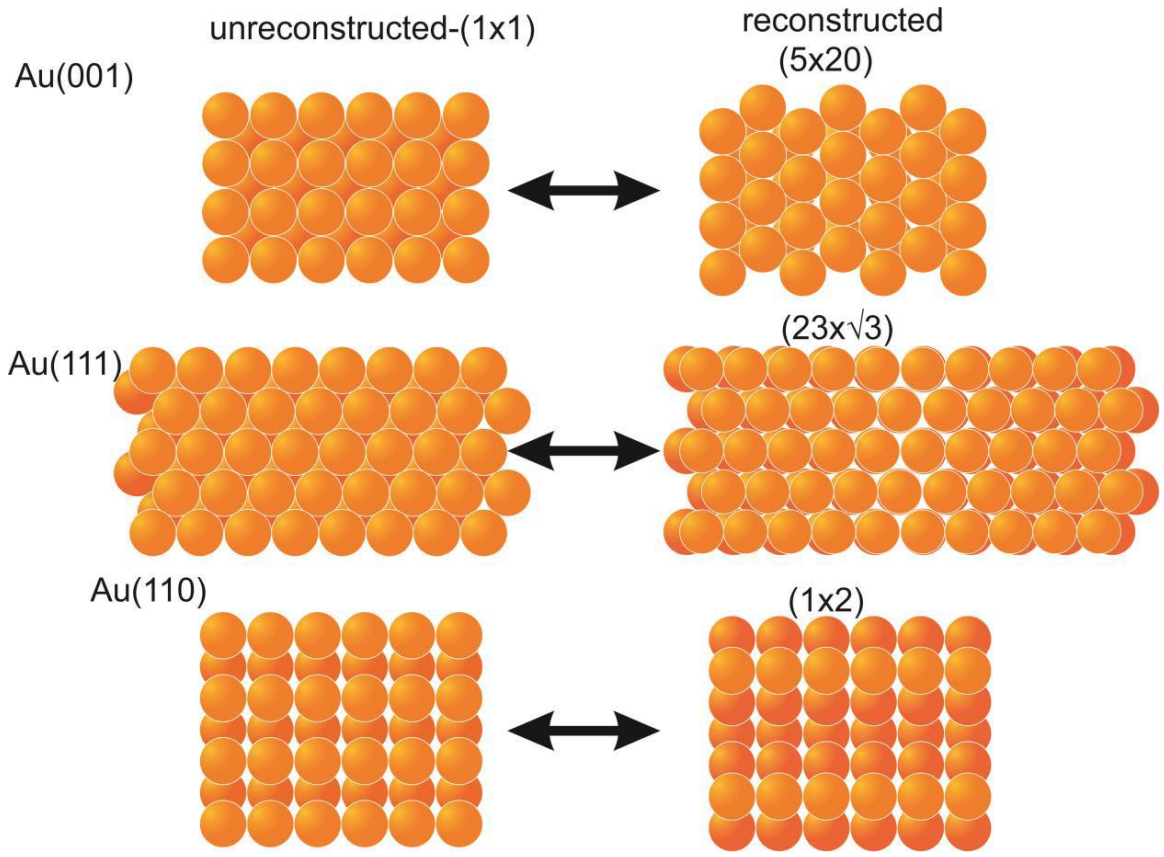


Figure I.5 : Représentation schématique des surfaces de l'or monocristallines de bas indices et de leurs reconstructions.

À température ambiante, les surfaces de bas indices sont stables dans leurs phases reconstruites. La figure I.5 montre les différentes reconstructions des surfaces d'or de bas indices [45]. Pour les surfaces Au (111), la reconstruction est de structure (22 × √3). Cette

reconstruction résulte de deux tendances opposées : la couche atomique de surface se contracte pour compenser la plus faible coordination des atomes tandis que la couche du dessous favorise une couche de surface égale [46]. La structure reconstruite des surfaces (110) est (1 × 2) : il y a un rang atomique manquant selon la direction [110]. Cela conduit à trois types d'atomes à la surface (sur le haut, sur les côtés du rang et entre les rangs) avec différentes coordinances. Les côtés des rangs sont similaires à une structure (111) [47]. En notation TLK, cette surface est aussi notée [2(111)–(111)] [48]. La reconstruction de la structure (001) a longtemps été controversée. Une reconstruction de type (5 × 20) est maintenant acceptée, formant ainsi une surface quasi hexagonale [49].

La mise en évidence par électrochimie de la reconstruction de surface a été initialement déduite de l'irréversibilité des voltammogrammes et du décalage du potentiel de charge nulle [50, 51]. Les phénomènes de reconstruction de surface ont été aussi étudiés sur les nanobâtonnets par microscopie électronique en transmission [52, 53]. La reconstruction des faces latérales (110), peu stables, se fait selon la structure du rang atomique manquant (1 × 2). Il a été proposé que pour les nanobâtonnets synthétisés à l'aide de micelles (CTAB), celles-ci stabilisaient les plans (110) et ainsi la reconstruction s'opérait sur les sites comportant des défauts, où les micelles ne sont pas adsorbées.

Il est même possible de contrôler précisément le processus de restructuration de surface. Des nanoparticules d'argent possédant une activité catalytique élevée ont été obtenues après réduction du 4–nitrophénol par le borohydrure de sodium. Après le processus de reconstruction, les nanoparticules étaient riches en faces de hauts indices, à l'origine de l'activité catalytique [54].

I.2.2. Études électrochimiques sur les monocristaux d'or

I.2.2.1. Signatures électrochimiques des plans cristallins

L'allure des voltammogrammes cycliques dans la région de formation des oxydes est sensible à la structure de surface. Cette région est la signature de l'orientation cristallographique de la surface de l'or, au même titre que la région d'adsorption/désorption de l'hydrogène pour le platine. Le nombre de pics et leur potentiel dépendent de l'orientation cristallographique.

La figure I.6 montre le voltammogramme cyclique de l'or polycristallin [55]. Il n'y a pas de signal électrochimique observé vers les potentiels les plus bas du voltammogramme, l'or n'adsorbe et ne désorbe pas l'hydrogène comme le platine par exemple [56]. À partir de

1,0 V *vs.* ECS, l'oxydation de la surface se produit. Au cours, de la variation négative de potentiel, ces oxydes d'or sont réduits en un unique pic (cela dépend de la limite supérieure de potentiel) de réduction situé à 1,0 V *vs.* ECS. L'or polycristallin expose les faces (100) et (111), faces de plus basse énergie.

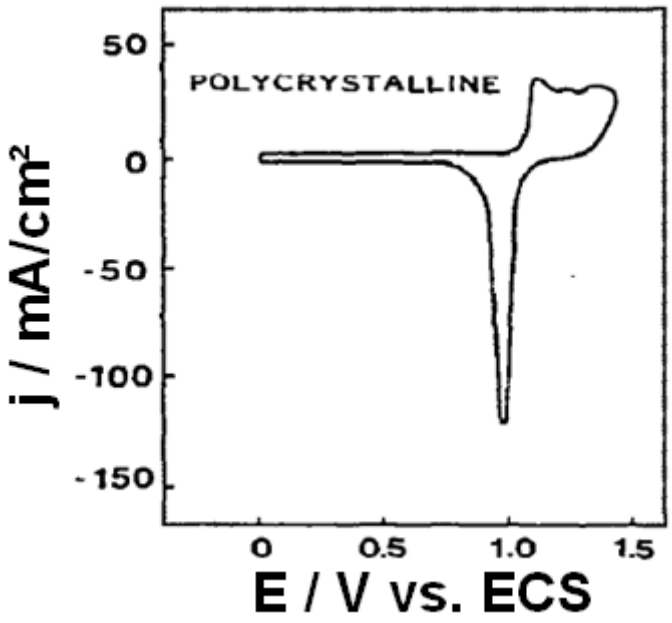


Figure I.6 : Voltammogramme cyclique de l'or polycristallin en milieu 1 mol.L^{-1} $HClO_4$, enregistré à 20 mV.s^{-1}. Adapté à partir de la référence [55].

La figure I.7 montre l'allure de la région des oxydes en voltammétrie cyclique pour différents monocristaux d'or en milieu alcalin [57]. Cette allure est très sensible à la structure de surface et constitue la signature (fingerprint en anglais) de l'orientation cristallographique du matériau, comme en milieu acide [39, 58]. Pour le monocristal (100), le principal pic de formation des oxydes apparaît à 0,47 V *vs.* Hg/HgO. En comparant avec les voltammogrammes des monocristaux de hauts indices comportant des terrasses atomiques d'orientation (100), tels que (910) = [9(100)–(110)] et (11,1,1) = [6(100)–(111)], le potentiel de ce pic est presque au même potentiel : 0,45 V *vs.* Hg/HgO pour (910) et 0,46 V *vs.* Hg/HgO pour (11,1,1). Lorsque la largeur de la terrasse augmente; ce potentiel de pic tend à diminuer. Cela peut s'expliquer par le fait que l'oxydation se fait à un potentiel plus faible sur les surfaces de plus hautes énergies. Pour ces trois mêmes surfaces, l'oxydation de la surface sur les atomes des marches (d'orientations différentes : (110) et (111)) s'opère à des potentiels moins positifs que l'oxydation sur les terrasses et au même potentiel (vers 0,35 V *vs.* Hg/HgO). La corrélation entre le potentiel d'oxydation et l'énergie relative de

surface peut être faite : les valeurs d'énergie de surface moyennes sont très proches pour ces deux faces. Cela signifie que des marches d'orientation (100) ou (110) produisent une augmentation similaire de l'énergie de surface.

Les surfaces comportant de larges terrasses (donc ayant une faible densité de marches) devraient comporter deux sites différents d'adsorption (terrasse et marche) avec une distribution d'énergie discrète sur la surface, ce qui se traduit également sur les voltammogrammes par la présence de deux pics de formation des oxydes. Le même comportement est observé en milieu acide et pour l'adsorption d'hydrogène sur des surfaces de platine de hauts indices [59].

En général, pour les métaux cristallisant dans le réseau cfc, la plus haute densité de marche se retrouve pour les surfaces (110) ainsi que (311) et (210) (respectivement les zones [110] et [100]). Sur les voltammogrammes en milieu alcalin, ces surfaces ne présentent qu'un pic d'oxydation bien défini, laissant supposer qu'il n'y a qu'un seul site d'adsorption.

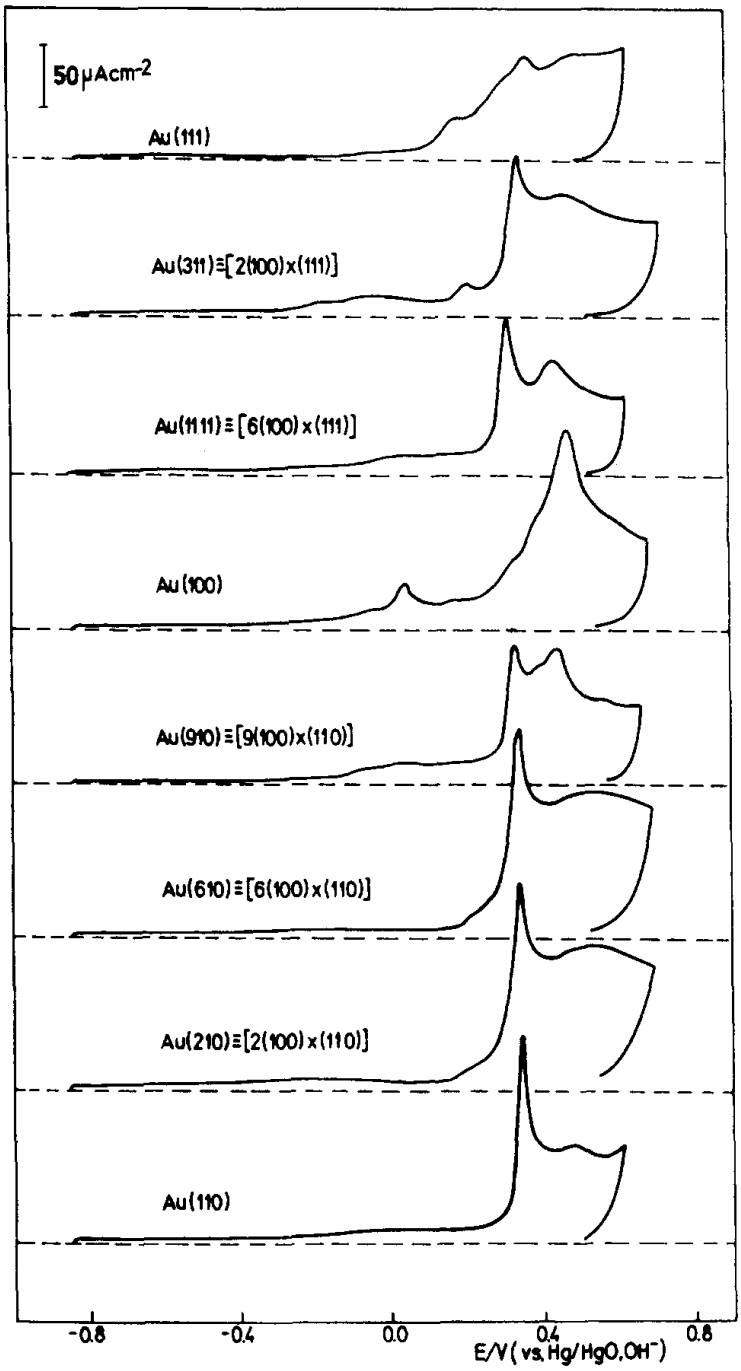


Figure I.7 : Voltammogrammes d'électrodes monocristallines d'or de différents indices de Miller en milieu 0,1 mol.L^{-1} NaOH et à 50 mV.s^{-1}. Reproduit de la référence [57].

Les valeurs de potentiel de charge nulle (pzc, pour « potential of zero charge ») pour différentes faces d'or sont aussi liées empiriquement à la densité de liaisons pendantes (« dandling bond » en anglais) par unité de surface [60].

Ces travaux permettent aujourd'hui de comprendre les signatures électrochimiques des nanomatériaux d'électrode. Par exemple, les voltammogrammes d'une électrode

monocristalline d'or (111) et de nanooctaèdres comportant les mêmes faces sont très similaires [39, 61]. Cependant, les études des électrodes monocristallines vis-à-vis des réactions électrocatalytiques ne prennent en compte que l'effet de l'orientation cristallographique et non l'effet de taille.

I.2.2.2. Le dépôt d'ad-atomes sous potentiel (upd)

Pour l'or, il a été rapporté le dépôt sous potentiel (*upd*, pour underpotential deposition) de Cu [62, 63], Ag [64], Ru, Pt, Pd [65], Cd [66], Sn [67], Sb–Se [68], Pb [69-71], Zn [72], Tl [73, 74], Hg [75], Bi [76, 77], Sb [78], Ni [79, 80], Co [81-83], Mn [84].

Le dépôt d'ad-atomes sous potentiel consiste à déposer un métal sur un autre substrat à des potentiels plus positifs que le potentiel thermodynamique de dépôt. L'*upd* se limite le plus souvent à une monocouche. Le décalage de potentiel peut être interprété comme la différence des énergies de liaison entre l'ad-atome métallique sur un substrat et sur le métal lui-même.

Le dépôt sous potentiel d'un ad-atome est une technique également utilisée en électrochimie pour caractériser la structure cristallographique de surface du matériau d'électrode de manière plus précise qu'avec des techniques microscopiques. La révélation électrochimique des bas indices de Miller est couramment réalisée par dépôt d'ad-atomes de plomb [48, 69-71, 85-88]. Le dépôt sous potentiel d'ad-atomes de cuivre a été largement étudié et dépend de nombreux paramètres comme par exemple la nature des anions présents dans le milieu électrolytique. La figure I.8 montre le processus d'*upd* du cuivre sur des monocristaux d'or (332), (775) et (554). En notation TLK, ces indices peuvent être notés [(n−1)(111)–(110)] avec n = 6, 7 et 10, respectivement. Lors de la variation négative de potentiel, les atomes se déposent à la surface de l'or, à différents potentiels selon l'orientation des terrasses ou des marches. Lorsque la largeur de la terrasse augmente, la densité de courant associé au dépôt sur la terrasse (111) augmente (figure I.8). Des décalages de potentiel peuvent aussi traduire les différences d'énergies de surface.

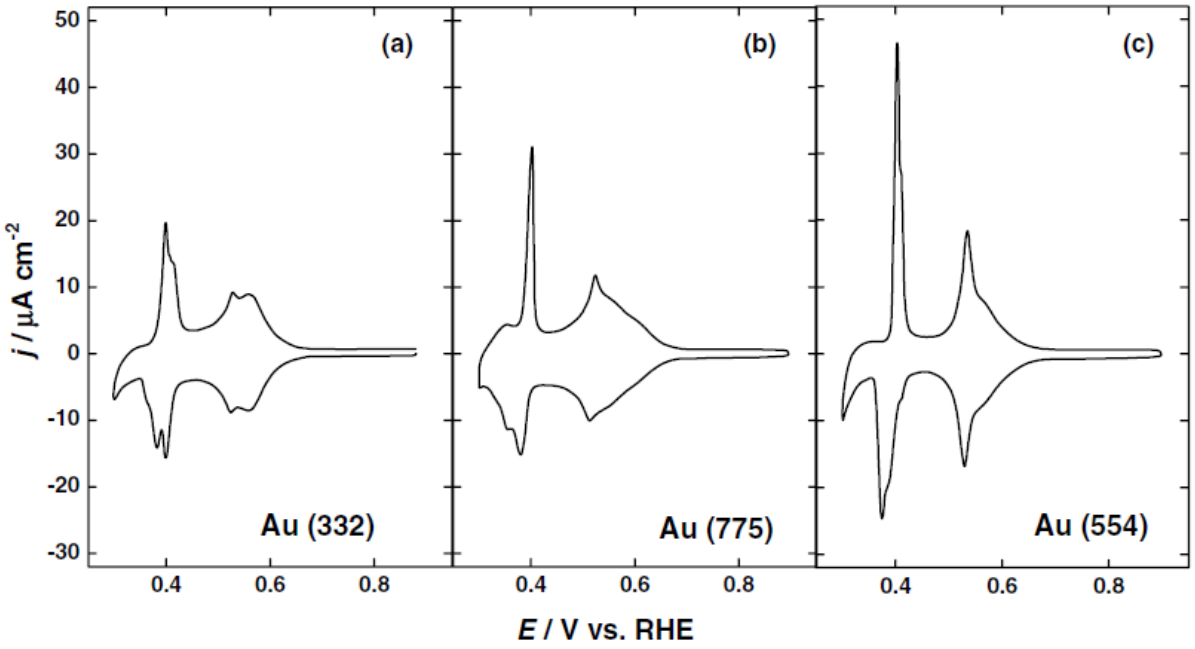


Figure I.8 : Voltammogrammes de monocristaux d'or de différents indices de Miller en milieu 0,05 mol.L^{-1} H_2SO_4 + 1 mmol.L^{-1} $CuSO_4$ enregistrés à 5 mV.s^{-1}. Reproduit de la référence [63].

Ultérieurement dans ce chapitre, sera discuté l'effet du dépôt d'une couche d'ad-atome vis-à-vis de la modification des propriétés électrocatalytiques.

I.3. Nanoparticules et électrocatalyse

I.3.1. Des monocristaux aux nanocristaux

I.3.1.1. Triangle stéréographique : analogie avec les monocristaux

Par analogie avec le triangle stéréographique représentant les surfaces planes cfc, un triangle des nanocristaux ayant des surfaces correspondantes aux mêmes indices de Miller peut être établi [38, 89]. Ces nanocristaux devraient présenter des propriétés similaires à celles des monocristaux, excepté que les nanocristaux possèdent des arêtes et des coins (sites de faible coordination) et sont de taille nanométrique. Lorsque la coordinance diminue, l'énergie de surface (d'adsorption) augmente ainsi que la vitesse de dissociation d'un adsorbat [90]. La forme la plus énergétiquement favorisée des nanocristaux est la forme qui a été définie par le théorème de Wulff [91]. Les constructions de Wulff ont été rapportées pour le cas de nanoparticules bimétalliques à base d'or (Au–Cu, Au–Pd, Au–Ag) [92].

La figure I.9 montre le triangle stéréographique sur lequel les nanocristaux des métaux cfc sont représentés. À chaque sommet du triangle, les polyèdres aux faces de bas indices ; l'octaèdre, le cube et le dodécaèdre rhombique [93]. Sur les côtés et à l'intérieur du triangle sont représentés quatre types de polyèdres comportant des faces de hauts indices, auxquels sont associés des types de hauts indices : trisoctaèdre (faces (hhl)), tétrahexaèdre (faces (hk0)), trapézoèdre (faces (hkk)) et hexaoctaèdre (faces (hkl)) [89]. La variation des paramètres géométriques induit des changements dans les indices de faces, tout en restant dans la même classe de polyèdre.

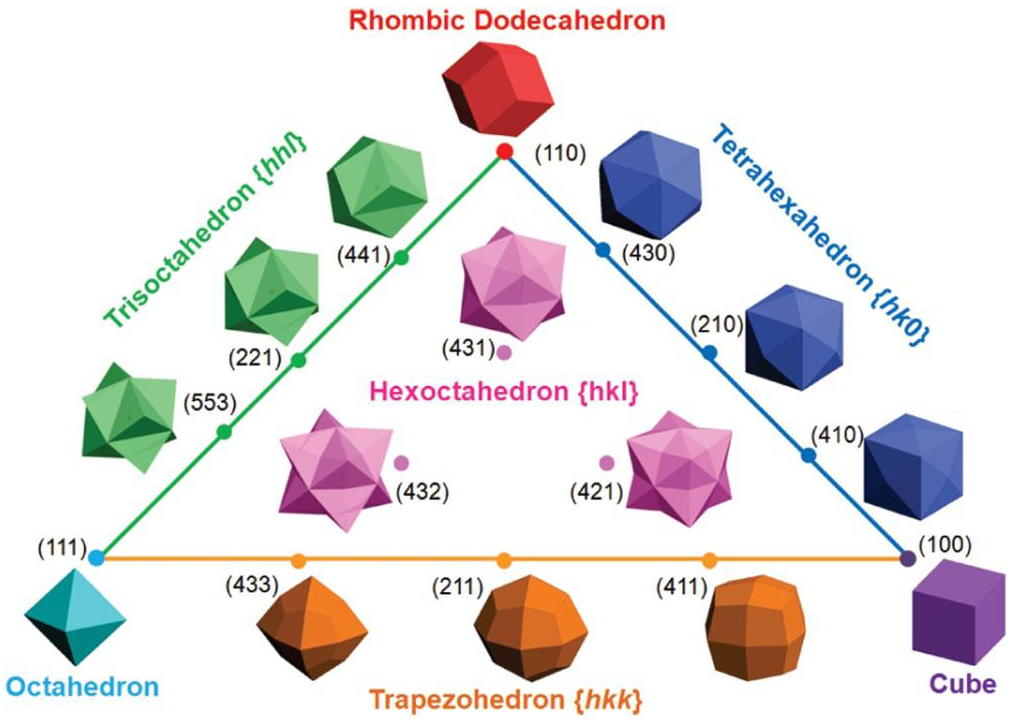


Figure I.9 : Triangle stéréographique représentant les nanocristaux. Reproduit de la référence [89].

Les géométries dites branchées sont plutôt composés d'indices (hkl) ou (hhl) tandis que les géométries plutôt convexes ou concaves possèdent des faces d'indices (hk0) ou (hkk).

I.3.1.2. Les hauts indices : énergies de surfaces et nanoparticules

De nombreuses formes de nanocristaux et nanoparticules exposant des faces de hauts indices ont été synthétisées. Cela inclut les formes dodécaédriques, tétrahexaédriques [94-98], trisoctaédriques, hexoctaédriques et icosaèdriques [99-101] et icosidodécaédriques [102], etc.

La synthèse de nanocristaux présentant des faces de hauts indices plutôt que de bas indices de Miller reste un défi à cause de l'énergie de surface plus élevée et du taux de croissance rapide des faces de hauts indices [8, 103].

L'énergie de surface est un paramètre important pour la compréhension de la morphologie des nanoparticules métalliques. La morphologie est définie par le taux de croissance relatif de chacun des plans cristallographiques. Les énergies de surface des plans cristallographiques se définissent par l'énergie libre de Gibbs par unité de surface. L'énergie libre totale de Gibbs est la somme de l'énergie libre de Gibbs du matériau massif et de l'énergie libre de surface :

$$dG = dG_{bulk} + \gamma dA \quad \textbf{(1)}$$

Où γ est l'énergie libre spécifique de surface exprimée par unité de surface et A est l'aire. L'énergie libre spécifique de surface d'un plan cristallographique donné s'exprime tel que :

$$\gamma = \frac{1}{2} N_B \epsilon \rho_A \quad \textbf{(2)}$$

Où N_B est le nombre de liaisons cassées par unité de surface, ε est la force de liaison, ρ_A est le nombre d'atomes de surface par unité de surface.

Cette énergie libre de surface (γ) augmente lorsqu'une nouvelle surface est créée. Les énergies de chaque plan cristallographique sont différentes les unes des autres. Pour les surfaces cfc, l'énergie libre de surface suit l'ordre suivant:

$$\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(110)} < \gamma_{(hkl)}$$

Lorsque les atomes sont compactés entre eux, les liaisons doivent être rompues pour créer de nouvelles surfaces. L'énergie libre de surface peut se traduire par l'énergie nécessaire pour rompre des liaisons, se déterminant par le nombre et la force des liaisons mises en jeu.

La minimisation de l'énergie de surface est une force conductrice à l'origine de nombreux phénomènes et processus à la surface. La minimisation de l'énergie libre de surface peut s'opérer par le recouvrement de surface d'une monocouche de substances telles que des hydrocarbures, des oxydes, des groupements hydroxyles ou même des impuretés (C, O, S). Un métal à l'état polycristallin a tendance à exposer une surface comportant des atomes avec une coordinance élevée (avec le minimum de liaisons à rompre pour se créer). La surface (110) possède l'énergie libre la plus élevée des bas indices, cette surface a tendance à se reconstruire dans une géométrie dans laquelle le nombre de voisins est maximum. Dans le cas des alliages, le métal ayant la plus faible énergie de surface aura tendance à « remonter » vers

la surface, la composition de surface ne sera pas la même que celle du volume. Dans le cas des nanoparticules, une diminution de la surface spécifique traduit une diminution de l'énergie libre totale.

Les nanoparticules de morphologie branchée rapportées dans la littérature présentent des hauts indices (n11) [104-106] ou (hkl) [107]. Ces nanoparticules possèdent de bonnes propriétés plasmoniques dues à leurs « pics » [108, 109].

I.3.1.3. Les nanoparticules bimétalliques et trimétalliques

À l'échelle nanométrique, de nombreuses structures bimétalliques peuvent être obtenues (figure I.10). Il est ainsi possible de synthétiser des nanoparticules cœurs-coquilles, des alliages ainsi que des composés asymétriques de structures variées.

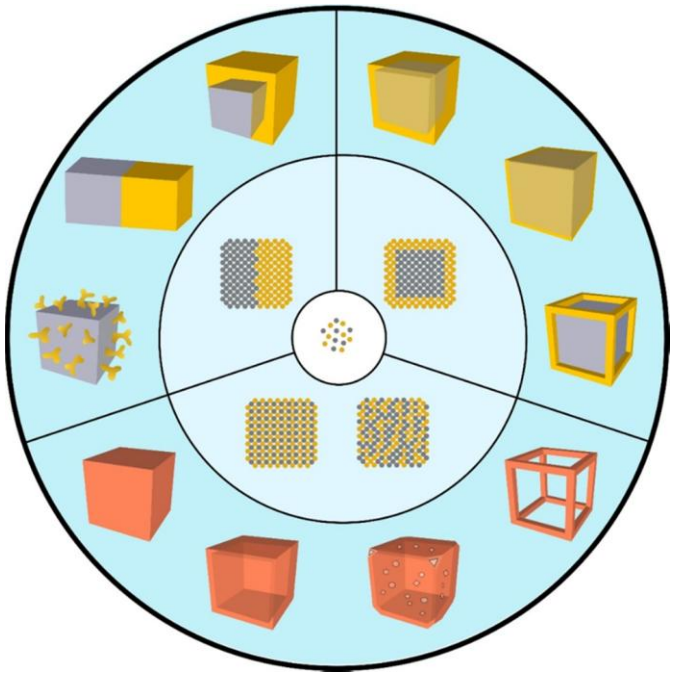


Figure I.10 : Illustration montrant l'évolution de deux types d'atomes métalliques (au centre) à quatre types de distributions atomiques jusqu'à une large variété de nanocristaux bimétalliques de morphologies différentes. En orange : alliages. Reproduit de la référence [110].

Les nanoparticules bimétalliques à base d'or sont majoritairement des cœurs-coquilles et des alliages à base de palladium Au–Pd [111-122], d'argent Au–Ag [123-130], de platine Au–Pt [131-137], de cuivre Au–Cu [138-144] et même des cœur-coquilles Au@Co et Au@Ni [145] ou Au@Pb [146]. Les performances électrocatalytiques de ces nanoparticules sont supérieures à celles des catalyseurs monométalliques [147].

La synthèse de nanoparticules trimétalliques a également été réalisée : Au–Ag–Pd [136, 148-152], Au@Cu–Pt [150], Au@Cu–Ag et Cu–Au–Ag [153], Pt–Ni–Au [154] et même Au–Cu–Sn [155]. Les matériaux trimétalliques à base de cuivre, argent et or sont rapportés dans la littérature pour des applications plasmoniques, ces trois métaux étant les métaux par excellence pour ce type d'applications. La synergie Pt–Pd–Au a montré de bonnes performances vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène [156].

I.3.1.4. Les nanoparticules poreuses

Les nanoparticules de surfaces mésoporeuses présentent l'avantage d'une grande surface spécifique mais aussi d'exposer des hauts indices [11, 157-164]. Des faces d'orientations (331), (221), (553) ou (771) (de la zone (hhk)) sont fréquemment présentes sur ces structures, en particulier sur les zones « courbées » [11]. Les systèmes nanoporeux à base d'or (mono et bimétalliques) ont montré des performances électrocatalytiques supérieures à celles obtenues pour d'autres nanoparticules non poreuses [11, 133, 142, 157, 159-161].

Des matériaux d'or nanoporeux à la structure monocristalline ont été également préparés [158, 165-167]. La préparation des nanoparticules poreuses peut se faire par dés-alliage d'un alliage Au–Ag ou d'un amalgame Au–Hg [157]. Cependant, ces structures nanoporeuses sont plutôt bimétalliques de par la présence significative d'argent après la synthèse [168].

La figure I.11 montre des caractérisations électrochimiques (*upd* du plomb et voltammétrie cyclique en milieu H_2SO_4) de nanostructures d'or poreuses avec des tailles de ligaments variant de 6 à 46 nm [162]. L'*upd* du plomb montre majoritairement les pics distinctifs des faces (111) et (100). Lorsque la taille des ligaments diminue, un pic caractéristique de la face (110) apparaît. L'apparition de ce pic peut être due à la présence de défauts, de marches atomiques ou de sites de faible coordination, présents lorsque la taille des ligaments est inférieure à 10 nm. De plus, il est clairement observé sur le voltammogramme de l'*upd* du plomb que le pic caractéristique des faces (111) est dédoublé lorsque la taille des ligaments augmente, signifiant qu'il y aurait des tailles de domaines différentes [169]. La diminution de la taille des ligaments conduit également à une surface active spécifique plus élevée.

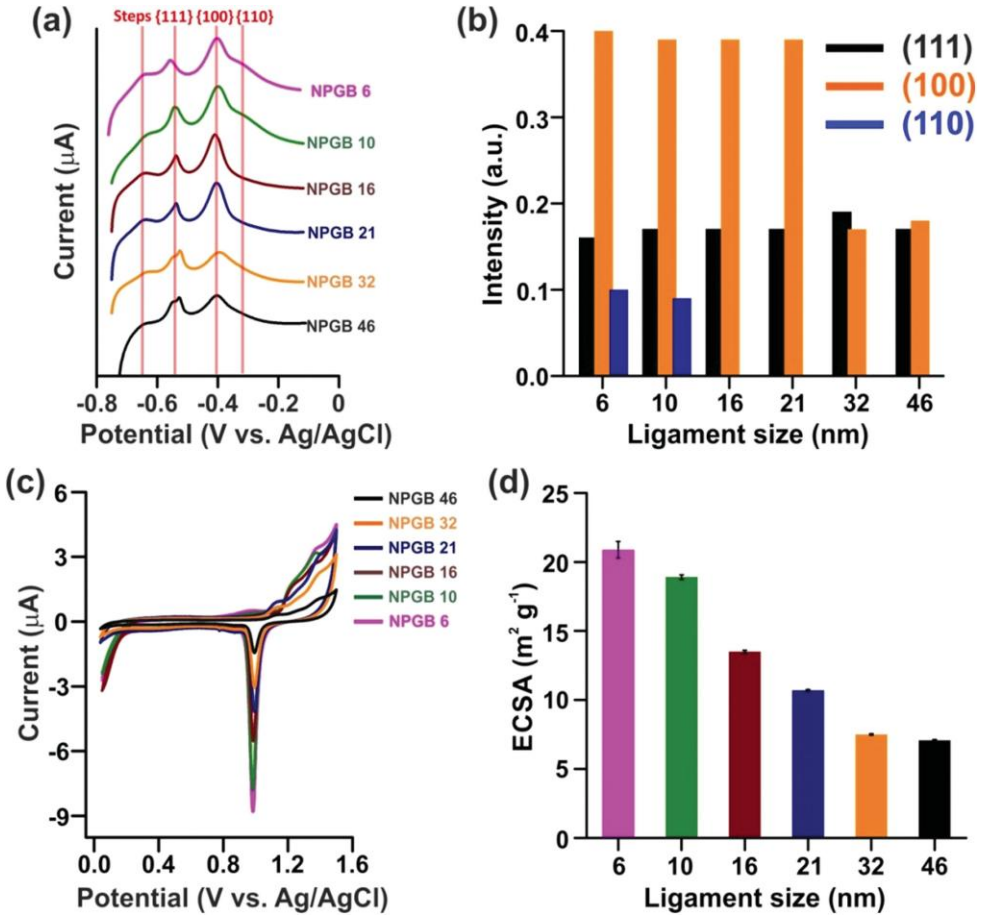


Figure I.11 : Caractérisations électrochimiques de nanostructures poreuses d'or avec des tailles de ligaments variées : **a)** étape de désorption du plomb : voltammétrie cyclique des électrodes d'or en milieu 0,1 mol.L^{-1} NaOH + 1 mmol.L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ enregistrés à 5 mV.s^{-1} ; **b)** intensités relatives des faces ; **c)** voltammogrammes des électrodes d'or nanoporeux en milieu 0,5 mol.L^{-1} H_2SO_4 enregistrés à 5 mVs^{-1} ; **d)** Surfaces spécifiques actives calculées (EASA). Reproduit de la référence [162].

I.3.2. Structure et activité des nanoparticules en (électro)catalyse

Les réactions électrocatalytiques hétérogènes se font à l'interface d'un catalyseur solide, conducteur de courant, et d'un électrolyte conducteur d'ions. Le rôle d'un catalyseur est d'orienter la réaction vers un chemin énergétiquement favorable. Ces réactions sont sensibles à l'échelle nano et à la structure du niveau atomique du catalyseur [170].

La structure cristallographique des faces d'un nanomatériau joue un rôle important lorsqu'une réaction est sensible à la structure [170], que ce soit pour améliorer les performances catalytiques ou modifier la sélectivité [171]. Les nanoparticules exposant des faces de hauts indices de Miller présentent en général une activité plus élevée que les nanoparticules

présentant des bas indices. En effet, les faces de hauts indices présentent une forte densité d'atomes de faibles coordinations, qui sont plus réactifs [61]. Les atomes présents dans les coins et les arêtes présentent aussi de faibles coordinations, la formation de nanoparticules riches en coins et arêtes permet d'augmenter l'activité catalytique [172]. La figure I.12 montre les différentes fractions d'atomes de surface, des coins et d'arêtes en fonction de la taille de la nanoparticule [30]. Cependant, il y a un compromis entre l'interaction surface–adsorbat : l'adsorption ne doit pas être ni trop faible, ni trop forte (principe de Sabatier) [173]. Une étude théorique visant à comprendre la nature des sites actifs vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxyde de carbone (CO_2) en monoxyde de carbone (CO) sur une nanoparticule d'or a montré que les arêtes présentaient la meilleure balance entre l'énergie de formation de l'intermédiaire *COOH et l'énergie de désorption de CO [174]. Les sites existants sur les faces présentent une énergie de formation de *COOH trop élevée (conduisant à une surtension) tandis que les sites sur les coins présentent une énergie d'adsorption de *CO et *H trop élevée (favorisant la réaction de dégagement d'hydrogène).

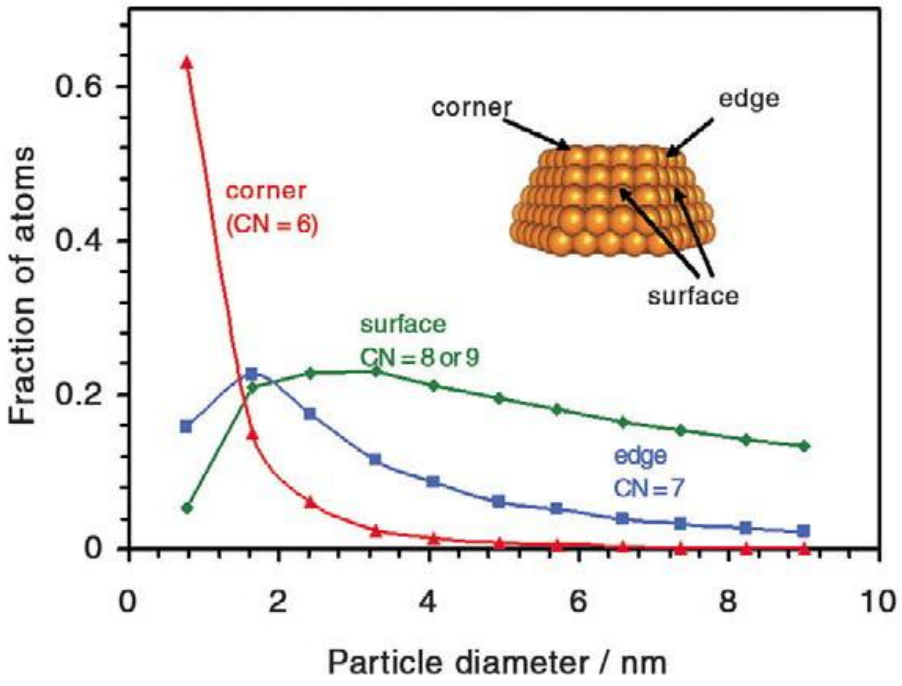


Figure I.12 : Fractions calculées d'atomes de coins, d'arêtes et des faces cristallines dans un modèle de particule (moitié d'un octaèdre tronqué) en fonction du diamètre de la particule. L'insert montre l'octaèdre tronqué ainsi que les différents atomes. Reproduit de la référence [30].

Des travaux théoriques ont montré que les propriétés catalytiques d'atomes pouvaient être corrélées à la structure électronique des atomes de surface [90]. Le centre de la bande

électronique d (noté ε_d) est un paramètre important caractérisant l'habilité des électrons de surface de cette bande à être impliqué dans la liaison avec un adsorbat [175, 176]. Le centre de la bande d, d'un atome métallique donné, dépend de l'environnement de ce dernier. Les métaux de transition avec la bande d à moitié remplie ont la plus haute énergie de surface. Il est possible de modifier la réactivité d'un métal en déposant une couche d'un autre métal à la surface ou en faisant un alliage. L'orbitale d reflète donc le nombre d'électrons disponibles pour participer à la liaison métal–adsorbat. La diminution de la taille des nanoparticules induit une augmentation de la densité d'électrons de surface ainsi qu'une augmentation de l'activité électrocatalytique. En effet, il a été montré que des nanosphères d'or de petites tailles (4,2 nm) présentaient une forte activité électrocatalytique pour l'oxydation du glucose [177].

La stabilité des nanocristaux reste un inconvénient majeur pour leurs applications en électrocatalyse. En effet, les nanocristaux peuvent se dissoudre, s'agglomérer et la surface peut s'empoisonner pendant les réactions, ce qui conduit à des changements de morphologie, de surface active et de composition. Plus particulièrement, les atomes de faible coordination présents sur les faces de hauts indices sont plus enclins à la dissolution ou à l'empoisonnement que les atomes présents sur les faces de bas indices.

L'utilisation de catalyseurs bimétalliques est avantageuse en électrocatalyse. La combinaison de deux éléments peut présenter un effet de synergie : les propriétés catalytiques du matériau bimétallique sont plus élevées que les propriétés des matériaux monométalliques seuls [115, 178]. La combinaison d'un élément noble avec un élément de transition permet aussi en plus de réduire les coûts liés aux métaux nobles mais également d'avoir un matériau stable [179-181]. L'effet de synergie que peut présenter un catalyseur bimétallique est attribué aux modifications de la structure électronique dans le cas des alliages [122, 179, 182, 183] et des cœurs-coquille [121, 184-186]. Cette modification de la structure de la bande électronique conduit à la modification de l'énergie d'adsorption. Les nanoparticules bimétalliques sous forme d'alliage présentent aussi l'avantage de ne pas s'empoisonner, c'est-à-dire d'adsorber trop fortement des espèces [137].

La dispersion de nanoparticules sur un support est aussi une solution pour améliorer la stabilité et empêcher l'agglomération. En catalyse hétérogène, les nanoparticules sont souvent déposées sur un support, pour disperser le catalyseur et ainsi augmenter la surface métallique accessible au réactif. Ces supports peuvent présenter des propriétés telles que des fonctions acides ou basiques (alumine) ou des propriétés de conduction électronique (carbone), selon l'application souhaitée. Ces supports ont donc un effet sur les propriétés des nanoparticules.

Les études fondamentales sont donc réalisées sur des nanoparticules non-supportées, ce qui permet d'obtenir leurs propriétés intrinsèques.

I.3.3. Les réactions d'oxydation de molécules organiques sur l'or

L'utilisation de matériaux à base d'or a été rapportée pour des réactions d'oxydation de nombreuses molécules organiques.

I.3.3.1. L'électro-oxydation du glucose sur l'or

Le glucose est un monosaccharide de la famille des glucides, ayant pour formule brute $C_6H_{12}O_6$. Il est très répandu à l'état naturel dans les plantes ou dans le sang. La plupart des organismes vivants, des bactéries aux humains, utilise le glucose comme source d'énergie [13]. L'électro-oxydation du glucose est donc une réaction d'intérêt pour de nombreuses applications dans de nombreux domaines allant des détecteurs de glycémie [187] aux piles [188].

Il a été montré que la formation des sites actifs Au–OH favorisée en milieu alcalin sur l'or est nécessaire à l'oxydation des espèces adsorbées [189-191]. En effet, l'oxydation du glucose sur l'or s'avère presque inexistante en milieu acide, plus appréciable en milieu neutre et très importante en milieu basique [192], l'adsorption de certains anions empêchant l'adsorption des espèces hydroxydes [193]. Les anions adsorbés inhibent la réaction d'oxydation du glucose dans cet ordre :

$$ClO_4^- \approx CF_3SO_3^- << NO_3^- << HSO_4^- \ (SO_4^{2-}) < H_2PO_4^- \ (HPO_4^{2-}) < Cl^-.$$

L'adsorption des hydroxydes, en milieu basique, se fait selon l'équation (3) et se produit de 0,3 V *vs.* ERH jusqu'à environ 1,2 V *vs.* ERH, potentiel à partir duquel se forment les oxydes d'or.

$$Au + OH^- \rightarrow Au\text{–}OH_{ads}^{(1-\lambda)} + \lambda\, e^- \qquad \textbf{(3)}$$

avec λ la fraction d'électrons échangée.

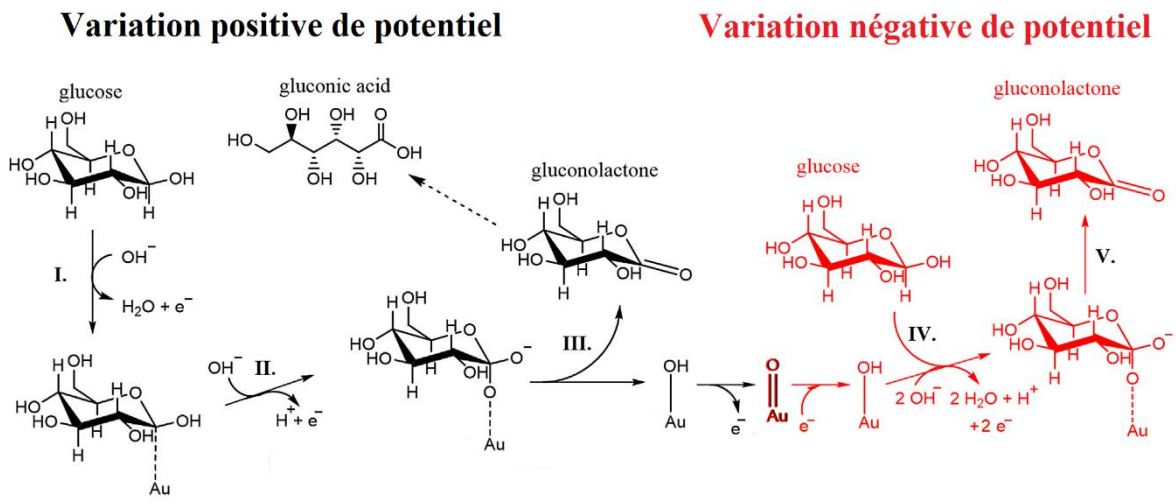


Figure I.13 : Mécanisme d'oxydation électrochimique du glucose en milieu alcalin sur une électrode d'or. Adapté de la référence [194].

La figure I.13 montre le mécanisme d'oxydation du glucose sur une électrode d'or, lors de la variation positive et négative de potentiel en voltammétrie cyclique [194]. La première étape (I) est l'étape cinétiquement limitante [195]. Lors de la variation positive de potentiel, la molécule de glucose subit une déshydrogénation (de l'hydrogène en position α de la fonction hémiacétale) et s'adsorbe à la surface de l'électrode. L'étape suivante (II) suggère une oxydation de la molécule adsorbée pour former l'intermédiaire adsorbé à la surface : la glucono–δ–lactone. La glucono–δ–lactone (ester cyclique) est désorbée lors de l'étape III, pour ensuite subir une hydrolyse, donnant l'acide gluconique ou gluconate selon le pH [196]. Lorsque le potentiel appliqué augmente, les hydroxydes d'or s'oxydent, ce qui inhibe la réaction d'oxydation du glucose lors de la variation négative de potentiel [197, 198]. Lors de la variation négative de potentiel, la couche d'oxydes d'or est réduite en hydroxydes d'or, espèces actives pour oxyder le glucose en l'intermédiaire adsorbé glucono–δ–lactone [199] (étape IV). Enfin, la dernière étape est la désorption de cet intermédiaire (V).

Des études de la réaction d'oxydation du glucose sur des monocristaux d'or ont montré une différence d'activité selon les plans cristallographiques [195, 200]. Ainsi, l'ordre d'activité des surfaces cristallographiques de bas indices est le suivant : (100) > (110) > (111). La formation de Au–OH a aussi une influence importante sur la réaction d'oxydation [201]. Une étude théorique a montré que les énergies d'adsorption des hydroxydes étaient dans l'ordre : Au(110) > Au(100) > Au(111), suggérant que l'activité en oxydation des surfaces Au (hkl) en milieu alcalin devait suivre le même ordre [202]. Cet ordre est aussi lié à la coordinance des atomes d'or à la surface (l'énergie augmente lorsque la coordinance diminue). L'étude a

également montré que l'énergie d'adsorption des hydroxydes sur une surface (321) est plus élevée que sur les surfaces de bas indices.

L'oxydation du glucose sur des nanoparticules de formes différentes a montré que des nanocubes et des nanoparticules sphériques (6 nm) présentent des activités similaires : la déshydrogénation se fait à plus faible potentiel sur les nanocubes tandis que la densité de courant est plus élevée sur les nanoparticules sphériques. Les nanocubes sont principalement composés des faces (100) et (110) sur les arêtes, faces les plus favorables pour la déshydrogénation du glucose, tandis que les nanoparticules sphériques ne montrent pas les faces (100) par *upd* du plomb. La taille est donc également un paramètre important à considérer pour comprendre l'activité électrocatalytique des nanoparticules [177, 203, 204].

De récentes études sur l'oxydation du glucose sur des nanoparticules composées de hauts indices ont montré qu'elles sont plus actives que des nanoparticules de bas indices [61] dans l'ordre : (511) > (331) > (421) > (111). Les activités catalytiques de (511) et (331) sont proches. Leurs notations TLK sont respectivement [3(100)–(111)] et [2(110)–(111)], montrant l'influence de la nature des terrasses sur l'activité.

Les nanoparticules d'or poreuses ont également montré des performances supérieures à des nanoparticules sphériques. La structure poreuse présente des faces de hauts indices et des sites actifs plus accessibles [11].

L'étude de la réaction d'oxydation du glucose sur des électrodes d'or modifiées par des ad-atomes déposés sous potentiel tels que le plomb [205], le cuivre [206], le bismuth [207], le thallium [207], le cadmium [66], le mercure [208], l'argent [189, 209, 210] ont montré une activité catalytique plus élevée que sur une électrode d'or seul. L'ad-atome permet d'augmenter la quantité d'espèces hydroxydes formées à la surface de l'électrode, de réduire l'énergie d'activation [208] et d'éviter l'empoisonnement de la surface [13, 211]. Il a été montré que la modification de Pt/C commercial par des ad-atomes de bismuth augmentait l'activité électrocatalytique en milieu acide, neutre et alcalin et diminuait l'empoisonnement [212].

Les catalyseurs bimétalliques à base d'or et de palladium améliorent la cinétique de réaction à faibles potentiels d'électrode ainsi que l'activité [213-215]. Les nanoparticules composées d'un alliage Au–Pt sont plus stables que les nanoparticules monométalliques et montrent une activité plus élevée [135]. Dans le cas des nanoparticules cœur-coquille Au@Pt, il s'avère que celles-ci sont plus actives que du platine monométallique [133]. Il a été montré que pour des

cœur-coquilles composés de nanobâtonnets d'or et d'une coquille de platine les électrons étaient transférés de l'or au platine, donnant des sites actifs plus riches en électrons [216].

Les catalyseurs bimétalliques Au/Cu tels que des nanotubes [140] et des cœurs-coquilles Au@Cu [142] ont montré de bonnes performances dans la détection du glucose tout en étant des matériaux très stables et permettant de réduire le taux de métal noble. Les nanoparticules composées d'un alliage Au–Ag présentent également une synergie intéressante pour l'oxydation du glucose [217, 218].

I.3.3.2. La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone

L'oxydation du monoxyde de carbone a été rapportée en phase gaz ainsi que par voie électrochimique [219]. L'électro-oxydation du monoxyde de carbone (CO) a été étudiée sur des monocristaux de bas indices de Miller en milieu perchlorique ainsi qu'en milieu alcalin [220-222]. Contrairement au platine, l'or adsorbe faiblement cette molécule [223]. Il a été montré que cette réaction dépend de la structure de surface ainsi que du pH de l'électrolyte [224]. L'effet de la présence d'oxydes métalliques (TiO_2, par exemple) en tant que support des nanoparticules d'or a été rapporté [225-227]. Ces supports sont supposés exalter l'activité, cependant, l'oxydation du CO sur des monocristaux d'or se fait à partir de 0,2 V *vs.* ERH en milieu alcalin. L'adsorption de CO a été étudié sur un monocristal Au(111) afin de mieux comprendre le mécanisme d'oxydation du CO sur Au [228]. Il a été montré que la molécule de CO est adsorbée irréversiblement. À potentiels plus élevés, le CO réagit avec les espèces HO^- co-adsorbées pour former les espèces carbohydroxyles. En présence de CO, des molécules de CO sont faiblement adsorbées et induisent le décalage à plus bas potentiels de la co-adsorption des ions HO^-, causant une réactivité élevée vis-à-vis de l'oxydation du CO. La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone dépend aussi de la taille des particules, les petites nanoparticules étant plus actives que celles de plus grande taille [229].

I.3.3.3. La réaction d'oxydation du glycérol

Le glycérol est un sous-produit important de la production de biodiesel. Sa valorisation permet la production de molécules à haute valeur ajoutée [230]. Les principaux défis sont le contrôle de la sélectivité et la résistance à l'empoisonnement. L'oxydation du glycérol a largement été étudiée sur les électrodes d'or [230-233] et à base d'or, telles que Au–Ag [234, 235], Au–Pd [236] ou Au–Pd–Ag [237]. L'activité et la sélectivité dépend du matériau d'électrode mais aussi du pH [238]. La figure I.14 montre le mécanisme d'oxydation du glycérol sur des électrodes d'or et de platine. Sur des électrodes d'or, l'acide glycérique est

formé et s'oxyde rapidement en acide glycolique et en acide formique, en raison du haut potentiel d'oxydation requis. Cependant, l'activité est très faible en milieu acide, cela est relié à l'acidité des groupements hydroxyle de la molécule de glycérol. En effet, les molécules de glycérol possédant des groupements hydroxyles déprotonés agissent comme les principaux réactifs en milieu alcalin.

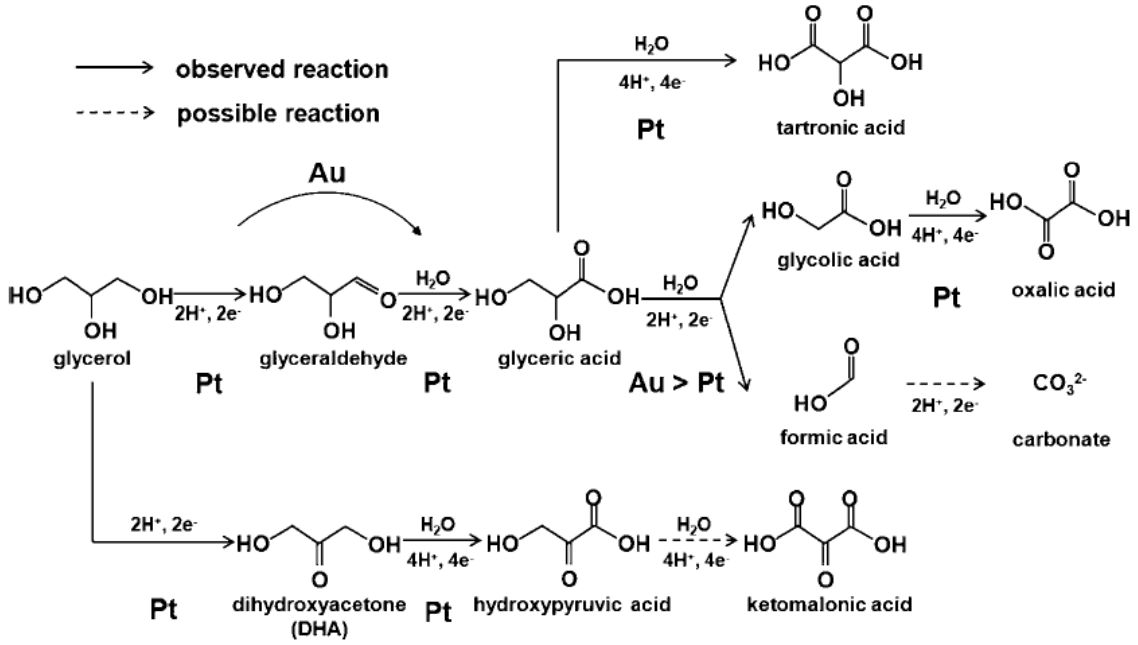


Figure I.14 : Mécanisme d'oxydation du glycérol sur Au et Pt en milieu alcalin. Reproduit de la référence [238].

I.3.3.4. Autres réactions d'oxydation de molécules organiques

L'électro-oxydation de molécules organiques a été étudiée sur des nanoparticules d'or de surfaces contrôlées [14]. Dans le cas de l'oxydation de petites molécules organiques (monoxyde de carbone, méthanol), l'activité n'est pas sensible à la structure de surface. Cependant, cet effet de structure est observé lors de l'oxydation du formaldéhyde. Dans le cas de l'oxydation de molécules plus "grosses" (éthanol, glycérol), les nanoparticules présentant les faces (111) montrent des densités de courant plus élevées que les nanoparticules présentant les faces (100). L'oxydation de l'éthylène glycol a également été rapportée [239].

L'oxydation du méthanol a beaucoup été étudiée sur les électrodes d'or [240-242] ainsi que sur des alliages et des matériaux bimétalliques [243]. Il a été montré que l'adsorption de monoxyde de carbone à la surface d'une électrode d'or exalte l'activité vis-à-vis de l'oxydation d'alcools, particulièrement pour le méthanol [244, 245]. Le CO agit typiquement

comme un poison (en particulier sur le platine), cependant, il agit comme un promoteur lorsqu'il est irréversiblement adsorbé sur une électrode d'or. Le potentiel de début d'oxydation est plus bas et la formation de formaldéhyde et d'acide formique est exaltée. La présence de CO promeut l'élimination de l'hydrogène β, par rupture de la liaison C–H.

La réaction d'électro-oxydation de l'acide formique (HCOOH) n'est pas favorisée sur des électrodes à base d'or, contrairement au platine [246]. Cependant, l'oxydation de l'acide formique a été rapportée sur des nanoparticules à base d'or telles que Au–Pt [133, 247] et Au–Pd [118].

I.3.4. La réaction de réduction du dioxygène

La réaction de réduction du dioxygène (RRO, ou ORR en anglais pour oxygen reduction reaction) est une réaction importante présente dans les piles à combustible ou les batteries métal/air. Cette réaction a largement été étudiée dans la littérature [248].

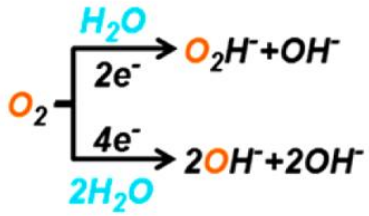


Figure I.15 : Réaction de réduction du dioxygène en milieu alcalin à deux ou quatre électrons.

La figure I.15 montre les réactions de réduction du dioxygène (RRO) impliquant deux électrons ou quatre électrons en milieu alcalin [249]. Lors de la RRO, la réaction impliquant un échange de quatre électrons est privilégiée. En effet, le rendement est deux fois plus efficace que lorsque deux électrons sont impliqués.

Sur les surfaces d'or massif, la RRO en milieu alcalin est très sensible à la structure de surface à cause de la faible interaction entre Au et O_2 [250]. Une réaction à quatre électrons est favorisée principalement sur les faces (100) mais aussi (910), (11 1 1) ainsi que sur les autres faces composées de facettes [69] tandis que la réaction à deux électrons a lieu sur les faces (111) et sur toutes les autres. Par contre, en milieu acide (pH < 3), la RRO n'est pas favorisée sur les électrodes d'or et une réaction à deux électrons est impliquée sur toutes les faces des monocristaux étudiées [251]. La RRO a été également étudiée sur des nanoparticules d'or de formes et de structures contrôlées [169, 250, 252, 253] et sur des matériaux bimétalliques à

base d'or et de palladium [111, 120, 254]. L'étude de la RRO sur des cœur-coquilles Au@Pd de différentes structures a montré que les nanoparticules cubiques sont le meilleur matériau pour cette réaction (densité de courant d'échange j_0 la plus élevée) [255]. Toutes les structures de Au@Pd présentent également une plus faible surtension par rapport aux nanocubes de palladium. La présence d'or permettrait d'améliorer la distribution électronique dans la coquille de palladium.

Dans le cas du palladium seul, les nanocubes présentent une activité électrocatalytique supérieure par rapport aux nanosphères ou au massif. Cet effet est observé aussi bien en milieu alcalin qu'en milieu acide et est dû à la prédominance des faces (100) [256, 257].

Les matériaux à base d'argent (Au–Ag, Au@Ag) ont montré également de meilleures performances vis-à-vis de la RRO que sur des électrodes d'or seul [258, 259].

I.4. Synthèse des nanoparticules

Il existe plusieurs approches pour la synthèse de nanoparticules. La réduction d'un sel métallique par un agent réducteur est couramment utilisée mais il existe d'autres méthodes telles que la réduction par radiation, des méthodes électrochimiques, etc.

I.4.1. Principe de la nucléation et de la croissance, méthode de croissance par les germes

La méthode de croissance par les germes permet de synthétiser des nanoparticules de tailles, de formes et de compositions variées [260]. Dans ce type de synthèse, les étapes de nucléation et de croissance se font séparément.

I.4.1.1. Mécanisme de nucléation et de croissance

Le mécanisme de formation des nanocristaux se fait en deux étapes : la nucléation et la croissance. La nucléation est la première étape dans laquelle des atomes en solution, formés par réduction d'un précurseur métallique, s'agrègent pour former de manière irréversible une plus grosse nanoparticule [261]. Le mécanisme de nucléation et de croissance a été proposé par La Mer et al. dans les années 1950 [262].

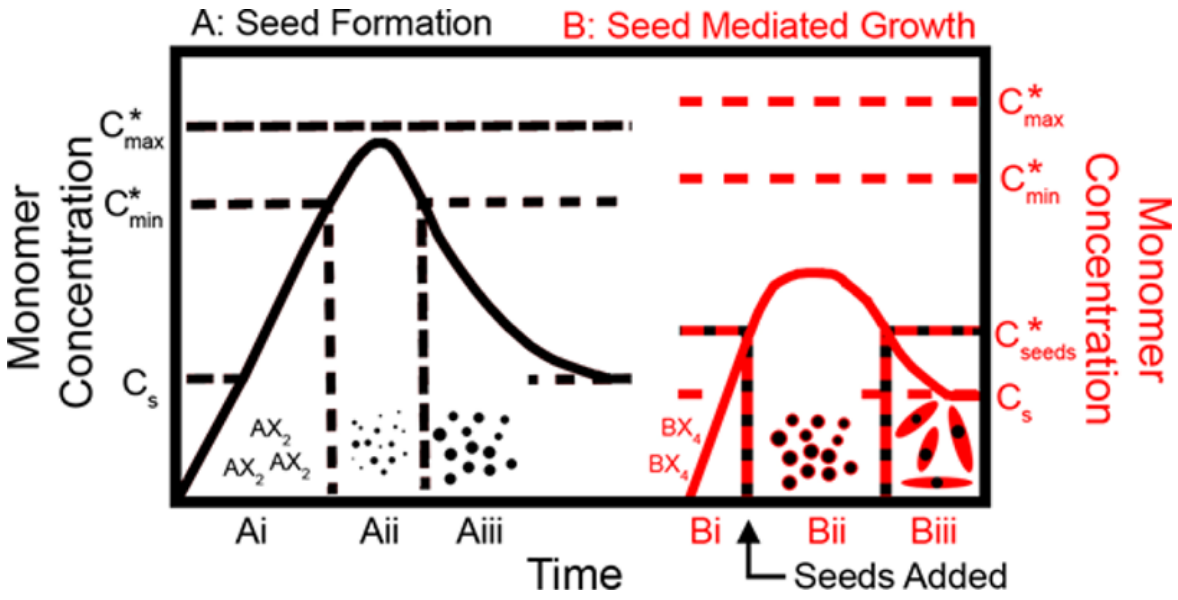


Figure I.16 : a) Modèle de LaMer pour la formation de nanoparticules utilisées comme germes. Avec Cs : niveau de solubilité, Cmin : concentration minimum de monomère pour démarrer la nucléation, Cmax : concentration maximum de monomère, Ai : étape de pré-nucléation, Aii : étape de nucléation, Aiii : étape de croissance du germe ; **b)** extension du modèle de LaMer à la croissance par les germes. Avec Cseeds : concentration minimum de monomère pour démarrer la nucléation sur le germe, Bi : étape de pré-nucléation, Bii : étape de nucléation sur le germe, Biii : étape de croissance. Reproduit de la référence [263].

Le mécanisme proposé comprend trois étapes, comme illustré sur la figure I.16. En premier lieu, le nombre d'atomes en solution augmente rapidement au fur et à mesure que le précurseur est réduit ou décomposé jusqu'à ce que la solution soit sursaturée. La concentration d'atomes continue de croître jusqu'à ce que le point critique de sursaturation soit atteint (Cmax). À ce moment, la nucléation commence : les atomes s'agrègent pour former de nombreux nucléis dans un temps rapide (Aii). Ces nucléis croissent rapidement, ce qui diminue la quantité d'atomes en solution sous le point critique de sursaturation, ils sont consommés plus rapidement qu'ils sont générés, il n'y a donc plus de nucléation. Enfin, les nucléis formés continuent de croître jusqu'à ce que la concentration d'atomes diminue jusqu'à atteindre un niveau proche de la solubilité (Aiii). Sur la figure I.16, le modèle de LaMer a été étendu à la croissance sur les germes. Lorsque les germes sont ajoutés à la solution de croissance, la nucléation débute à la surface du germe (Bii), suivie par l'étape de croissance (Biii).

I.4.1.2. Méthode de croissance par les germes

Lors de l'étape de croissance, la réduction du précurseur métallique se fait progressivement à la surface du germe. La séparation dans le temps de la nucléation et de la croissance pendant la synthèse de nanoparticules par la méthode de croissance par les germes permet de mieux contrôler les paramètres affectant la morphologie et d'obtenir ainsi une bonne dispersion. Cette séparation permet également de déposer des couches de compositions différentes sur le germe pour obtenir des nanoparticules bimétalliques comme des alliages [114] ou cœur-coquille par exemple [129, 264, 265].

La figure I.17 montre un schéma de la synthèse de nanoparticules d'or par la méthode de croissance par les germes en deux étapes [266].

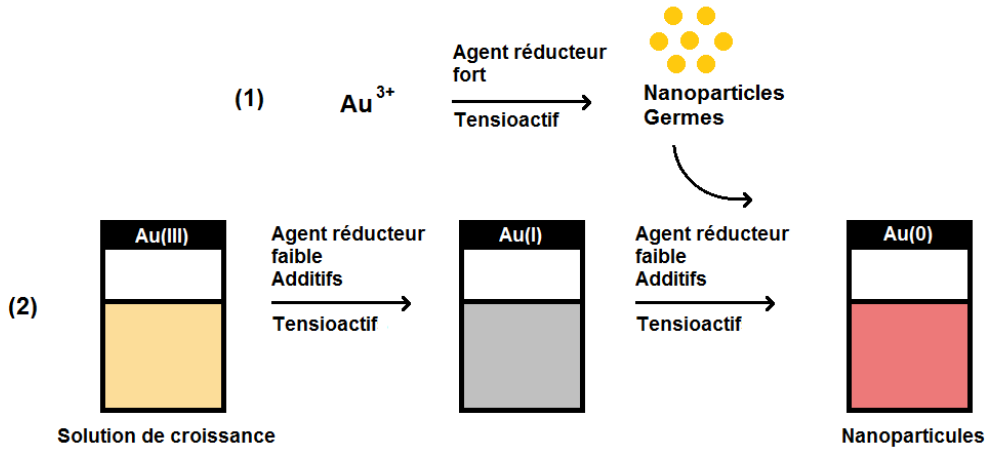


Figure I.17 : Schéma de la synthèse par la méthode de croissance par les germes.

La synthèse de nanobatônnets par la méthode de croissance par les germes a également été effectuée en une seule étape par préparation des germes directement dans la solution de croissance [267]. Plus loin dans ce chapitre, des synthèses « seedless » seront évoquées.

L'évolution géométrique des nanoparticules d'or pendant la croissance sur les germes est gouvernée par deux chemins : le contrôle cinétique de la croissance et la passivation sélective de la surface [266, 268]. Sous contrôle cinétique, la croissance rapide des nanoparticules favorise la formation de faces de hauts indices tandis qu'une croissance plus lente favorise la formation de faces de bas indices thermodynamiquement plus stables. La passivation sélective par des tensioactifs ou autres agents de formes (additifs) permet de créer des nanoparticules de géométries complexes entièrement composées de faces passivées. En effet, les atomes d'or vont se déposer plus rapidement sur les faces non passivées, lesquelles vont croître jusqu'à

avoir la même structure que les faces passivées, résultant à la formation de nanoparticules entièrement composées de faces passivées. La figure I.18 montre différentes géométries obtenues sous contrôle cinétique et par passivation sélective de la surface, selon le taux de réaction ou la passivation par l'argent, respectivement [266].

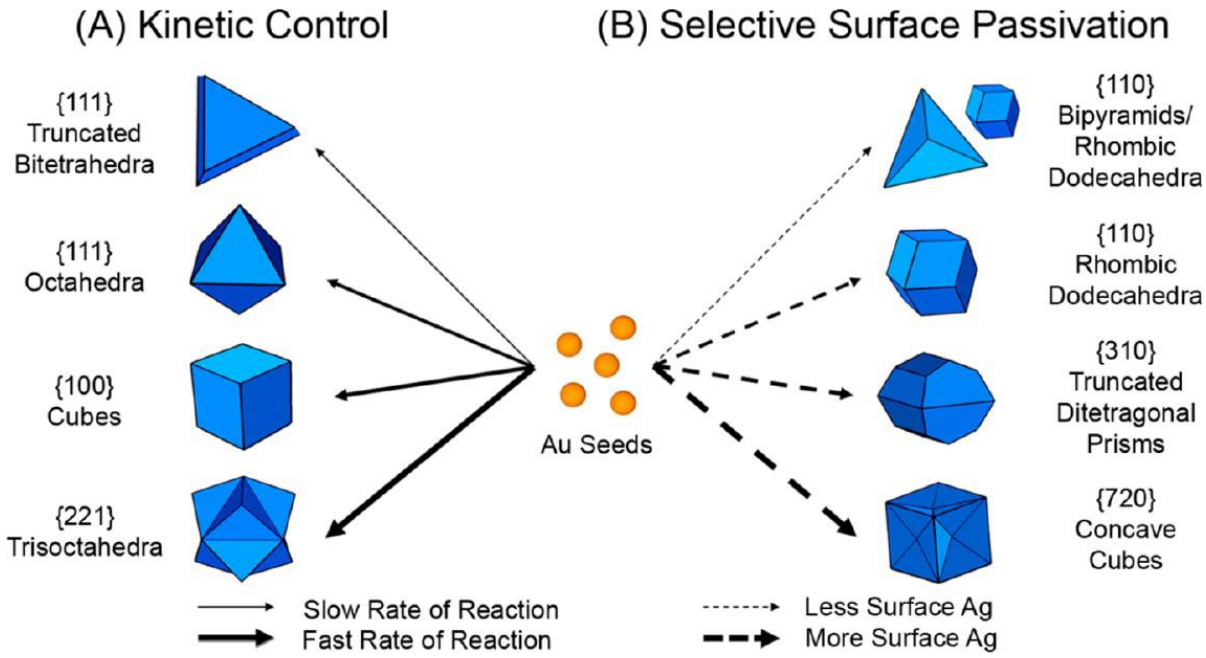


Figure I.18 : Schéma représentant le type de géométrie qu'il est possible d'obtenir selon le contrôle cinétique ou la passivation sélective de surface. Reproduit de la référence [266].

I.4.1.3. Nature des germes et synthèse « seedless »

La nature du germe influence la structure finale de la nanoparticule [269, 270]. L'utilisation de germes mâclés permet d'obtenir des quasi-sphères, des fils ou des bâtonnets pentamâclés. En revanche, l'utilisation de germes monomâclés mène à des bipyramides ou à des formes de faisceaux (dites « beam » en anglais). Les germes monocristallins permettent d'obtenir des sphères, des cubes ou des octaèdres. L'utilisation de nanobâtonnets en tant que germes permet la synthèse de cuboïdes ou cubes allongés [271].

Les synthèses dites « seedless » ne requiert pas la formation au préalable de germes, l'agent réducteur est introduit dans la solution de croissance pour former des germes *in situ*. Il est possible de créer des nanocristaux [272, 273] ou des formes plus anisotropiques [274, 275].

Récemment, la synthèse de nanoparticules de formes variées a été réalisée en solvant eutectique profond en appliquant un potentiel de nucléation pour contrôler la taille des germes et un potentiel de croissance, pendant des temps donnés [61, 276].

I.4.2. La réaction de remplacement galvanique

Le remplacement galvanique permet de synthétiser des nanoparticules bimétalliques, trimétalliques creuses (« hollow » en anglais) [277-279] et même des doubles-coquilles [280]. C'est une méthode simple permettant de transformer des nanoparticules solides de différentes morphologies en nanoparticules creuses ou poreuses correspondantes aux propriétés optiques et catalytiques modulables par contrôle de la porosité et des vides [281].

Lorsqu'une nanoparticule d'argent (germe sacrificiel) est en contact en solution avec le sel d'or $AuCl_4^-$, les atomes de surface peuvent rapidement être oxydés par l'ion chloraurique en ion Ag^+. Des cavités apparaissent alors à la surface de la nanoparticule. En même temps, des atomes d'or se déposent à la surface de la nanoparticule, par réduction de l'ion chloraurique. L'équation suivante montre le processus.

$$AuCl_4^- + Ag^0 = Au^0 + 3\,Ag^+ + 4\,Cl^- \qquad \textbf{(4)}$$

L'or et l'argent étant miscibles à l'échelle atomique, les deux étant de structure cfc et ayant des paramètres de maille similaires (a_{Au} = 4,079 Å ; a_{Ag} = 4,086 Å), la formation d'un alliage uniforme a largement été prédit [282]. La figure I.19 montre un exemple de remplacement galvanique à partir de nanocubes d'argent et de sel d'or $HAuCl_4$ en quantité croissante. La réaction est initiée à la surface du nanocube sur les sites de plus haute énergie et continue jusqu'à former une structure partiellement creuse puis une « nanobox » entourée d'une coquille composée d'un alliage Au–Ag. Ensuite, lorsque de la solution de sel d'or est encore ajoutée, le dés-alliage et la reconstruction des coins aboutissent à une nanocage d'or poreuse [282, 283].

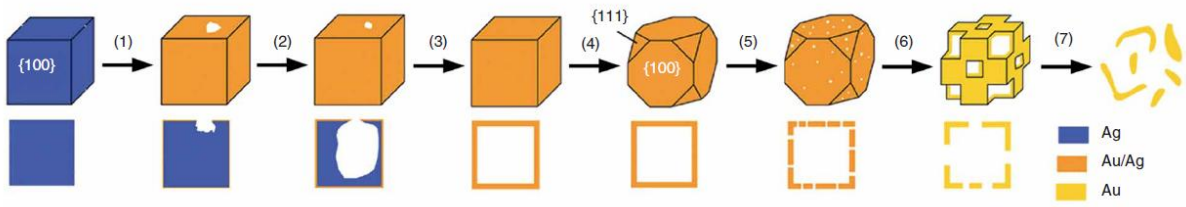


Figure I.19 : Illustration résumant comment évoluent des nanocubes d'argent lorsque la quantité de $HAuCl_4$ augmente. Les principales étapes : 1) initiation de la réaction de remplacement aux sites de plus haute énergie, 2) remplacement de Ag par $HAuCl_4$ pour former une structure partiellement creuse, 3) formation de « nanobox » avec une coquille Au–Ag, 4) initiation du dés-alliage et de la reconstruction des coins et 5–6) dés-alliage et formation d'une nanocage d'or comportant des pores. Reproduit de la référence [282].

Il a également été rapporté l'utilisation de Mg et Zn en tant que germes sacrificiels [284]. Le milieu (eau et éthanol) ainsi que les ions impliqués dans la réaction galvanique (Ag^+, $AuCl_4^-$, Cu^{2+}, Sn^{2+}) influencent la morphologie et la composition des nanoparticules finales.

L'utilisation d'oxyde de cuivre Cu_2O de morphologies différentes utilisé à la fois en tant que moules et agents sacrificiels a été rapportée pour synthétiser des nanocages d'or de formes variées par remplacement galvanique entre le cuivre et l'or [285].

Il est également possible de coupler la réaction de remplacement galvanique avec la co-réduction, la co-précipitation, l'effet Kirkendall [286, 287] et le mûrissement d'Ostvald.

I.4.3. Autres méthodes de synthèse

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse telles que l'ablation laser [288-296] ou la radiolyse [133, 297], seules seront évoquées ici la synthèse polyol et les méthodes de croissance sur un moule.

La synthèse polyol permet de synthétiser des nanoparticules de tailles, formes et compositions variées [298, 299]. Le contrôle des étapes de nucléation et de croissance se fait par variation des conditions de réaction telles que la température, la concentration des réactifs ou la présence d'agents de surface. La particularité de cette synthèse est qu'un polyol (l'éthylène glycol) sert à la fois de solvant et d'agent réducteur.

Les méthodes de croissance sur un moule (« template » en anglais) permettent de préparer des nanostructures pour lesquelles la taille et la forme résultent du choix du moule [117, 300-304]. Il y a deux types de moules : l'auto-assemblage (soft-template) et les moules durs (hard-templates). L'auto-assemblage fait appel aux micelles et micelles inverses (tensioactifs). Une partie de ce chapitre est consacrée aux tensioactifs. Les moules plus rigides permettent un contrôle très précis de la taille des nanostructures. Par exemple, l'oxyde d'aluminium (alumine) possède des pores de tailles nanométriques (de 5 à 250 nm), une haute densité de pores (plus de 1011 pores/cm²) et une longueur de pores (« galerie ») contrôlable (de quelques nanomètres à une centaine de micromètres) [305, 306]. Cependant, l'utilisation d'un moule requiert la suppression de celui-ci après la synthèse (généralement avec un agent gravant) et seules quelques géométries sont réalisables.

I.4.4. Rôles des différents agents de surfaces et des réducteurs

Il a été montré que la forme finale des nanoparticules synthétisées dépend fortement de paramètres tels que la nature du germe, du tensioactif et des additifs. Un récent article a utilisé

la technique des plans d'expériences pour étudier des paramètres suivants : quantités de $NaBH_4$, de germes, d'acide ascorbique, d'$AgNO_3$, la vitesse d'agitation, la température, l'âge de la solution de germes et de la solution réduite pour comprendre les paramètres influant la synthèse des nanobâtonnets en une seule étape [267].

Les tensioactifs, les agents réducteurs, les additifs, la température [275, 307], etc… permettant la croissance sont des paramètres modulables pour modifier la forme, la taille ou l'orientation des nanoparticules. La méthode de croissance par les germes est la méthode de synthèse la plus rapportée dans la littérature, cependant, les tensioactifs et agents de formes sont aussi utilisés dans d'autres voies de synthèses (polyol, solvothermale, entre autres).

I.4.2.1. Les tensioactifs, auto-assemblage

Les tensioactifs sont des composés essentiels au contrôle de forme des nanoparticules. Il interagit avec les nanoparticules ou le précurseur dans le but de guider la croissance ou de stabiliser la particule [308]. Le tensioactif est requis pour contrôler la morphologie voulue. Ils peuvent soit s'adsorber sélectivement sur certaines surfaces ou former des micelles servant de guide à la croissance. Il a été montré qu'en solution aqueuse, le tensioactif s'adsorbe à la surface de la particule en une double couche : la tête polaire s'adsorbe à la surface de la particule tandis que la chaîne carbonée apolaire est insoluble dans la phase aqueuse. Une seconde couche de tensioactif vient donc s'adsorber sur la première pour former une couche double [309]. La longueur de la chaîne hydrocarbonée ainsi que la nature de la tête polaire jouent un rôle dans la forme de la nanoparticule. Pour différentes longueurs de chaînes carbonées (alkyl) sur des bromures d'alkyl–triméthylammonium (C_xTAB), le rapport d'aspect (et donc la longueur) des nanobâtonnets augmente lorsque la chaîne alkyl devient plus longue, créant une couche double plus compacte et laissant moins de possibilité aux atomes fraîchement produits de venir nucléer sur les faces latérales mais plutôt sur les extrémités du nanobâtonnet [310].

L'usage d'un mélange binaire de tensioactifs permet de moduler les rapports d'aspect dans le cas de la synthèse des nanobâtonnets mais aussi d'obtenir une meilleure dispersion [94, 311-313]. En général, les tensioactifs sont de charges opposées et les micelles sont plus petites en taille et plus compactes à cause de l'attraction entre charges opposées. La surface devient entièrement passivée, ne laissant pas la possibilité à des atomes métalliques fraîchement formés de venir croître. La combinaison de deux tensioactifs de charges opposées serait la meilleure solution pour le contrôle de la morphologie [94, 308, 311, 313].

Le principal inconvénient des tensioactifs réside dans la difficulté à les éliminer. Des solvants tels que l'acétone ou l'éthanol sont efficaces pour supprimer le CTAB, cependant, il a été montré que cette méthode de nettoyage provoquait l'agrégation des particules [314]. Le cyclage par voltammétrie avec une vitesse élevée de variation de potentiel a été proposé pour éliminer les restes de CTAB, après l'étape de nettoyage par centrifugation [203, 315]. D'autres méthodes ont été proposées pour remplacer le CTAB par d'autres ligands comme des thiols [316] ou des ions citrates [317].

La synthèse de formes courantes comme les bâtonnets, étoiles, sphères ou plaques, a également pu être faite sans tensioactif [318]. La non-utilisation de tensioactifs difficiles à éliminer présente l'avantage de garder les surfaces propres et ainsi de s'affranchir de l'étape de nettoyage.

I.4.2.2. Les agents réducteurs

Les réducteurs les plus couramment utilisés sont le borohydrure de sodium, l'acide ascorbique, l'éthylène glycol. L'utilisation d'un fort agent réducteur permet une haute saturation pendant l'étape de nucléation et un taux de croissance élevé durant l'étape de croissance, avantageux pour la formation de nanoparticules uniformes. Ces nanoparticules ne présentent pas de faces dues à l'incapacité de reconstruction de surface durant la courte période de temps. Cependant, l'utilisation de réducteurs plus « doux » permet de ralentir les taux de nucléation et de croissance. Les faces peuvent se former sans la génération de nouveaux noyaux. Généralement, les synthèses de nanoparticules par la méthode de croissance par les germes se fait en deux étapes. D'abord, un agent réducteur fort est utilisé pour former des germes uniformes. Ensuite, un réducteur plus « doux » est utilisé pour faciliter la croissance des nanoparticules.

I.4.2.3. Rôles des ions monoatomiques

Les halogénures sont des agents de surfaces permettant de guider la croissance anisotropique [319, 320]. Ces espèces peuvent s'adsorber spécifiquement à la surface de la nanoparticule, orienter le dépôt sous potentiel de l'ion argent par exemple ou modifier le potentiel d'oxydoréduction des ions métalliques. Il a été montré lors de la synthèse de nanoparticules branchées (dites « mésofleurs ») que lorsque la concentration des ions Cl^- augmente, le branchement des nanoparticules augmente. L'effet de la nature de l'halogénure montre que les ions Br^- et I^- sont supposés bloquer la surface de l'or et ainsi inhiber la croissance pour donner des nanoparticules sous forme de fleurs contrairement à l'ion Cl^- qui permet la

formation de particules branchées. Cela est dû à trois facteurs : la diminution du potentiel d'oxydo-réduction selon la nature de l'halogénure ($Cl^- > Br^- > I^-$), la diminution de la solubilité du complexe Au–X ($Cl^- > Br^- > I^-$) et la diminution de l'énergie de liaison Au–X ($I^- > Br^- > Cl^-$) [321].

L'ajout d'additifs tels que des ions métalliques ou des molécules organiques soufrées permet de guider la croissance dans certaines directions de l'espace.

L'ion argent a été utilisé pour la première fois par le groupe de Murphy pour améliorer le rendement des nanobâtonnets [6, 322]. Le rapport d'aspect des nanobatônnets peut également se moduler par variation de la concentration d'ion argent [323-326]. Des formes telles que tétrahexaèdriques, cubiques, cylindriques ou cubiques concaves ont été synthétisées par l'ajout d'$AgNO_3$ [98, 327]. Il a été rapporté la synthèse de nanocristaux de faces (720) [328], (310) [329] et (037) [98]. Il a également été mis en évidence la présence de hauts indices (520) sur la partie longitudinale des nanobatonnêts synthétisés en présence de l'ion Ag^+ [330]. À l'inverse, les nanobâtonnets dits penta-mâclés (pentatwinned en anglais) présentent des faces latérales de bas indice (100) [331]. En présence de CTAB, l'ion argent précipiterait avec l'anion bromure pour former l'espèce AgBr qui va ensuite s'adsorber à la surface des germes sur lesquels la croissance s'opère [322]. Plus récemment, il a été montré que c'est le complexe (CTA)–Br–Ag^+ qui joue un rôle clé dans la croissance des nanobâtonnets d'or [332]. Lors de ces synthèses, l'*upd* de l'argent à la surface de l'or permet de stabiliser les plans de hauts indices et permet ainsi d'exposer ces faces [323, 333].

L'ajout d'ion Cu^{2+} permet la formation des nanocuboïdes d'or, exposant les faces (100). L'effet de l'ion Cu^{2+} serait de s'adsorber préférentiellement sur les surfaces (111) et ainsi de retarder la croissance le long de cette direction [334]. Il a été montré que l'ion Cu^{2+} permettait de réguler la cinétique de croissance des nanocristaux d'or et de ses alliages pour ainsi modifier la morphologie. Récemment, des nanoparticules monométalliques (Au) et bimétalliques (Au–Pd) de morphologies variées (du trisoactaèdre, cube, à l'octaèdre) ont été synthétisées en faisant varier la concentration de l'ion cuivre dans la solution de croissance [113]. L'analyse de surface par XPS a montré que les atomes de cuivre se déposaient préférentiellement sur les surfaces de plus haute énergie pendant le dépôt sous potentiel, conduisant à une augmentation du taux de croissance des surfaces de plus haute énergie. L'analyse XPS a également révélé de faibles pics dont les énergies de liaison sont attribuées au cuivre métallique, indiquant qu'il peut subsister du cuivre à la surface des nanocristaux comportant les faces (100) et (111).

D'autres méthodes de synthèse utilisent des additifs. L'ajout d'Ag^+ et Pd^{2+} en synergie avec un ratio élevé $[Ag^+]/[Pd^{2+}]$ permet d'obtenir des hauts indices lors de la synthèse polyol, tandis que ces additifs utilisés seuls permettent la synthèse de nanoparticules composées de faces de bas indices [335].

I.4.2.4. Créer des faces hautement énergétiques par gravure chimique

La gravure (ou « sculpture ») chimique peut être vue comme le procédé inverse de la croissance, menant à la formation de faces de plus hautes énergies. De plus, ces deux procédés sont directement reliés à l'énergie de surface [336]. Les faces de plus haute énergie peuvent être gravées à des taux plus élevés. Cette méthode ne requiert pas l'utilisation d'agents de surface, la gravure peut créer directement des surfaces hautement énergétiques. Cette approche permet d'obtenir simplement des surfaces composées de hauts indices, et d'améliorer les performances catalytiques. La gravure oxydative peut également être utilisée pour enlever des défauts et ainsi créer des nanoparticules monocristallines [272].

Des nanocuboïdes (exposant des bas indices) Au@Ag ont été chimiquement sculptés en nanoparticules exposant des hauts indices (appelées « nanorice » et « nanodumbell ») [337]. L'ajout d'ions Cu^{2+} et d'acide ascorbique aux nanocuboïdes a permis de sculpter des coins et les arêtes tandis que l'ajout de Fe^{3+} et de CTAB a sculpté les faces latérales.

Des nanoparticules d'or exposant des faces de hauts indices (311) ont été obtenues par synthèse hydrothermale douce [10]. L'utilisation de dodécylsulfonate de sodium (SDS) protège sélectivement les faces de hauts indices tandis que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) grave les faces de bas indices, aboutissant à des nanoparticules entièrement composées de hauts indices. Le mécanisme proposé est le suivant : H_2O_2 réagit avec le sel d'or $HAuCl_4$ pour former des nanoparticules. Ensuite, l'excès de H_2O_2 continue de réagir et « sculpte » les nanoparticules. Durant cette étape, le SDS s'adsorbe sur les faces de hauts indices et les protège. En même temps, Au_2O est réduit en Au. Après plusieurs cycles de « sculpture » et de régénération, les nanoparticules ne sont composées que de hauts indices.

$$3\,H_2O_2 + 2\,HAuCl_4 = 2\,Au + 8\,HCl + 3O_2 \quad \textbf{(5)}$$

$$2\,Au + H_2O_2 = Au_2O + H_2O \quad \textbf{(6)}$$

$$Au_2O + H_2O_2 = 2\,Au + O_2 + H_2O \quad \textbf{(7)}$$

L'ion cyanure peut également être utilisé. Cet anion a été utilisé pour sculpter *in situ* des nanobâtonnets et ainsi moduler leurs propriétés plasmoniques [338].

Récemment, des nanocages d'or icosaédriques ont été synthétisée par « gravure chimique », sans passer par la réaction de remplacement galvanique. Pour cela, une coquille d'or a été déposée sur un cœur icosaédrique de palladium, ce dernier a ensuite été retiré par gravure chimique à l'aide de H_2O_2 [339].

I.5. Conclusion

Les nombreux travaux effectués sur les nanoparticules d'or ont largement montré que leurs propriétés électroniques, (électro)-catalytiques et optiques dépendent de plusieurs paramètres tels que la forme mais aussi l'orientation cristallographique (bas et hauts indices de Miller), de la taille et de la composition (alliage, cœur-coquille, etc.).

L'étude de monocristaux et de nanoparticules de formes et structures contrôlées par électrochimie ont montré que les réactions électrocatalytiques sont sensibles à l'orientation cristallographique. Les électrodes à base d'or sont très utilisées dans des réactions d'oxydation, en particulier du glucose, mais aussi pour la réduction du dioxygène. La surface de ces électrodes est également caractérisée électrochimiquement. En effet, la voltammétrie cyclique et le dépôt d'ad-atomes sous potentiel permettent d'obtenir des informations sur la nature de la surface mais également l'orientation cristallographique.

Il existe beaucoup de méthodes de préparation de nanoparticules. La méthode de croissance par les germes a largement été rapportée dans la littérature et est toujours utilisée. La forme, la taille et la composition peuvent être contrôlés grâce à de nombreux paramètres (tensioactif, additif, nature des germes). Particulièrement, des surfaces de hauts indices de Miller peuvent être obtenues par ajout de l'ion Ag^+. L'ajout d'autres sels métalliques permet également le contrôle de la forme mais aussi de la composition de surface. Des phénomènes tels que le remplacement galvanique permettent d'obtenir des nanoparticules poreuses et bimétalliques. Dans cette thèse, des nanoparticules à base d'or de formes et d'orientations cristallographiques contrôlées ont été préparées par la méthode de croissance par les germes. Des caractérisations électrochimiques (voltammétrie cyclique, CO-stripping, *upd* du plomb, désorption réductive du 4–MBA) ont été effectuées afin d'évaluer la surface des nanomatériaux. L'effet de la présence de hauts indices de Miller a été comparé à la présence de bas indices. L'effet de l'ajout d'Ag^+ et Pd^{2+} en tant qu'additifs a été étudié sur l'activité électrocatalytique. L'effet de la présence d'or dans des nanoparticules cœur-coquilles bimétalliques et trimétalliques a été discuté. Plusieurs réactions ont été testées afin de corréler l'activité à la structure des

nanomatériaux : l'oxydation du glucose et du glycérol, l'oxydation du monoxyde de carbone et la réduction du dioxygène.

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1. Caractérisations physiques

II.1.1. Microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique se différencie de la microscopie optique par l'utilisation d'électrons pour éclairer la cible, au lieu de photons. En effet, la résolution d'un microscope est liée à la nature ondulatoire du rayonnement utilisé. Donc, il est nécessaire de diminuer la longueur d'onde de la source d'éclairage afin d'observer des objets de tailles de l'ordre du nanomètre.

La microscopie électronique en transmission (MET) est couramment utilisée afin d'observer la forme, la taille et la distribution de nanoparticules. L'image observée est obtenue dans le plan image de la lentille objectif. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon dépend de l'épaisseur, de la densité et de la nature chimique. En microscopie en champ clair, ce sont les électrons non diffractés qui forment l'image. L'échantillon apparaît alors plus foncé. En effet, plus le numéro atomique Z de l'élément est élevé, plus il va apparaître foncé.

Les clichés microscopiques ont été obtenus avec un microscope JEOL 2100 UHR équipé d'une source d'électrons consistant en un filament de LaB_6, à une tension de 200 kV.

Pour analyser les échantillons, une goutte de solution colloïdale diluée et dispersée par ultrasons (préalablement nettoyée de manière à retirer le tensioactif) a été déposée sur une grille de cuivre carbonée. Après séchage, la grille a été délicatement rincée avec de l'éthanol afin de retirer le tensioactif résiduel.

II.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) se caractérise par l'effet de relief observé sur l'image. Contrairement au MET, l'image n'est pas formée par une lentille objectif. L'image est obtenue en balayant la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons, elle dépend également du mode de diffusion des électrons par l'échantillon.

Des électrons primaires sont envoyés sur la cible (échantillon), différents types de particules/rayonnement en résultent : les électrons secondaires ou ionisés (diffusion inélastique), les électrons rétrodiffusés (diffusion élastique), les électrons Auger, les rayons X. Différentes informations peuvent ainsi être obtenues. La détection des électrons permet de déterminer la topographie de l'échantillon et ainsi d'observer la morphologie de surface.

Les clichés ont été obtenus avec un microscope MIRA 3 Tescan avec une tension de 30 kV et un détecteur d'électrons secondaires.

Les échantillons ont été préparés en déposant une goutte de solution colloïdale diluée, préalablement nettoyée par centrifugation et dispersée aux ultrasons, sur une plaque de silicium préférentiellement orientée (Si(100)). Après séchage, la plaque a été délicatement rincée à l'éthanol afin de retirer les résidus de tensioactifs.

II.1.3. Spectrométrie d'émission par plasma à couplage induit (ICP–OES)

La spectrométrie d'émission par plasma à couplage induit (ICP–OES) est une technique d'émission spectroscopique utilisant le plasma à couplage induit (ICP) pour produire des atomes à l'état excité et des ions émettant des ondes électromagnétiques de longueur d'onde caractéristique d'un élément donné [340]. L'intensité de l'émission dépend de la concentration de l'élément dans l'échantillon.

La spectrométrie d'émission optique de plasma couplé par induction (ICP–OES) a été utilisée afin de quantifier les différents éléments présents dans les nanoparticules. Chaque élément émet à une longueur d'onde donnée. L'intensité étant proportionnelle à la concentration de l'élément analysé, des solutions de différentes concentrations ont été préparées afin d'obtenir les droites d'étalonnage, permettant de déterminer la concentration de l'échantillon.

Les mesures ont été réalisées avec un spectromètre Perkin Elmer Optima 2000 DV. Les échantillons ont préalablement été minéralisés par des acides (HCl, HNO_3) afin de solubiliser complètement les éléments à analyser.

II.1.4. UV–visible (UV−vis)

Les molécules possédant des électrons liants et antiliants peuvent absorber l'énergie sous forme de rayonnements ultraviolets (UV) ou de lumière visible, ce qui excite ces électrons vers des orbitales moléculaires antiliantes. Plus la différence d'énergie entre les orbitales HO (haute occupée) et BV (basse vacante) est faible, plus la longueur d'onde d'absorption est élevée.

Les spectres ont été enregistrés lors de la synthèse des nanoparticules d'or afin de contrôler le changement de forme ou l'anisotropie. Dans le cas des nanoparticules d'or sphériques, il est également possible de déterminer la taille [341].

Les spectres d'absorption des solutions colloïdales ont été mesurés avec un spectrophotomètre Helios Omega UV–vis/proche infrarouge (Thermo Fisher). Les mesures ont été réalisées dans

des cuves en quartz (trajet optique = 1 cm). Avant chaque mesure, les suspensions de nanoparticules ont été nettoyées par centrifugation puis redispersées dans de l'eau ultra-pure. Les spectres ont été enregistrés de 350 nm à 1100 nm.

II.1.5. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés. Cela permet d'obtenir des informations structurales sur le matériau analysé.

Des rayons X sont envoyés sur l'échantillon, ceux-ci sont déviés par les atomes du massif. Ces rayons diffractés interfèrent entre eux, un signal intense résulte alors dans certaines zones de l'espace. Un détecteur collecte ensuite ce signal. Le diffractogramme ainsi obtenu présente des pics à des angles de diffraction spécifiques. La position de ces pics permet de déterminer l'arrangement des atomes au sein du cristal (distance entre les atomes).

La structure cristalline des nanoparticules d'or a été déterminée avec un diffractomètre PANAnalytical "Empyrean" de 20 à 120° (2θ) avec une source de rayons X Co Kα (λ = 0,1789 nm). La solution colloïdale a été déposée sur une plaque de silicium. L'indexation des différentes phases cristallines a été opérée avec le logiciel HighScore.

II.2. Caractérisations électrochimiques

II.2.1. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en Pyrex®, constituée de trois électrodes. La figure II.1 montre des photographies de la cellule électrochimique.

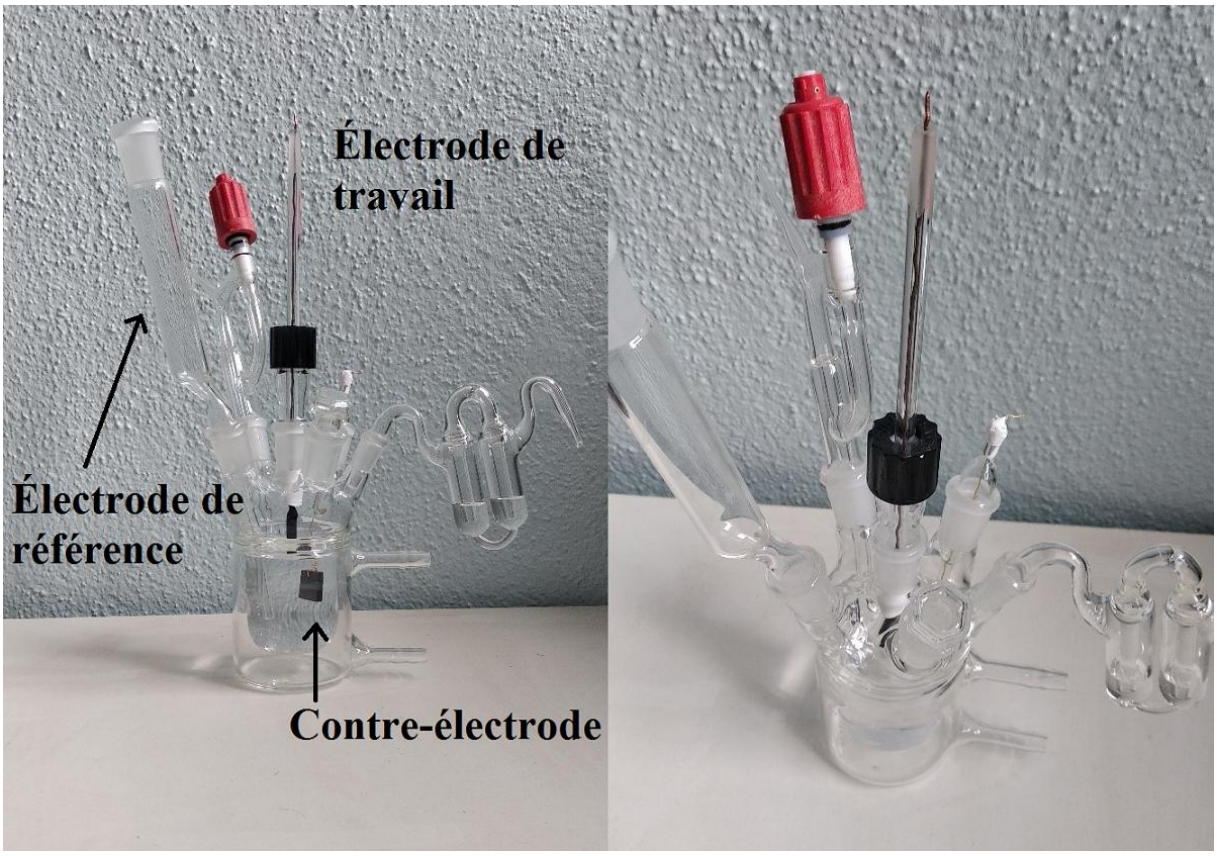


Figure II.1 : Photographies de la cellule électrochimique.

Les différents éléments sont les suivants :

- L'électrode de travail (WE, pour working electrode), constituée d'un disque de carbone vitreux (inséré dans un cylindre de Téflon) d'un diamètre de 5 mm ($S_{géo}$ = 0,196 cm²) sur lequel est déposée l'encre catalytique. Pour les expériences nécessitant l'utilisation d'une électrode tournante, une électrode Radiometer BM–EDI101 avec un embout de 3 mm ($S_{géo}$ = 0,071 cm²) a été utilisée.
- L'électrode de référence (RE, pour reference electrode) : une électrode réversible à hydrogène (ERH) dont le potentiel standard est E = −0,06 pH V *vs.* ESH ou une électrode à l'oxyde mercureux (Hg/HgO/KOH 0,1 mol.L^{-1}) dont le potentiel standard est de 0,930 V *vs.* ERH en milieu 0,1 mol.L^{-1} KOH et 0,926 V *vs.* ERH en milieu 0,1 mol.L^{-1} NaOH. Les valeurs de potentiels sont toutes données par rapport à ERH.
- La contre-électrode (CE, pour counter electrode), constituée d'une plaque de carbone vitreux d'environ 1 cm², connectée à l'aide d'un fil d'or.
- Un dégazeur, permettant de travailler sous atmosphère inerte (N_2) et ainsi éviter l'oxygène dissous ou de travailler sous une autre atmosphère (CO, O_2).

- Un bulleur, utilisé comme sortie de gaz et témoin de l'étanchéité de la cellule.

La verrerie est soigneusement nettoyée afin d'éviter toute impureté. Pour cela, la verrerie est premièrement plongée pendant plusieurs heures dans une solution acidifiée de permanganate de potassium. Cette étape permet d'oxyder toutes les espèces organiques. Ensuite, un nettoyage à l'aide d'une solution composée de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique (mélange « piranha ») est effectué dans le but d'éliminer l'oxyde de manganèse formé lors de la première étape. Enfin, la verrerie est rincée plusieurs fois à l'eau ultra-pure, chaude et froide. Avant et après chaque utilisation de la cellule, celle-ci est rincée à l'eau chaude puis à l'eau froide. La cellule est remplie d'eau ultra-pure lorsqu'elle n'est pas utilisée.

II.2.1.1. Préparation de l'électrode de travail

Avant chaque expérience, il est nécessaire de s'assurer de la propreté du carbone vitreux. Le carbone vitreux est poli avec de l'alumine A3 (0,5 µm) puis rincée à l'eau ultra-pure plusieurs fois dans un bain à ultrasons. Un voltammogramme du carbone vitreux est ensuite enregistré en milieu électrolyte-support. La figure II.2 montre le voltammogramme de l'embout de carbone vitreux en milieu alcalin.

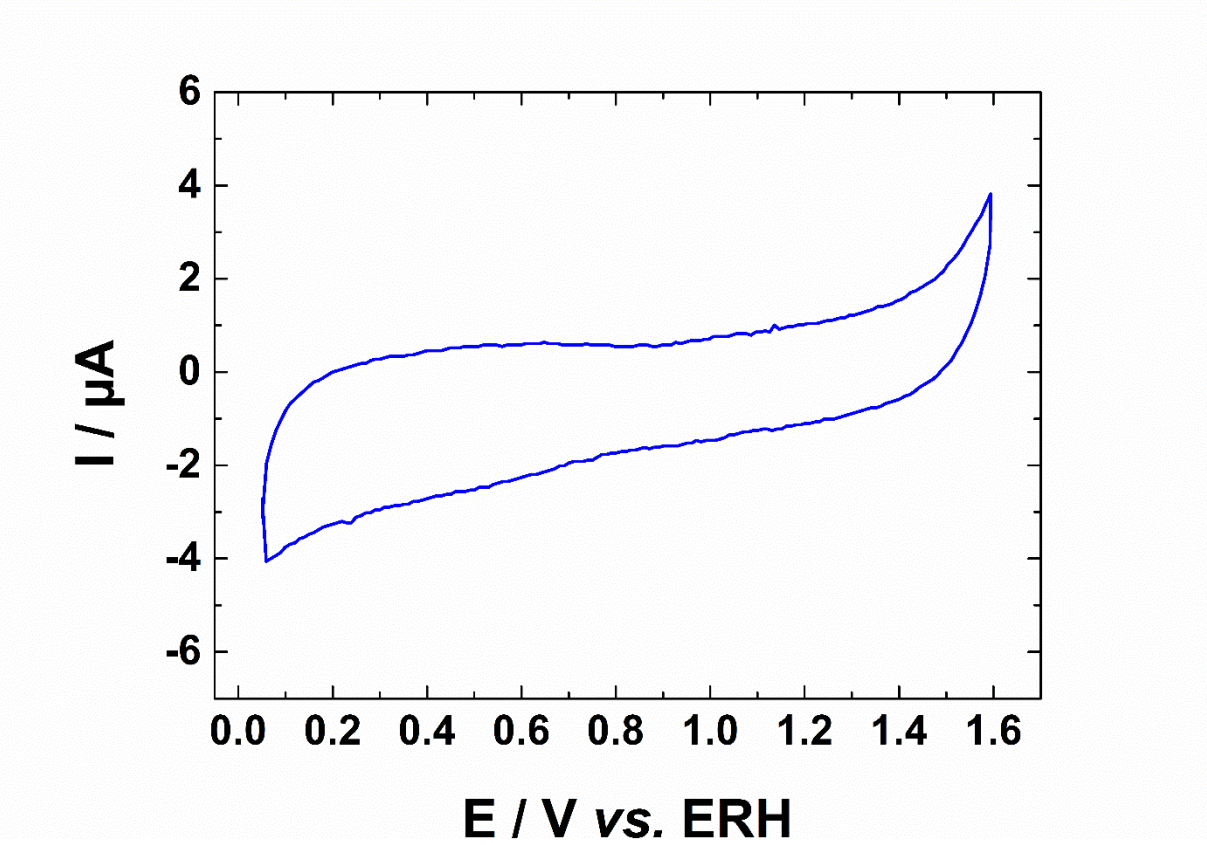


Figure II.2 : Voltammogramme du carbone vitreux en milieu 0,1 mol.L^{-1} NaOH enregistré à 50 mV.s^{-1} à une température contrôlée de 20 °C.

Les matériaux d'électrode utilisés dans ces travaux sont des nanoparticules en suspension. Afin de pouvoir les conserver et d'éviter leur agrégation au cours du temps, les solutions colloïdales contiennent environ 1 mmol.L^{-1} de tensioactif (bromure d'hexadécyltriméthylammonium, CTAB). Avant de déposer les nanoparticules sur l'embout de carbone vitreux, il est nécessaire de les nettoyer par centrifugation, en les diluant préalablement dans de l'eau ultra-pure et en les laissant dans un bain à ultrasons. Cette étape permet d'éliminer une grande partie du tensioactif adsorbé à la surface des nanoparticules. Les nanoparticules fraîchement nettoyées sont ensuite déposées sur l'électrode de carbone vitreux et séchées sous un flux de diazote. Lorsque l'électrode de travail est prête, il est possible d'enregistrer une dizaine de voltammogrammes cycliques en milieu alcalin entre 0,05 V et 0,80 V *vs.* ERH à 50 mV.s^{-1} afin de retirer de la surface les molécules résiduelles de tensioactif.

II.2.2. Voltammétrie cyclique

II.2.2.1. Principe

La voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une technique couramment utilisée pour étudier les phénomènes ayant lieu à l'interface d'un matériau et d'un électrolyte. Cette méthode consiste à imposer répétitivement une variation de potentiel E(t) à l'électrode de travail entre deux valeurs de potentiel E_{inf} et E_{sup} et à enregistrer le courant I(t). Cette réponse est donnée sous la forme d'une courbe intensité-potentiel I = f(E), appelé aussi voltammogramme. L'allure d'un voltammogramme dépend du matériau, de l'électrolyte et des limites de potentiel. Cette technique permet d'étudier les différents processus de transfert de charge associés à une réaction d'oxydation ou de réduction ayant lieu à l'interface électrode/électrolyte.

L'électrolyte support est dégazé avec du diazote pendant 30 minutes avant de commencer les mesures, afin de travailler dans un milieu inerte et exempt de dioxygène. Les voltammogrammes des électrodes d'or en milieu support sont enregistrés de 0,05 V à 1,60 V *vs.* ERH en milieu 0,1 mol.L^{-1} NaOH et de 0,05 V à 1,65 V *vs.* ERH en milieu 0,5 mol.L^{-1} H_2SO_4, avec des vitesses de variation de potentiel de 50 mV.s^{-1} et 20 mV.s^{-1}. En effet, les valeurs des surfaces actives dépendent de la borne supérieure de potentiel choisie. Les voltammogrammes en milieu support sont une signature du matériau d'électrode. La figure II.3 montre le voltammogramme d'une électrode d'or polycristalline en milieu alcalin.

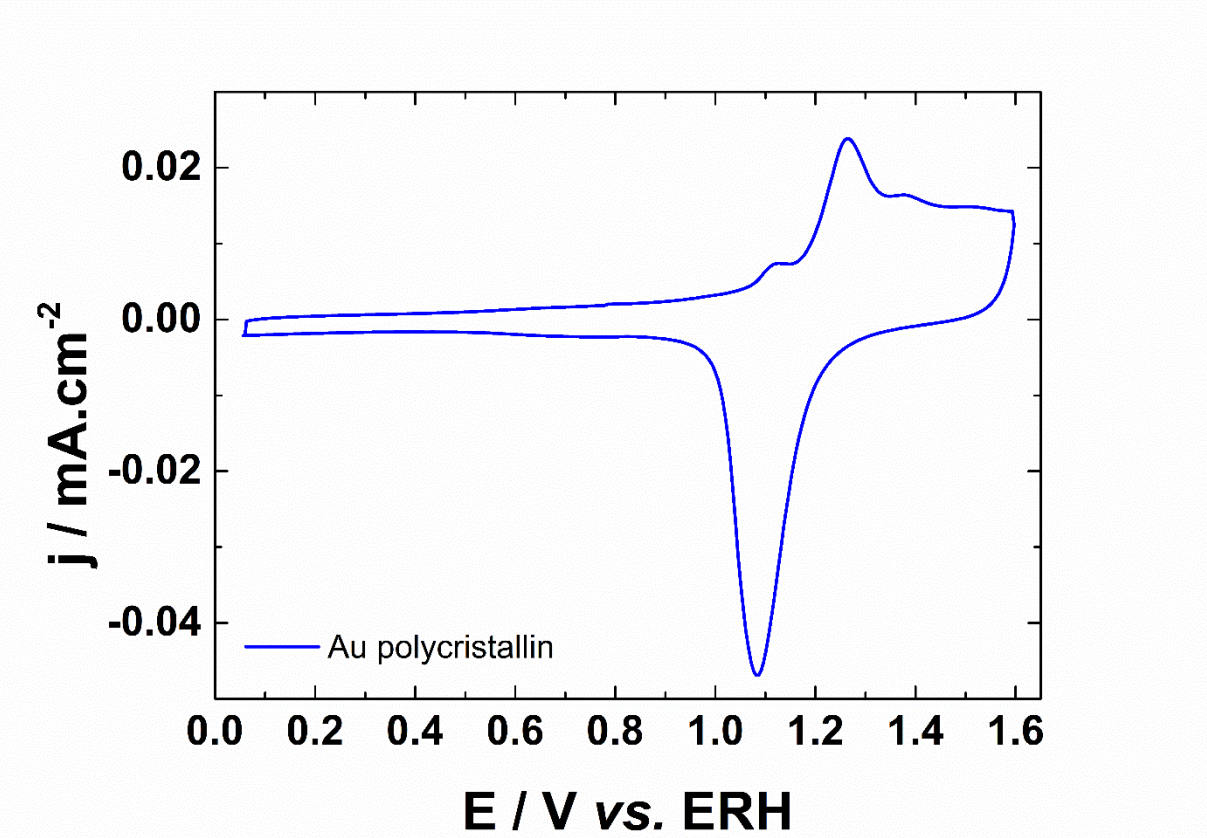


Figure II.3 : Voltammogramme d'une électrode d'or polycristalline en milieu 0,1 mol.L^{-1} NaOH enregistré à 20 mV.s^{-1} à une température de 20 °C.

Avant d'enregistrer les voltammogrammes réalisés en milieu support, l'électrode a été cyclée de 0,05 V à 0,80 V *vs.* ERH afin de ne pas modifier la surface lors de la formation/réduction des oxydes d'or (la reconstruction de la surface commence dès 0,80 V *vs.* ERH) [39].

II.2.2.2. Détermination de la surface active

Contrairement aux électrodes polycristallines, les électrodes préparées avec des nanoparticules présentent une surface réelle bien supérieure à la surface géométrique (surface de l'embout de carbone vitreux). En effet, de telles électrodes ne présentent pas une surface lisse. Les voltammogrammes présentés dans ce manuscrit ont donc été normalisés en densité de courant à partir de la surface active de l'électrode.

Pour calculer la surface active d'une électrode d'or, l'adsorption d'oxygène est la méthode la plus couramment utilisée. Cette méthode s'applique aussi pour les électrodes de palladium et d'argent. La formation de la couche d'oxyde se produit à des potentiels plus faibles que celui du dégagement d'oxygène.

La surface active est calculée avec l'équation suivante :

$$S_A = \frac{Q_{exp}}{Q_0}$$

Avec S_A la surface active (cm²), Q_{exp} la quantité de charge obtenue par intégration du pic de réduction de la monocouche d'oxyde (µC), Q_0 la quantité de charge obtenue sur une électrode monocristalline (µC.cm^{-2}).

La quantité de charge obtenue expérimentalement se calcule suivant l'équation :

$$Q_{exp} = \frac{1}{v}\int i(E)dE$$

Avec Q_{exp} en C, v la vitesse de variation de potentiel en V.s^{-1}, i le courant en A et E le potentiel d'électrode en V (*vs.* ERH).

La quantité de charge Q_0 dépend du milieu électrolytique (pH) et de la borne supérieure. La table II.1 présente les différentes valeurs de charges relevées dans la bibliographie.

Table II.1 : Valeurs des quantités de charge Q_0 correspondant à la réduction des monocouches d'oxydes pour Au, Pd et Ag.

Oxyde	**Q_0 / µC.cm^{-2}**	**Milieu**	**E_{sup} / V *vs.* ERH**	**Référénce**
AuO	390	0,5 mol.L^{-1} H_2SO_4	1,65	[342, 343]
	482	0,1 mol.L^{-1} NaOH	1,60	[344]
PdO	424	0,1 mol.L^{-1} NaOH	1,45	[345, 346]
Ag_2O	420	0,1 mol.L^{-1} NaOH	1,40	[347]

II.2.2.3. Le CO-stripping

Le CO-stripping consiste en l'oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone (CO) préalablement adsorbée à potentiel contrôlé. Cette technique permet de calculer la surface active de certains métaux tels que le platine, le palladium, le rhodium, le nickel, etc. La détermination de la surface active se fait en milieu H_2SO_4. En effet, la molécule de CO est supposée s'adsorber linéairement (une molécule de CO sur un site) [348], contrairement au milieu alcalin dans lequel la molécule de CO s'adsorbe linéairement ou de manière pontée

(une molécule de CO pour deux sites). La position du pic d'oxydation de la monocouche de CO permet de donner des informations sur la structure électronique du matériau.

Les études sur les électrodes contenant du palladium ont été réalisées dans les milieux 0,1 mol.L^{-1} NaOH et 0,1 mol.L^{-1} KOH. Un potentiel de 0,30 V *vs.* ERH a été appliqué à l'électrode, le potentiel a été choisi de manière à éviter l'absorption d'hydrogène dans le réseau du palladium. Un flux de CO a ensuite été introduit pendant 5 minutes dans la cellule. Afin de chasser le CO non adsorbé à la surface du matériau (toujours polarisé à 0,3 V *vs.* ERH), un flux de N_2 a été introduit pendant 25 minutes. Des voltammogrammes ont été ensuite enregistrés de 0,30 V à 1,45 V *vs.* ERH, à 20 mV.s^{-1}. L'oxydation de la monocouche de CO est observée sur le premier cycle.

II.2.2.4. Oxydation du glucose

L'oxydation du glucose a été réalisée en milieu 0,1 mol.L^{-1} NaOH + 10 mmol.L^{-1} D–glucose, entre 0,05 V et 1,60 V *vs.* ERH, à 20 mV.s^{-1}. Les mesures ont été réalisées à différentes températures de 15 à 45 °C (au-delà, la molécule de glucose est spontanément dégradée [349]). Pour les électrodes contenant du palladium, la borne supérieure appliquée est de 1,45 V *vs.* ERH.

II.2.2.5. Oxydation du glycérol

L'oxydation du glycérol a été réalisée en milieu 0,1 mol.L^{-1} NaOH + 0,1 mol.L^{-1} glycérol, entre 0,30 V et 1,45 V *vs.* ERH pour les électrodes à base de palladium et 1,60 V *vs.* ERH pour les électrodes d'or, à une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} et à une température de 25 °C.

II.2.2.6. Oxydation du monoxyde de carbone

L'oxydation du monoxyde de carbone (CO) a été réalisée en milieu 0,1 mol.L^{-1} NaOH, entre 0,05 V et 1,60 V *vs.* ERH. Au préalable, une dizaine de cycles a été effectuée en milieu support (sous N_2) afin de stabiliser le matériau d'électrode. Après un bullage de CO pendant 30 minutes, l'oxydation de celui-ci a été réalisée à différentes vitesses de balayage (50 mV.s^{-1}, 20 mV.s^{-1} et 10 mV.s^{-1}) et à différentes vitesses de rotation de l'électrode tournante (400, 900, 1600, 2500 rpm) afin de contrôler l'apport de matière à la surface du matériau. Les expériences ont été réalisées à une température de 20 °C.

II.2.2.7. Réduction du dioxygène

- Méthode

L'étude de la réduction du dioxygène (RDO) a été faite en milieu 0,1 mol.L^{-1} KOH. Le matériau d'électrode a premièrement été cyclé sous N_2, de 0,30 à 1,45 V *vs.* ERH à 50 mV.s^{-1}. L'électrolyte a été ensuite saturé avec un bullage de O_2 pendant 30 minutes. Les courbes de polarisation linéaire ont été enregistrées à différentes vitesses de rotation (400, 900, 1600, 2500 rpm), de 1,10 V à 0,30 V *vs.* ERH, avec une vitesse de variation de potentiel de 5 mV.s^{-1}.

- Calculs

Les études à différentes vitesses de rotation permettent d'obtenir des informations sur le mécanisme et la cinétique de la réaction. À différentes vitesses de rotation, lorsque le processus est limité par la diffusion (ou transport de matière), un palier de diffusion est observé. La densité de courant limite de ce palier est notée j_L^{diff} et s'exprime par la loi de Levich tel que :

$$j_L^{diff} = 0{,}201nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_0\sqrt{\Omega} = B\sqrt{\Omega}$$

Avec j_L^{diff} la densité de courant limite (mA.cm^{-2}), n le nombre d'électrons échangés, D le coefficient de diffusion de O_2 dans l'électrolyte ($cm^2.s^{-1}$), C_0 la concentration de O_2 dans l'électrolyte (mol.mL^{-1} ou mol.cm^{-3}), ν la viscosité cinématique ($cm^2.s^{-1}$), F la constante de Faraday (F = 96485 C), Ω la vitesse de rotation de l'électrode (rpm).

Pour des réactions contrôlées à la fois par l'activation et le transport de matière, la densité de courant totale s'exprime par l'équation de Koutecky–Levich tel que :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_L^{diff}} + \frac{1}{j_k} = \frac{1}{B\sqrt{\Omega}} + \frac{1}{j_k}$$

Le tracé des courbes 1/j = f(1/√Ω) à des valeurs de potentiels données permet de déterminer avec l'ordonnée à l'origine le courant cinétique j_k et avec la pente le nombre d'électrons échangés n.

L'utilisation de l'équation de Koutecky–Levich se fait sous deux conditions :

i) L'existence d'un transfert électronique (étape limitante),
ii) Une réaction de premier ordre par rapport à l'espèce électroactive (O_2).

La densité de courant cinétique s'exprime aussi tel que :

$$\frac{1}{j_k} = \frac{1}{j_L} + \frac{1}{j_0 e^{-\eta/b}} = \frac{1}{j_L} + \frac{1}{j_0\, e^{-(E - E_{eq})/b}}$$

$$\eta = E - E_{eq} = \left(-b\ ln\frac{j_L}{j_0}\right) - (b\ ln\frac{j_k}{j_L - j_k})$$

Avec j_L la densité de courant limite (mA.cm^{-2}), η la surtension (mV) correspondant à E−E$_{eq}$, j_0 la densité de courant d'échange (mA.cm^{-2}), b la pente de Tafel (mV.dec^{-1}).

La valeur de la densité de courant limite est obtenue en traçant j_k^{-1} = f(E), sachant que :

$$\lim_{\eta \to \infty} \frac{1}{j_k} = \frac{1}{j_L}$$

Les courbes ln(j$_k$/j$_L$−j$_k$) = f(E − E$_{eq}$) sont appelées droites de Tafel. Il est possible de déterminer la pente de Tafel (pente de la droite) et la densité de courant d'échange (avec l'ordonnée à l'origine).

II.2.3. Le dépôt sous potentiel (*upd*) du plomb

Le dépôt sous potentiel (*upd*) est un phénomène durant lequel un métal (M) est déposé sur un substrat (S) à un potentiel plus positif que le potentiel d'équilibre thermodynamique. Le phénomène de dépôt sous potentiel est observé lorsque l'interaction entre le métal déposé et le substrat (M–S) est énergétiquement plus favorable que l'interaction métal–métal (M–M). Le principe de cette technique, utilisée dans ce travail afin de caractériser les orientations cristallographiques des nanoparticules, est expliqué en détail dans le chapitre III.

Expérimentalement, l'électrode contenant les nanoparticules a d'abord été cyclée entre 0,05 V et 0,8 V *vs.* ERH en milieu 0,1 mol.L^{-1} NaOH afin de ne pas oxyder la surface et de ne pas la modifier. L'électrode a ensuite été mise dans une autre cellule contenant 0,1 mol.L^{-1} NaOH + 1 mmol.L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ pour l'enregistrement des voltammogrammes de 0,85 V à 0,25 V *vs.* ERH à 20 mV.s^{-1}.

La verrerie ayant été en contact avec la solution contenant le nitrate de plomb a été immergée pendant plusieurs heures dans une solution d'acide nitrique à 30 % puis rincée abondamment à l'eau ultra-pure afin d'éliminer toute trace de plomb. Les embouts de carbone vitreux et la contre-électrode ont été immergés dans de l'acide nitrique pendant une heure, afin de ne pas les dégrader.

II.2.4. Désorption réductive du 4–MBA

L'*upd* du plomb permet de déterminer les faces cristallographiques présentes à la surface d'un matériau, mais ne donne pas d'indications sur la présence ou non de hauts indices de Miller. L'acide 4–mercaptobenzoïque (4–MBA) qui possède une fonction thiol a une grande affinité avec les surfaces métalliques. La désorption réductive de monocouches de 4–MBA auto-assemblées sur une surface d'or présente plusieurs pics voltammétriques. Ces différents pics sont associés à la désorption du 4–MBA de différentes faces cristallographiques. Durant le processus de désorption réductive, la molécule de 4–MBA est réduite par un électron puis est désorbée de la surface, comme montré dans l'équation suivante :

$$Au–S–R + e^- \rightarrow Au + R–S^-$$

Le potentiel requis pour la désorption réductive dépend de l'orientation cristallographique sur laquelle la molécule est adsorbée et suit cet ordre, des plus hauts potentiels aux plus bas : (111) > (100) > (110) > (hk0) [350, 351].

Après avoir déposé et laissé sécher les nanoparticules d'or sur le support de carbone vitreux, l'électrode a été immergée dans une solution d'éthanol contenant 1 $mmol.L^{-1}$ de 4–MBA pendant 30 minutes. L'électrode a ensuite été rincée abondamment avec de l'eau ultra-pure afin de retirer l'excès de 4–MBA. La désorption réductive du 4–MBA a été réalisée dans une solution de 0,5 $mol.L^{-1}$ KOH, entre 0,649 V et −0,351 V *vs.* ERH.

II.3. Synthèses

Les synthèses présentées ont été réalisées par la méthode de croissance par les germes. Certains matériaux sont issus d'une collaboration avec le "Colloid Chemistry Group" de l'Université de Vigo. D'autres ont été synthétisés à Poitiers afin d'étudier l'effet de l'ajout d'agents de forme métalliques sur l'activité électrocatalytique.

II.3.1. Synthèses réalisées à l'Université de Poitiers

II.3.1.1. Nanoparticules synthétisées par la méthode de Turkevich

Les nanoparticules d'or (AuNPs) ont été préparées par la méthode développée par Turkevich [352-354].

Une solution de 19 mL contenant 5 µmol.L^{-1} de $HAuCl_4$ a été chauffée à 80 °C, sous agitation vigoureuse. Après l'ajout de 1 mL de tricitrate de sodium (0,5 %), le milieu réactionnel a été laissé sous agitation à 80 °C pendant 30 minutes.

Cette méthode a également été utilisée pour préparer les nanoparticules bimétalliques Au–Ag (95 : 5). Pour cela, une quantité totale de 5 µmol.L^{-1} de sels d'or et d'argent ($AgNO_3$) a été introduite, soit 4,75 µmol.L^{-1} de $HAuCl_4$ et 0,25. µmol.L^{-1} de $AgNO_3$.

II.3.1.2.Synthèses par la méthode de croissance par les germes

- Synthèse des nanocubes d'or concaves (Au NCs concave)

Cette synthèse a été réalisée selon un protocole déjà décrit dans la littérature [328]. Il s'agit dans un premier temps de préparer séparément une solution de germes et une solution de croissance.

Les **germes** ont été préparés en ajoutant un volume de 0,25 mL de $HAuCl_4$ (10 mmol.L^{-1}) à 10 mL de chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAC) (0,1 mol.L^{-1}) sous agitation vigoureuse. Un volume de 0,6 mL d'une solution fraîchement préparée de $NaBH_4$ (10 mmol.L^{-1}) a été ensuite ajouté rapidement. Après une minute d'agitation, la solution a été laissée pendant 2 heures à température ambiante, sans agitation.

La **solution de croissance** a été préparée en ajoutant successivement dans un volume de 10 mL de CTAC (0,1 mol.L^{-1}) : 0,5 mL de $HAuCl_4$ (10 mmol.L^{-1}), 0,10 mL $AgNO_3$ (10 mmol.L^{-1}), 0,20 mL de HCl (1 mol.L^{-1}) et 0,10 mL d'acide ascorbique (AA) (0,1 mol.L^{-1}). La solution a été agitée brièvement entre chaque ajout.

Dans un deuxième temps, n volume de 100 µL de la solution de germes diluée au 1/10 a été ajouté à la solution de croissance. Après une agitation rapide, la solution a été laissée sans agitation pendant plusieurs heures jusqu'à ce que la réaction soit complète. Les nanoparticules ont été lavées par centrifugation avec de l'eau puis dispersées dans une solution de CTAB (1 mmol.L^{-1}) pour éviter une agrégation des particules

- Synthèse des nanocubes convexes ou tetrahexaèdres (Au NCs convexe ou Au THH)

Cette synthèse a été réalisée selon un protocole déjà décrit dans la littérature [98].

Les **germes** ont été préparés en ajoutant un volume de 0,25 mL de $HAuCl_4$ (10 mmol.L^{-1}) à 0,975 mL de CTAB (0,1 mol.L^{-1}) sous agitation vigoureuse. Après un ajout rapide de 0,6 mL

d'une solution fraîchement préparée de $NaBH_4$ (10 mmol.L^{-1}) et une minute d'agitation, la solution a été laissée pendant 2 heures à 30 °C, sans agitation.

La **solution de croissance** a été préparée en ajoutant successivement dans un volume de 10 mL de CTAB (0,1 mol.L^{-1}) : 0,5 mL de $HAuCl_4$ (10 mmol.L^{-1}), 0,10 mL $AgNO_3$ (10 mmol.L^{-1}), 0,20 mL de HCl (1 mol.L^{-1}) et 0,08 mL d'acide ascorbique (AA) (0,1 mol.L^{-1}). La solution a été agitée brièvement entre chaque ajout.

A cette solution de croissance, 100 µL de solution de germes diluée au 1/5 ont été ajoutés. Une forte agitation pendant 5 minutes permet une homogénéisation de la solution qui est laissée ensuite sans agitation jusqu'à ce que la réaction soit complète. Pour finir, les nanoparticules ont été lavées par centrifugation avec de l'eau puis dispersées dans une solution de CTAB (1 mmol.L^{-1}).

- Synthèse des nanoparticules Au–Pd

La préparation de la **solution de germes** a été réalisée de la même manière que lors de la synthèse des nanocubes d'or convexes.

La **solution de croissance** a été préparée en ajoutant successivement dans un volume de 10 mL de CTAB (0,1 mol.L^{-1}) : 0,5 mL de $HAuCl_4$ (10 mmol.L^{-1}), 0,1 mL de H_2PdCl_4 (10 mmol.L^{-1}) et 0,1 mL d'AA (0,1 mol.L^{-1}). La solution a été agitée brièvement entre chaque ajout. La solution de H_2PdCl_4 (10 mmol.L^{-1}) a été préparée en mélangeant une masse de $PdCl_2$ (0,1773 g) dans 10 mL de HCl (0,2 mol.L^{-1}), puis en diluant cette solution dans 100 mL.

Comme précédemment, 100 µL de la solution diluée au 1/5 ont été ajoutés à la solution de croissance pour obtenir les nanoparticules Au–Pd qui ont été lavées par centrifugation avec de l'eau puis dispersées dans une solution de CTAB (1 mmol.L^{-1}).

- Synthèse des nanoparticules Au–Ag–Pd

La **solution de germes** est identique à celle préparée pour la synthèse des nanoparticules Au–Pd. La **solution de croissance** a été préparée en ajoutant successivement dans un volume de 10 mL de CTAB (0,1 mol.L^{-1}) : 0,5 mL de $HAuCl_4$ (10 mmol.L^{-1}), 0,05 mL $AgNO_3$ (10 mmol.L^{-1}), 0,05 mL de H_2PdCl_4 (10 mmol.L^{-1}) et 0,1 mL d'AA (0,1 mol.L^{-1}). La solution a été agitée brièvement entre chaque ajout. Le mélange des deux solutions a été réalisé dans les mêmes conditions que pour l'obtention des nanoparticules Au−Pd.

II.3.2. Synthèses réalisées à l'Université de Vigo

II.3.2.1. Synthèse des nanobâtonnets d'or monocristallins (AuSC NRs)

Cette synthèse a déjà été rapportée dans la littérature et présente quelques modifications [313]. Les **germes d'or** ont été préparés en mélangeant 5 mL d'une solution aqueuse de 0,5 mmol.L^{-1} $HAuCl_4$ et 5 mL d'une solution aqueuse de 0,2 mol.L^{-1} CTAB. 600 µL d'une solution fraîchement préparée de $NaBH_4$ (0,01 mol.L^{-1}) a été diluée dans 1 mL d'eau puis a été ajouté rapidement et sous agitation vigoureuse à la solution contenant le sel d'or. Après deux minutes, la solution a été laissée pendant 30 minutes à température ambiante et sans agitation.

La **solution de croissance** a ensuite été préparée comme suit : des masses de 7,15 g de CTAB et 1,23 g d'oléate de sodium (NaOL) ont été dissoutes dans 250 mL d'eau à 60 °C. Après refroidissement à 30 °C, 24 mL d'une solution d'$AgNO_3$ (4 mmol.L^{-1}) ont été ajoutés. La solution a été laissée ensuite à température ambiante pendant 15 minutes. Par la suite, 250 mL d'une solution de $HAuCl_4$ (1 mmol.L^{-1}) ont été ajoutés à la solution sous faible agitation et ce pendant 90 minutes. Un volume de 5,4 mL de HCl (37 %) a été ajouté au milieu réactionnel, laissé ensuite sous faible agitation pendant 15 minutes. Sous agitation vigoureuse, 2,5 mL d'AA (0,064 mol.L^{-1}) ont été ajoutés. A cette solution de croissance, 0,8 mL de la solution de germes a été ajouté sous agitation vigoureuse et laissé pendant toute la nuit à 30 °C. Les nanobâtonnets obtenus ont été lavés par centrifugation à 4650 g pendant 30 minutes et redispersés dans 50 mL d'eau.

II.3.2.2. Synthèse des nanobâtonnets d'or pentamâclés (AuPTW NRs)

Cette synthèse a déjà été rapportée et présente quelques modifications [355].

Premièrement, une **solution de germes** d'or de 3,5 nm (@citrate) a été préparée. Pour cela, 0,3 mL d'une solution de $NaBH_4$ (0,01 mol.L^{-1}) a été ajouté sous forte agitation à un volume de 20 mL d'une solution contenant 0,125 mmol.L^{-1} de $HAuCl_4$ et 0,250 mmol.L^{-1} de tricitrate de sodium préparée dans un erlenmeyer à température ambiante. Après 30 secondes, la solution a été agitée faiblement à 40–45 °C pendant 15 minutes pour éliminer l'excès de $NaBH_4$. Par ailleurs, des nanoparticules d'or de 5,5 nm (Au@CTAB) ont été préparées en mélangeant 5 mL d'une solution de croissance contenant 0,125 mmol.L^{-1} de $HAuCl_4$ et 0,040 mol.L^{-1} de CTAB à 25–30 °C avec 0,0125 mL d'AA (0,10 mmol.L^{-1}). Dans un

deuxième temps, 1,67 mL de la solution de germes Au@citrate de 3,5 nm a été ajouté rapidement sous agitation.

La dernière étape a consisté en la synthèse de AuPTW NRs. Un volume de 2,5 mL d'AA (0,1 mol.L^{-1}) a été ajouté à 1 L d'une **solution de croissance** ([$HAuCl_4$] = 0,125 mmol.L^{-1} et [CTAB] = 8 mmol.L^{-1}) à 20 °C. Après homogénéisation, un volume de 4 mL de la solution de germes Au@CTAB de 5,5 nm a été ajoutée et le milieu réactionnel a été laissé pendant plusieurs heures, sans agitation et à température ambiante. Les nanobâtonnets synthétisés ont été centrifugés à 4010 g pendant 10 minutes et le culot a été redispersé dans 12,5 mL d'eau. Les nanobâtonnets ont été purifiés par ajout d'un volume de solution de CTAC à 25 wt % qui entraîne la floculation des nanobâtonnets par forces de déplétion. Pour finir, les bâtonnets ont été redispersés dans 15 mL d'eau.

II.3.2.3. Synthèse des octaèdres monocristallins d'or (AuSC Octa)

Les octaèdres ont été synthétisés par croissance par les germes à partir de nanobâtonnets AuSC NRs (longueur de 58 nm) [356].

Premièrement, une solution de croissance préparée avec 50 mL de chlorure de benzyldiméthylhéxadécylammonium (BDAC) (10 mmol.L^{-1}), 500 µL $HAuCl_4$ (0,05 mol.L^{-1}) et 221 µL d'acide butanoïque a été laissée pendant 20 minutes à 60 °C. Un volume de 825 µL de nanobâtonnets AuSC NRs a été ajouté. Le milieu réactionnel a été laissé pendant 6 heures sans agitation. Les octaèdres ont été lavés par centrifugation (1170 g, 20 minutes), le culot résultant a été redispersé dans une solution de CTAB (1 mmol.L^{-1}).

II.3.2.4. Synthèse des nanoparticules cœur-coquilles (AuPTW@Pd)

La synthèse des nanobâtonnets AuPTW@Pd a été effectuée avec le protocole rapporté dans la littérature avec quelques modifications [357]. Premièrement, une solution de 9 mL contenant AuPTW NRs (0,050 mmol.L^{-1} d'or) et du CTAB (10,8 mmol.L^{-1}) a été préparée à 30 °C. Ensuite, ont été ajoutés dans cet ordre sous agitation : 180 µL de HCl (0,1 mol.L^{-1}), 126 µL de H_2PdCl_4 (5 mmol.L^{-1}) et 180 µL d'AA (0,1 mol.L^{-1}). Le milieu réactionnel a été laissé sans agitation pendant 12 heures. La suspension obtenue a été lavée deux fois par centrifugation (1010 g, 10 minutes) puis redispersée dans 3 mL d'une solution de CTAB (10 mmol.L^{-1}).

II.3.2.5. Synthèse des nanoparticules cœur-coquilles (AuPTW@AgPd)

La synthèse des nanoparticules cœur-coquille AuPTW@AgPd est similaire à celle de AuPTW@Pd, avec quelques modifications. Premièrement, une solution de 9 mL contenant AuPTW NRs (0,050 mmol.L^{-1} d'or) et de CTAB (10,8 mmol.L^{-1}) a été préparée à 30 °C. Ensuite, ont été ajoutés dans cet ordre : 1,44 mL d'$AgNO_3$ (0,5 mmol.L^{-1}), 180 µL de HCl (0,1 mol.L^{-1}), 180 µL d'AA (0,1 mol.L^{-1}) et 126 µL ou 252 µL de H_2PdCl_4 (5 mmol.L^{-1}) pour obtenir AuPTW@AgPd–70 et AuPTW@AgPd–140, respectivement. Le milieu réactionnel a été laissé sans agitation pendant 12 heures. Les suspensions ont enfin été lavées deux fois par centrifugation (4010 g, 20 minutes) puis dispersées dans 3 mL d'une solution de CTAB (10 mmol.L^{-1}).

II.3.2.6. Synthèse des nanocubes de palladium PdNCs

Ce protocole de synthèse a été adapté de celui décrit dans la littérature par Niu et al. [358]. Afin d'obtenir des nanocubes de palladium de 20 nm, 1 mL d'une solution de H_2PdCl_4 (10 mmol.L^{-1}, 20 mmol.L^{-1} HCl) a été ajouté à 20 mL d'une solution de CTAB (12,5 mmol.L^{-1}) sous agitation. La solution a été chauffée à 95 °C pendant 5 minutes, puis 80 µL d'AA (0.2 mol.L^{-1}) ont été ajoutés. Le milieu réactionnel a été laissé pendant 20 minutes sous agitation. La solution a été ensuite centrifugée à 7690 g pendant 30 minutes. La solution surnageante résultante a été centrifugée dans les mêmes conditions que précédemment. Les culots résultant de chacune des centrifugations ont été dispersés dans 5 mL d'une solution de CTAB (10 mmol.L^{-1}). Cette solution a été centrifugée à 7690 g pendant 30 minutes et enfin dispersée dans 5 mL d'une solution de CTAB (10 mmol.L^{-1}).

III. PROBING THE SURFACE OF NOBLE METALS ELECTROCHEMICALLY BY UNDERPOTENTIAL DEPOSITION OF TRANSITION METALS

Une grande partie de ce chapitre a fait l'objet d'un article publié dans Surfaces 2019, 2, 20, doi:10.3390/surfaces2020020.

III.1. Introduction

Surface of materials is a key parameter in heterogeneous catalysis. Moreover, in electrocatalysis, it is the reaction site where the exchange of electrons occurs. Thereby, the structure of the materials or any roughness affects their electrochemical response. Referring the current density to the geometric surface area does not consider the surface structure of the material. However, the active sites at a surface of a material depend on its structure. Therefore, the characterization of material surface in electrocatalysis becomes an important step permitting to understand the reactions that occur and to evaluate their activity. Several electrochemical methods are used for characterizing the material surface. The under potential deposition (*upd*) appears as a powerful tool for probing the surface of electrocatalysts. The *upd* is sensitive to local order, contrary to electron diffraction methods as the Low Energy Electron Diffraction (LEED) or the Reflexion High Energy Electron Diffraction (RHEED) that are more sensitive to long-range order [359]. The *upd* can be carried on polycrystalline surfaces, single crystals and recently nanoparticles. These latter have different shape and size which involve different surface structure leading to a variety of activities observed in heterogeneous catalysis and in electrocatalysis. The development of nanoscaled materials in electrochemistry implies the increase of the utilization of *upd* for various applications from the surface probing to the synthesis of nanomaterials.

III.2. Generalities about *upd*

III.2.1. Principe and thermodynamics of *upd* process

The *upd* of a metal is defined by the deposition of a metal onto a foreign metallic substrate in a potential region where a new and pure phase does not form on the substrate.

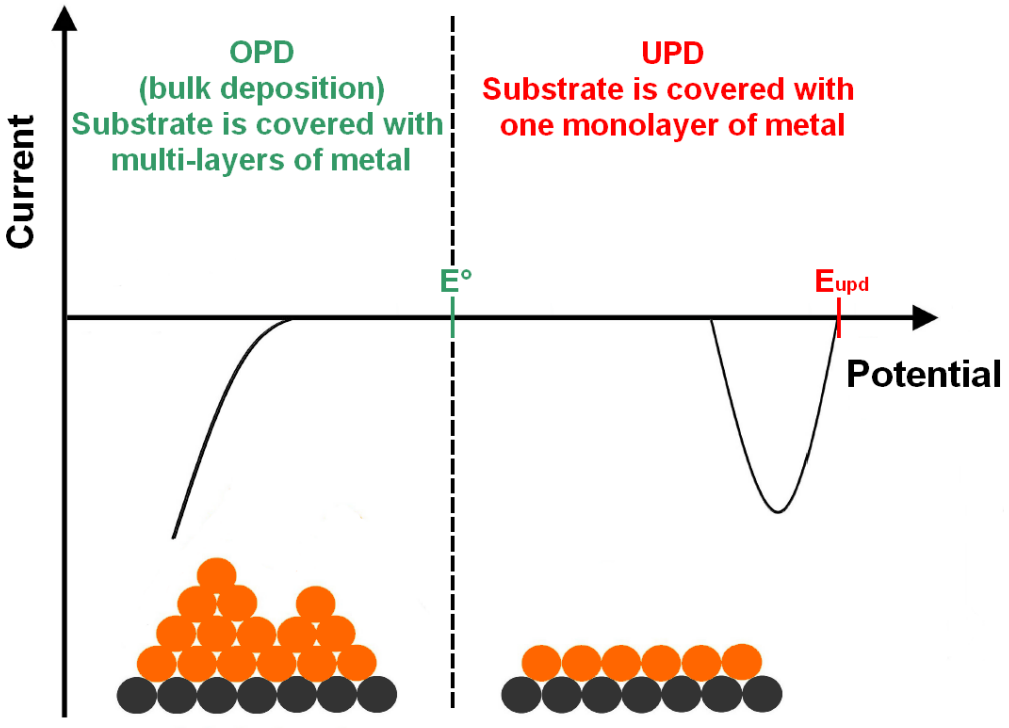


Figure III.1. Schematic profile of a voltammetric curve showing the *upd* and *opd* processes of a metal (in orange) on a foreign substrate (in black).

Figure III.1 shows a schematic representation of the voltammetric profile for *upd* and overpotential deposition (*opd*) of a metal on a foreign substrate. The *upd* occurs at higher potentials than the potential of reduction ($E_{upd} > E$) because of the strong interactions between the deposited metal and the substrate surface structure. In the *upd* region, the metal is deposited as a monolayer on the substrate through self-limiting deposition. In the *opd* region, the metal is deposited as multilayers (bulk electrodeposition) in the absence of self-limiting behavior, creating rough structures [360].

The reduction potential E_{eq} of the metal (M) associated with the reaction $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ is determined by the Nernst equation:

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{Mn+}}{a_M} \qquad \textbf{(1)}$$

where E_{eq} is the potential of the reaction, E° is the standard potential of the reaction, R is the universal gas constant, T is the temperature, n is the number of exchanged electrons in the reaction, F is the constant of Faraday, a_{Mn+} is the activity of M^{n+} ions and a_M the activity of M ($a_M = 1$).

The difference between the *upd* onset potential (E_{upd}) and the bulk electrodeposition potential (E) is correlated to the work function of the deposited metal and the substrate [361]. The underpotential shift ($\Delta U = E_{upd} - E$) can be plotted against the difference in work function between bulk substrate and bulk deposited metal $\Delta\Phi$ [361]:

$$\Delta U = \alpha\Delta\Phi,\ \alpha = 0.5\ V\ eV^{-1} \qquad \textbf{(2)}$$

This linear relation between underpotential shift and work function difference suggests that the covalent part of the ad-atom-substrate bond does not differ appreciably from the bond strength between the ad-atom and the surface of the same metal.

The thermodynamic aspects of *upd* was extensively reported on both polycrystalline and single-crystalline surfaces [362-364]. It shows clearly that the interaction between particle and substrate has a strong influence on the changes in work function and also the interaction between particles, which leads to several energy states. The effect of partially charged *upd* species that leads to the absence of discreteness of charge has been also reported [364].It is well known that crystallographic orientation, defects (steps, kinks, grain boundaries), surface reconstruction [51] and alloying play a crucial role in the initial steps of metal deposition. Figure III.2 shows the three low Miller indices for a faces centered cubic (fcc) system. The plane (111) is the most compact arrangement by comparison to the more opened (110) plane.

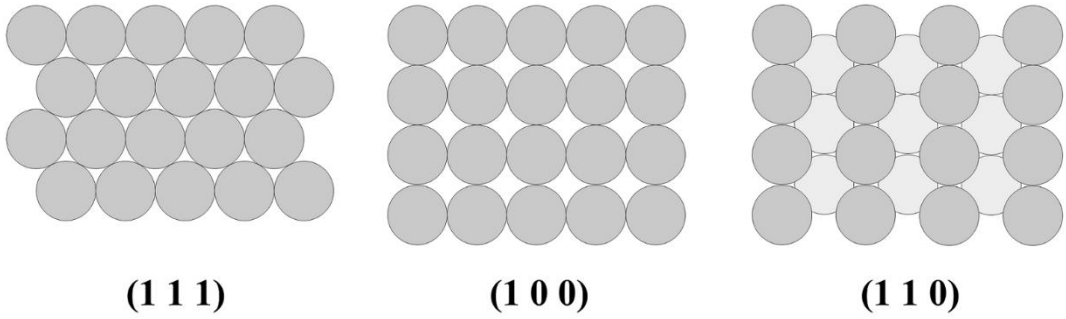


Figure III.2. Representation of the three low Miller indices for a faces centered cubic system.

III.2.2. A method of characterization: cyclic voltammetry

Different techniques can be employed to characterize *upd* layers [365]. Cyclic voltammetry is the method most used for carrying out the *upd* of a metal over a substrate. It consists in applying linearly a potential with a constant scan rate *(dE/dt)* on the electrode, between two fixed potential limits. The current is monitored during the scans, the current-potential curves

(voltammograms) show the oxidation-reduction processes that occur at the surface. The *upd* curves display cathodic and anodic peaks, for the deposition and the dissolution of the deposited metal, respectively. The presence of several distinct adsorption peaks on the voltammograms indicates that the formation of the monolayer takes place at different energetically adsorption steps. The structure of the peak strongly depends on the crystallographic orientation of the substrate and the defects. The peaks are not well defined for polycrystalline electrodes, which present different crystallographic orientations and a high density of defects (kinks, grain boundaries, steps, etc.), by comparison with single crystal electrodes.

III.2.3. The *upd* metals

Various substrates were used to perform the *upd* of a metal. The studies began with polycrystalline substrates [71, 366] which have a mixed surface structure. To understand and explain the phenomenon, well defined surfaces are proposed. Therefore, *upd* of a metal monolayer onto polycrystalline or single crystal substrates of a foreign metal has been studied intensively. These investigations included various substrates such as Au, Pt, Ag, Cu, Rh, Ru, Pd and many deposited ions like Ag^{+} [64, 367], Cu^{2+} [63, 368-376], Cd^{2+} [66], Pb^{2+} [48, 85, 87, 377, 378], Tl^{+} [379-382], Cd^{2+} [383, 384], Hg^{2+} [75], Sn^{2+} [67, 385], Bi^{3+} [76, 77, 378, 386-389], Ge^{4+} [390-392], Sb^{2+} [68, 78, 81], Ni^{2+} [79], etc. The charge corresponding to the *upd* permits to estimate the amount of deposited metal. It is assumed that the metal ions in the sub-monolayers are completely discharged, even if partially charged deposits have been reported. In a large number of studies, the effect of a foreign metal monolayer deposited by *upd* on a metallic substrate was investigated towards electrocatalytic reactions [205, 393]. Indeed, the *upd* of a monolayer of a foreign metal on a substrate modifies its surface structure. This modification has the advantage of affecting the adsorbed species on the surface and thus the electrochemical reaction. The metal deposited is called ad-atoms. It was used in electrosynthesis to modulate the fabrication of different reaction products from the same compound [207, 394]. The *upd* process also plays a crucial role in the synthesis of nanoparticles. The layer obtained by *upd* can be the precursor for fabricating nanoparticles of noble metals by galvanic replacement [395]. In this short review, *upd* of transition elements on noble metals surfaces will be addressed. It includes how surfaces crystallographic orientations are probing and the determination of electrochemically active surface area (EASA).

III.3. The M_{upd} on noble metals: Au, Pt, Pd

III.3.1. Case of Au

III.3.1.1. Cu on Au

The underpotential deposition of Cu (Cu_{upd}) on low-index facets of Au appears to be the most extensively studied system. A large number of studies concerns the Cu_{upd} on gold single crystal Au(111) [46, 62, 369, 371, 372, 375, 396-401]. Investigations on the electrode surface permitted to provide evidences of the Cu_{upd} species at the strained gold surface [376, 402]. It is difficult to calculate the *upd* shift of copper ions using electrolytes containing different anions because of their effect. Indeed, anions provide a great influence on the Cu_{upd} on Au, leading to different surface structures and onset potentials of the *upd* process [373, 374, 403, 404]. Cu_{upd} has been investigated on different gold surface orientations (low and high index). Therefore, Cu_{upd} on Au(100) has been scrutinized by scanning tunneling microscopy (STM) in hydrochloric acid and sulfuric acid. A (1 × 1) copper ad-layer structure was reported in sulfuric acid, while an incommensurate (2 × 1) one-dimensional structure was observed when hydrochloric acid was added [397]. These anions are specifically adsorbate species because chloride anions are more strongly bound on the gold surface than sulfate anions. Moreover, a study realized in the presence of bromide anions on Au(111) and Pt(111) has demonstrated once again that anion have an influence on the *upd* process and the stability of the deposited ad-layer [370]. It also strongly depends on the substrate, the different behaviors on Cu_{upd} originate rather from geometric constraint imposed by the lattice structure relative to the deposited ad-layer than from energetic considerations. The studies of Cu_{upd} on Au(111) in sulfuric acid media suggest the co-adsorption of 2/3 monolayer of copper and 1/3 of sulfate (SO_4^{2-}) [368]. It gives a pseudomorphic ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) structure followed by a further deposition of 1/3 monolayer of copper and completion of a full epitaxial (1 × 1) monolayer of copper which is still covered by a ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) layer of sulfate anions [371]. A recent study goes further into the mechanism of Cu_{upd} in the presence of sulfates [373, 374]. Indeed, cyclic voltammetry investigations were performed on Au(111) in both *upd* and *opd* regions. In the potential region where the Cu_{upd} takes place, the first peaks which correspond to the phase transition of sulfate anions on Au(111) substrate were observed. During the cathodic potential sweep, the adsorption of 2/3 monolayer and then 1/3 monolayer of copper both with the co-adsorption of sulfate anions, were respectively obtained. During the anodic potential sweep, the desorption of the monolayer deposited occurs. When the CV is recorded in both *upd* and

opd regions at more low potentials, the process of adsorption/desorption of multilayer copper was observed. According to these authors, the EC–STM images reveal the nucleation of the (√3 × √7) sulfate structure. At −500 mV *vs.* Pt/PtO, the (√3 × √3) structure of SO_4^{2-} anions on 2/3 ML of copper is also seen on HR–STM image. This structure is also observed on two-dimensional gold islands. These islands are provided from the lifting of the (111) reconstruction. This study shows that different structures are observed on terraces resulting from different local thickness of copper. A (√3 × √3)-like structure of sulfate is typical of an incomplete second layer of copper. Figure III.3 shows a model (top view) of the sulfate structure (√3 × √3) and 2/3 of monolayer of Cu and the sulfate structure (√3 × √7) on the first pseudomorphic monolayer of Cu deposited on Au(111).

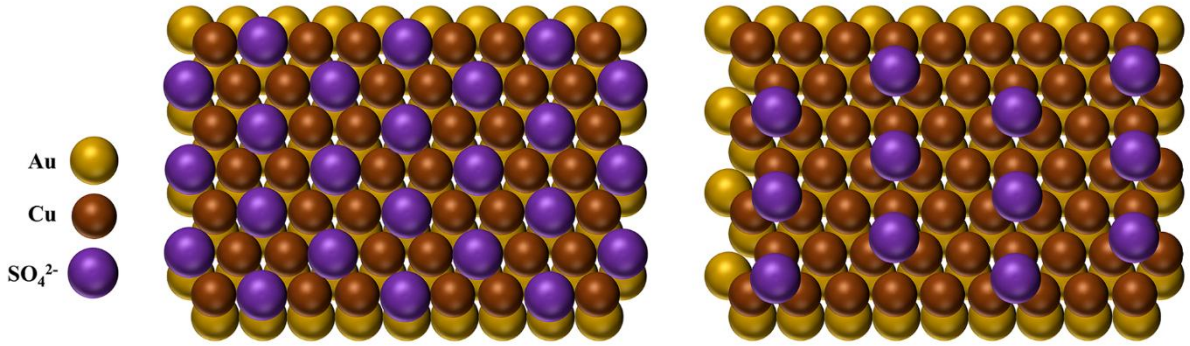


Figure III.3: Model of the (√3 × √3) sulfate structure with 2/3 of Cu monolayer (left) and (√3 × √7) sulfate structure on the first pseudomorphic monolayer of Cu underpotentially deposited (right) on Au (111).

Cu_{upd} studies were carried on stepped surfaces of gold with [(n−1)(111) × (110)] (n = 6, 7, 10) structures [63]. Figure III.2 shows the voltammograms for Cu_{upd} on (332), (775) and (554) surfaces of Au. These structures are made of (111) terraces and (110) steps. The voltammogram of Au(332) displays two broad and overlapping peaks in the first adsorption/desorption region (at 0.520 V and 0.560 V *vs.* RHE). When the step density decreases (the width n of the terrace increases), the peak at 0.560 V *vs.* RHE is decreasing and leads to assign it to (110) steps. This potential is close to the main *upd* peak on Au(110) electrode (0.570 V *vs.* RHE). In the case of the peak at 0.520 V *vs.* RHE, the comparison with copper *upd* on Au(111) indicates the formation of (√3 × √3) R30° structure on the (111) terraces. It can be seen that this peak becomes better defined when the width of (111) terraces increases. By deconvoluting these peaks with Gaussian functions, it is found that the charge calculated for (110) steps on Au(332) is as 17 % with respect to the total *upd* charge. By comparison, the relative geometric area of the (110) steps domain covers 16.7 % of the

surface, which is in good agreement with the relative calculated charge. However, since Cu_{upd} is a complex function of sulfate coverage, it should be noticed that there is no significant change in the sulfate coverage in this potential range. It is necessary to measure the charge of the co-adsorbed sulfate anions in order to perform a full quantitative analysis of the copper *upd* charge on stepped surfaces. On the other hand, the voltammograms in figure III.4 display peaks between 0.350 V and 0.400 V *vs.* RHE. These peaks are attributed to the ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° → (1 × 1) phase transition on the (111) terraces. The splitting of this peak is also influenced by the step density but can be a consequence of the reconstruction of stepped surfaces. This study clearly shows that the steps have an influence on the energetic/kinetics of phase transition. It has been suggested that this influence could be either electronic or structural (Smoluchowski effect).

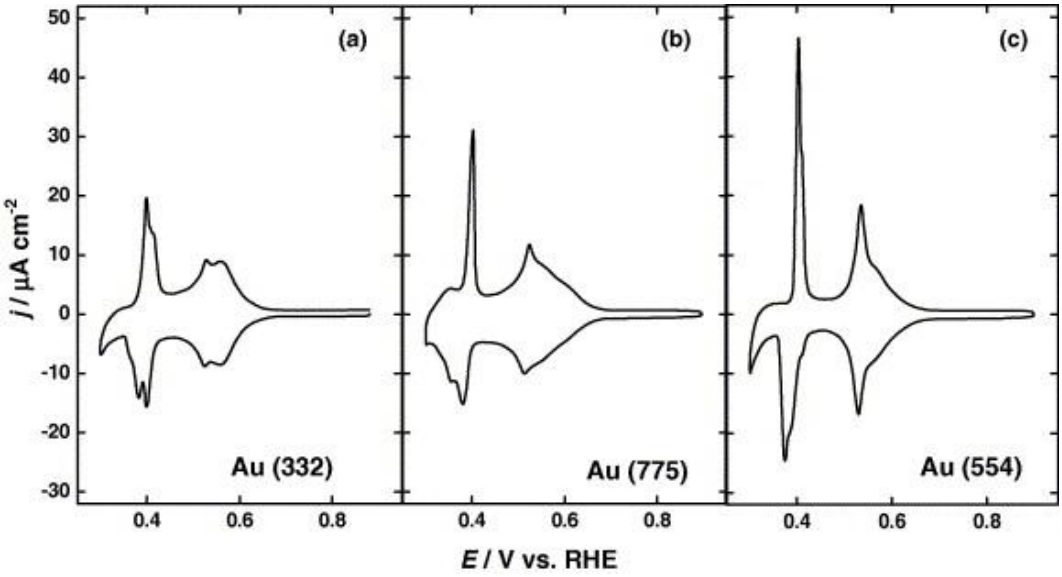


Figure III.4: Cyclic voltammograms of **a)** Au(332); **b)** Au(775); **c)** Au(554) in 0.05 mol L^{-1} H_2SO_4 + 1 mmol L^{-1} $CuSO_4$ at 5 mVs^{-1}. Reprinted from reference [63]. Copyright (2004) with permission from Elsevier.

The Cu_{upd} can be employed to quantify the surface area of nanoporous gold films [405]. The values obtained by this method are in agreement with the values obtained by the integration of the oxides' reduction peak of gold. However, it should be noted that nanoporous gold films contain residual silver since their preparation consists in the dealloying of bimetallic films. The presence of silver can influence the Cu_{upd}, since this process does not occur on silver.

Many papers report the effect of *upd* of a metal on a foreign substrate on the electrocatalytic activity. In some cases, the underpotential deposited metal can inhibit or even deactivate

totally the surface towards electrocatalytic reactions. Cu_{upd} has been used in order to elucidate the mechanism of hydrogen evolution reaction on palladium-modified stepped gold surfaces [406]. The Cu_{upd} permits to block (deactivate) the palladium step sites towards hydrogen evolution reaction, which is not favored in the presence of copper. The Figure III.5 shows ball models for Au(hkl)/Pd surface with steps blocked by copper ad-atoms.

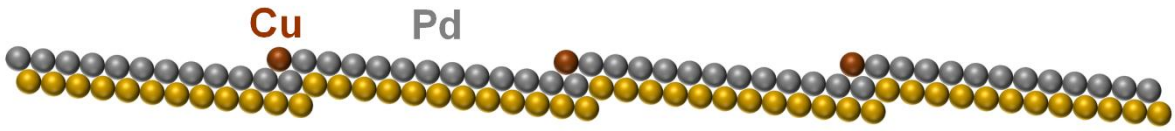


Figure III.5: Ball models of Au(hkl)/Pd (h=k, l =k-1) surface where the Pd steps sites are blocked by Cu modified with 1 ML of Pd.

A technique named Dynamic Electro-Chemo-Mechanical Analysis (DECMA) which permits to assess the strain effect on adsorption process during Cu_{upd} has been developed [376].

III.3.1.2. Pb on Au

Many studies of the surface structure of gold electrodes have been carried out through the *upd* of lead (Pb_{upd}). These studies allow to assign the different voltammetric peaks of different surfaces to the deposition processes that occur on low index planes or terraces and steps. The influence of the crystallographic orientation on the process has been largely discussed [48]. Indeed, Pb_{upd} has been reported on polycrystalline gold [70], low-index facets, on (100), (111) and vicinal facets [86, 387], as well as a large variety of stepped surfaces [69].

Lead and gold atoms have very different sizes (lead is about 20 % larger than gold), which favor the formation of incommensurate ad-layers. Indeed, the analysis of the structure of a lead monolayer on Au(111) by X-ray diffraction shows an hexagonal structure [377]. Figure III.6 shows a schematic representation of the structure of a lead monolayer on Au(111).

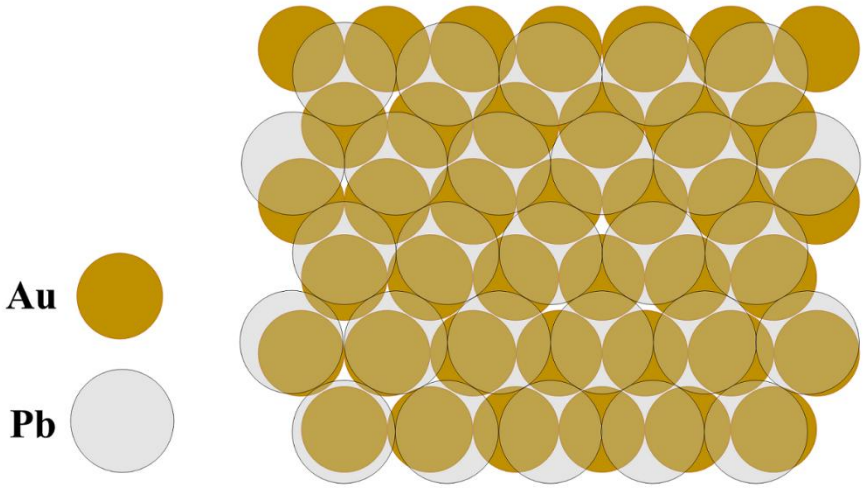


Figure III.6: Representation of the hexagonal monolayer of lead on Au(111).

One of the interesting feature of Pb_{upd} on gold is the specific adsorption at different potentials depending on the surface orientation, as illustrated on polycrystalline gold electrode (figure III.7). During the negative potential sweep (from high to low potentials), lead is deposited on (110) facets in the potential range from 0.55 V to 0.47 V *vs.* RHE. The deposition on (100) facets occurs at around 0.43 V *vs.* RHE and that on (111) at 0.38 V *vs.* RHE. The peak profile (width, shift) depends on the domain width or the presence of terraces. This feature permits to assess the coverage of lead on various facets of gold and also the percentage of each facet on this surface [203].

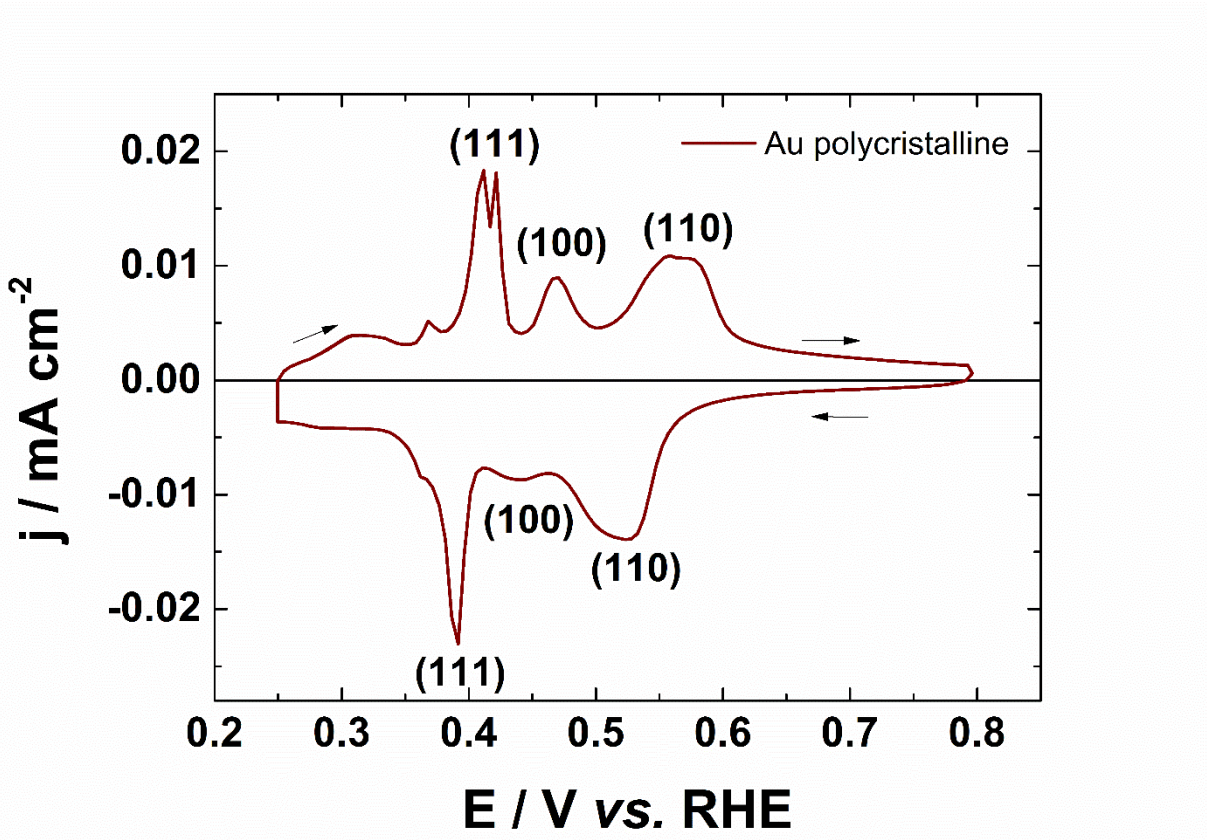


Figure III.7: Cyclic voltammogram of Au polycrystalline in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 1 mmol L^{-1} $Pb(NO_3)_2$, recorded at 20 mV s^{-1} and at a temperature of 20°C.

The lead stripping from other gold surfaces with high-index facets (figure III.8) is investigated by Hamelin et al. [85]. The evolution of the curves through a zone of stereographic triangle (figure III.8) is shown. Each stepped surface is also described as TLK (terrace, ledge, kink) notation. In figure III.8 a) (zone (111)–(110)), the characteristic peak of lead stripping from (111) terraces decreases gradually, while a broader peak increases, due to the stripping from the steps. An inversion of the nature of the step and terrace takes place at (331) facets. It should be taken into account that (110) is a stepped surface as 2(111)–(111). In figure III.8 b) (zone (110)–(100)), the stripping peak of lead from (100) terraces decreases progressively, as the facets are closer to (110). The (210) facet appears as a turning point of the zone (110)–(100). In figure III.8 c) (zone (100)–(111)), the evolution of the stripping curves are the same like the previous one, with again a turning point for the (311) facet.

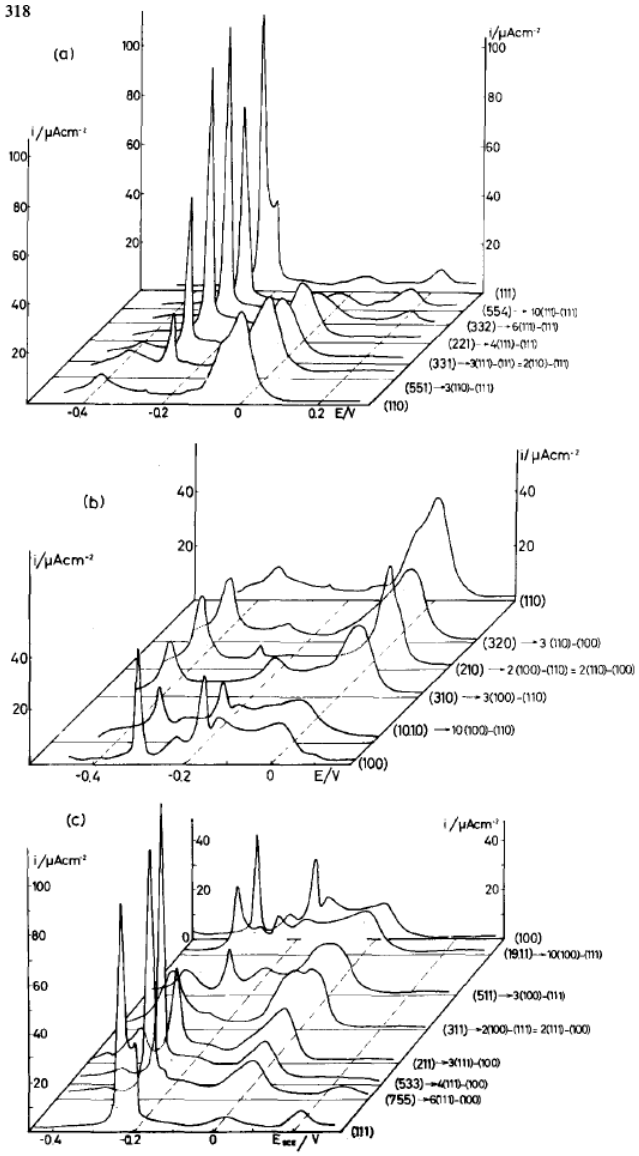


Figure III.8: Cyclic voltammograms for the stripping of Pb_{upd} on Au(hkl) electrodes in 10 mmol L^{-1} $HClO_4$ + 1 mmol L^{-1} PbF_2. Au(hkl) surfaces are from the three main zones of the projected stereographic triangle: **a)** (111)–(110) zone, **b)** (110)–(100) zone, **c)** (100)–(111) zone. All the surfaces are identified with Miller index notation and with the step notation. Reprinted from reference [85]. Copyright (1984) with permission from Elsevier.

Pb_{upd} on single-crystals has also been investigated in alkaline media for surface characterization applications. It was observed that the pH affects the position of the deposition/stripping peaks because of the different chemical states of lead: Pb^{2+} in acid media and $Pb(OH)_3^-$ in alkaline media. The charge values associated with the deposition of a monolayer of lead in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 1 mmol L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ media are 444 μC cm^{-2} for (111), 340 μC cm^{-2} for (100) and 330 μC cm^{-2} for (110) [253], respectively.

Figure III.9 shows the cyclic voltammograms of three low-index Au single crystals in alkaline media [253]. Different behaviors were observed for each orientation. On Au(111), a single sharp deposition peak (0.380 V *vs.* RHE) is observed, while its associated stripping peak occurs at 0.435 V *vs.* RHE. In the case of Au(100) electrode, two peaks were associated with the Pb_{upd}. The main peak occurs at 0.430 V *vs.* RHE and the smaller one at 0.380 V *vs.* RHE. The two peaks associated with the dissolution of lead are recorded at 0.385 V and 0.475 V *vs.* RHE. For the Au(110) electrode, the peaks associated with the deposition and stripping of lead are much broader and less defined than those of the previous orientations. The process is more sluggish on Au(110) surface.

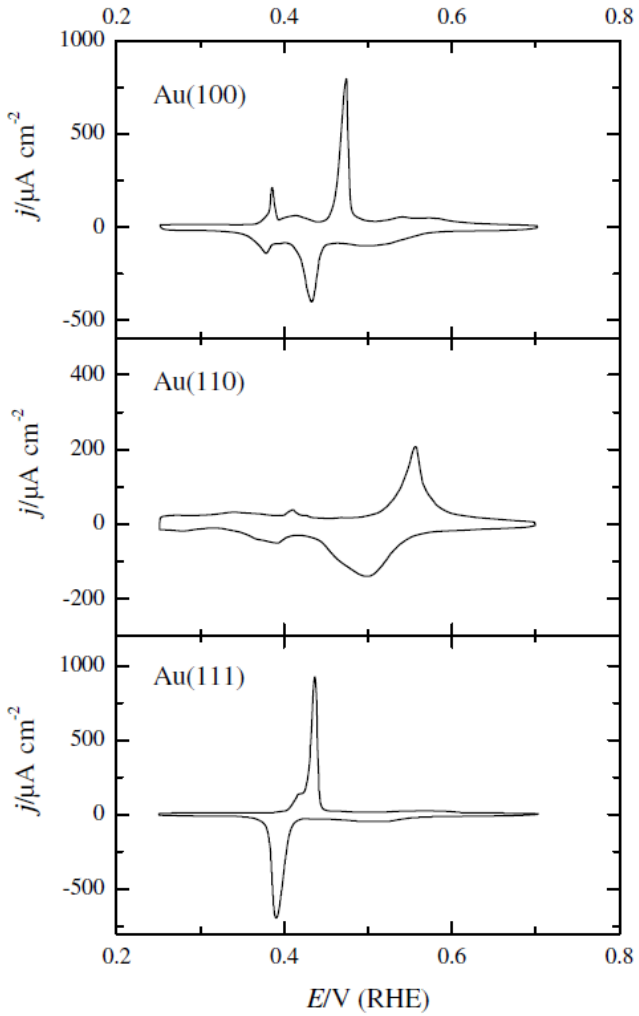


Figure III.9: Cyclic voltammograms of Au(100), Au(110) and Au(111) in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 1 mmol L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ at 50 mV s^{-1}. Reprinted from reference [253]. Copyright (2004) with permission from Elsevier.

Pb_{upd} has been reported to characterize bimetallic surface like for Au–Ag, as the Pb_{upd} is also favorable on silver surface [210, 383]. This technique can be used to quantify the surface

coverage of gold and silver in an Au–Ag catalyst, based on the dependence of the deposited lead charge density on the nature of the underlying substrate. Indeed, the coverage of silver on the gold electrode affects the Pb_{upd}. Two peaks are observed during the stripping of adsorbed lead (Figure III.10), the first one at −0.02 V *vs.* SHE is clearly influenced by the silver coverage (θ_{Ag}). The calculations of the charge densities corresponding to the Pb_{upd} can be made from the cyclic voltammograms. A charge density of 290 µC cm^{-2} has been obtained for a bare gold electrode, while a value of 385 µC cm^{-2} is calculated on Ag_{upd}-modified gold. The difference of charge densities for the two surfaces may be due to the difference in the availability of sites of lead deposition or to the different adsorption energies [362]. The coverage of silver can be estimated with the following equation:

$$\theta_{Ag}Q_{Pb-Ag} + \theta_{Au}Q_{Pb-Au} = Q_{net} \quad (3)$$

where Q_{Pb-Ag} represents the charge density of Pb_{upd} on silver (385 µC cm^{-2}), Q_{Pb-Au} the charge density of lead *upd* on gold (290 µC cm^{-2}), Q_{net} the total charge density (subtracted with background current) and θ_{Au} and θ_{Ag} the gold and silver surface coverage, respectively (with $\theta_{Au} + \theta_{Ag} = 1$).

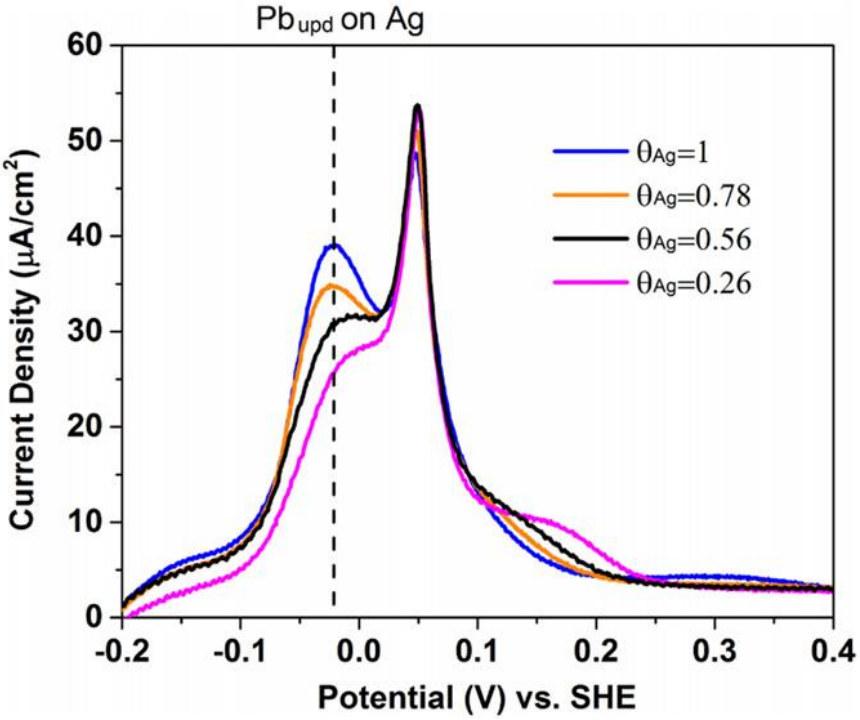


Figure III.10: Lead stripping voltammetric curves of Ag_{upd}-modified Au with different coverages (θ_{Ag}) in 10 mmol L^{-1} $HClO_4$ + 0.2 mmol L^{-1} $Pb(ClO_4)_2$ at 20 mV s^{-1}. Reprinted from reference [210]. Copyright (2017) with permission from Elsevier.

III.3.1.3. Probing gold nanoparticles surface by upd

Pb_{upd} appears as an efficient tool to characterize gold nanoparticles (AuNPs) surface. However, contrary to single-crystals surfaces, AuNPs exhibit generally different planes on their surface. Moreover, synthesis of nanoparticles requires to use shape-directing agents, as surfactants. Pb_{upd} in alkaline media can be employed to verify the cleanliness of NPs' surface and oxidize adsorbed organics on their surface [253]. The surfactant species are oxidized at potential higher than 1.20 V *vs.* RHE. The advantage of working in alkaline media is that PbO_2 deposition takes place at potential lower than 1.10 V *vs.* RHE, which is lower than the onset potential for the formation of gold oxides. Gold surface is protected by these species, avoiding its oxidation which can modify its surface, while organic species are oxidized.

The Pb_{upd} has been performed on AuNPs with different shapes and crystallographic orientations [169, 177, 203, 407]. Hebie et al. [203] have clearly shown the shape dependence of Pb deposition/stripping on AuNPs. Indeed, Figure III.11 shows cyclic voltammograms of Pb_{upd} on different AuNPs: nanorods (AuNRs), nanocubes (AuNCs) and nanospheres (AuNSs). The peak associated with the lead stripping from (100) facets is clearly seen for AuNCs. Indeed, it is well known that cubic NPs are enclosed by (100) facets [93]. As the AuNCs studied in this case possess truncated edges, lead stripping is also observed for (111) and (110) planes.

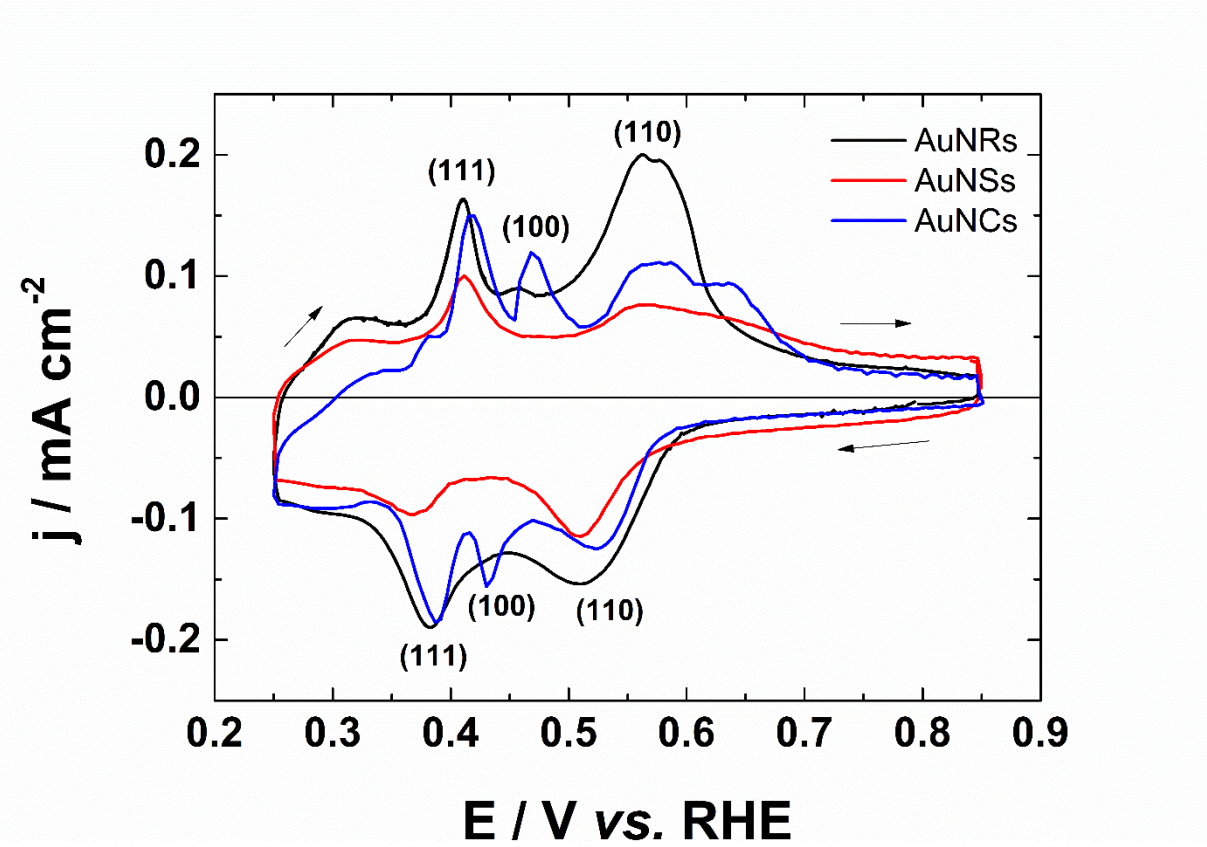


Figure III.11: Cyclic voltammograms of different AuNPs (nanospheres AuNSs, nanorods AuNRs and nanocubes AuNCs) in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 1 mmol L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ recorded at 20 mV s^{-1} and at a temperature of 20°C.

A recent study dealt with the Pb_{upd} on quasi-spherical and faceted AuNPs [408]. The investigations have revealed a typical split stripping peak associated to Au(111) facets in the case of faceted AuNPs and a single peak in the case of spherical ones. The split peak results from a sluggish kinetics of lead dissolution [409]. It appears that in the case of small terraces with more steps and defects, this doublet stripping peak is not observed, contrary to the peak obtained with faceted NPs. The study suggests that introducing a degree of roughness on (111) terraces by potential cycles can suppress the splitting profile. The splitting of the peak associated with the desorption from (111) terraces can be used as an indication of the surface crystallinity of polyfaceted AuNPs.

The thallium is also used for *upd* process on gold nanoparticles. It is known to be used for characterizing AuNPs with defined shapes (nanocrystals) [15, 250]. Tl_{upd} has been employed to check the surface cleanliness and the crystallinity of these nanocrystals before performing oxygen reduction reaction.

III.3.2. Case of Pt

III.3.2.1. H_{upd} on Pt

The famous *upd* process widely studied on platinum is the *upd* of hydrogen (H_{upd}) [410, 411]. H_{upd} is not strictly an *upd* process but the adsorption of hydrogen on the surface. The H_{upd} region acts as a fingerprint for platinum surfaces. Indeed, the profile of the hydrogen adsorption/desorption region obtained by cyclic voltammogram permits to give an indication of the facets, to assess the active surface area and also to ensure the cleanliness of electrode and cell. Combining with the adsorption of organic molecule, it permits to determine the surface coverage. The underpotential deposition of metals can give complementary information to quantify the crystallographic orientations [391]. Traditionally, the Electrochemical Active Surface Area (EASA) of platinum is determined by the charge corresponding to the H_{upd}. Indeed, one platinum atom has the ability to adsorb one hydrogen atom. The charge associated with H_{upd} indicates the number of platinum atoms at the surface. The density of charge associated with the formation of a monolayer of hydrogen depends on the crystallographic orientations and the value of 210 µC cm^{-2} is the average value for polycrystalline platinum [412, 413]. CO-stripping is also used as method to calculate EASA of platinum in acid media [414]. It is important to notice that in acid media, the number of electrons per site during the adsorption of CO on platinum is equal to 2.

The development of bimetallic surfaces for catalysis requests to determine EASA values. In the case of ruthenium-containing catalysts, H_{upd} is not suitable because of the overlap of the hydrogen and ruthenium oxidation currents [415]. Moreover, hydrogen can be absorbed in the Ru oxide lattice, leading to more than one monolayer of hydrogen. CO-stripping on bimetallic Pt–Ru surface appears to be suitable, however, the adsorption modes on both platinum and ruthenium needs to be deeply elucidated. The mode of adsorption is an important parameter to calculate the charge.

III.3.2.2. Bi on Pt: a probe for (111) planes

It has been shown that bismuth is spontaneously adsorbed on platinum surface when the electrode is simply put in contact with a solution containing a salt of Bi(III) species [388]. When a linear potential sweep is applied to the electrode, the oxidized and reduced forms of this compound stay adsorbed at the platinum surface. For the planes (111), (100) and (110), the oxidation peaks are located at 0.610 V *vs.* RHE, 0.825 V *vs.* RHE and 0.915 V *vs.* RHE, respectively. Bi_{upd} appears as a tool to highlight the presence of (111) facets, especially when

the surface exhibits a combination of several planes. It has been proposed that one atom of bismuth covers three atoms of platinum [391]:

$$Pt_3(111)–Bi + 2H_2O = Pt_3(111)–Bi(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \quad \textbf{(4)}$$

In the case of stepped surfaces, the redox peak associated with the adsorption of bismuth on (111) terraces sites gives a charge which is proportional to the number of (111) terrace sites, without interference from adsorbed bismuth on another site [391]. The adsorption of bismuth suppresses the H_{upd} region, which means that H adsorption sites on platinum are fully blocked.

To characterize the (111) sites belonging to terrace domains, the charge density values of each surface are obtained by integrating the voltammetric peaks. Figure III.12 shows the plots of the charge underneath the bismuth redox peak (q_{Bi}) *versus* the calculated terrace charge [391]. The calculation of the terrace charge depends on how bismuth is adsorbed on the step and terrace sites. Bismuth is preferentially adsorbed on step sites, the adsorption takes place on the terraces when all the step sites have been covered [416]. A linear equation is obtained and can be used to calibrate the (111) terraces sites:

$$q_{Bi} = (0.64 \pm 0.02)qt(111) \quad \textbf{(5)}$$

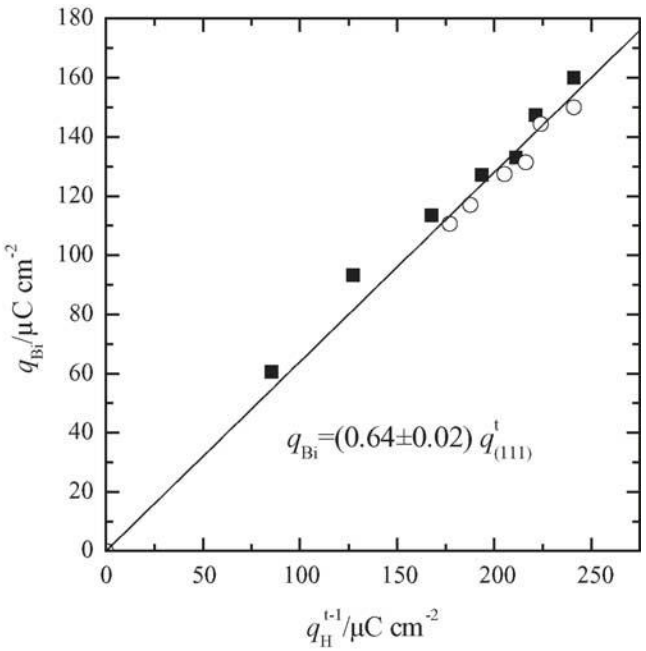


Figure III.12: Charge density values of the bismuth redox peak vs. the charge associated with the (111) sites on the terraces, assuming that one electron is exchanged per site

(▪: Pt(n,n,n−2), ◦: Pt(n+1,n−1,n−1) electrodes). Reprinted from reference [391]. Copyright (2005) with permission from Elsevier.

III.3.2.3. Ge on Pt: a probe for (100) planes

The *spontaneous deposition* of germanium (Ge_{upd}) acts as a complementary tool to Bi_{upd} to characterize platinum surfaces. It has been proposed that one atom of germanium covers four atoms of platinum and the equation of the oxidation of adsorbed germanium on platinum can be written as follows:

$$Pt_4(100)–Ge + H_2O = Pt_4(100)–GeO + 2H^+ + 2e^- \quad \textbf{(6)}$$

As for Bi_{upd}, the oxidation of a spontaneously deposited layer of germanium on platinum surface will give information about crystallographic orientations of the surface [390]. The H_{upd} is completely inhibited when a full layer of germanium is deposited (figure III.13). Conversely, the H_{upd} is partially inhibited when the surface is not fully covered by germanium. The sharp reversible peaks at 0.540 V *vs.* RHE are associated with germanium ad-atoms on the (100) plane. During continuous cycling between 0.060 V and 0.600 V *vs.* RHE, the voltammetric profile remains stable, meaning that the germanium species are still adsorbed on the surface. Moreover, the pH value of the electrolyte does not affect the peaks, suggesting that a germanium oxide is formed.

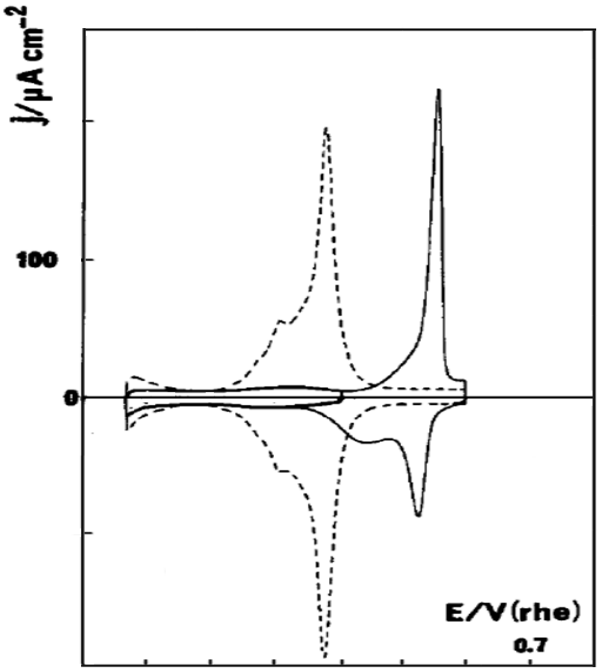


Figure III.13: Voltammograms of a Pt(100) surface fully covered with Ge (continuous line) and Pt(100) blank. Reprinted from. Reference [390]. Copyrights (1992) with permission from Elsevier.

The (110) plane does not show a reversible oxidation/reduction process but a quick desorption is observed. For (111) planes, the oxidation peak is centered at 0.730 V *vs.* RHE. However, the oxidation makes a partial dissolution of the germanium layer.

Germanium appears to be sensitive to (100) planes. Conversely to bismuth, germanium is not irreversibly adsorbed on Pt and it is possible to recover the hydrogen region following the experiment.

As for the study related to (111) terraces toward bismuth adsorption, adsorbed germanium can be used to characterize (100) terraces sites of stepped platinum surfaces [391, 392].

A linear equation can also be obtained to calibrate terrace sites, as for bismuth on (111) terraces:

$$q_{Ge} = (0.56 \pm 0.03)qt(100) \qquad \textbf{(7)}$$

III.3.2.4. Cu on Pt: a tool to characterize bimetallic surfaces

As it was reported in this mini review, Cu_{upd} is so far, one of the most studied system on low-index single-crystals as well as on stepped surfaces [417]. As for gold surfaces, Cu_{upd} on platinum is strongly dependent of the anions present in the electrolyte [370, 418]. However,

there are only few investigations about its application as a tool for surface characterization. Cu_{upd} is a suitable technique to calculate electrochemical active surface area (EASA) of Pt and alloys containing Pt. Indeed, Cu_{upd} has been proposed to characterize the bimetallic Pt-Ru surfaces. The integration of the copper stripping peak area permits to estimate EASA. It has been shown that Cu_{upd} is an accurate to probe EASA of each platinum and ruthenium in Pt–Ru electrodes. The coverage of ruthenium can also be determined by this method. Cu_{upd} has been reported also for the calculation of EASA of Pt–Pd alloys [419]. Indeed, copper is a suitable ad-atom to deposit because its adsorption occurs at a potential region where no other Faradaic reaction takes place on both platinum and palladium.

III.3.2.5. Probing the surface of Pt nanoparticles

Bi_{upd} and Ge_{upd} were also investigated on platinum nanoparticles to probe their surface [391, 420-422]. In the case of nanoparticles containing (111) and (100) planes, the fraction of each domain is obtained by the ratio of the Faradaic charge of germanium ($Q_{f,Ge}$) or bismuth ($Q_{f,Bi}$) with the charge associated with the hydrogen desorption process ($Q_{f,H}$). The characterization of PtNPs prepared in different conditions has been reported [423]. The use of Ge_{upd} and Bi_{upd} permitted to determine the percentage of (100) and (111) facets, respectively. The fraction of (110) sites has been estimated. Indeed, the peak of H_{upd} associated with (110) facets decreases, while the difference from 100 % of the sum of (111) and (100) facets decreases.

III.3.3. Case of Pd

III.3.3.1. Cu on Pd

There is only few studies about *upd* of metals on palladium surfaces [366, 386]. This is due to the difficulty for metal monolayers to be adsorbed on the double-layer region, which is narrow [424]. Palladium has also the ability to absorb hydrogen in its bulk, this process may mask the *upd* one. It should be noted that there are no study about *upd* of metals to characterize palladium surfaces. Cu grows epitaxially with the Pd substrate.

Cu_{upd} has been studied on polycrystalline and single-crystalline palladium electrodes [425]. This study has showed that, under adequate conditions, Cu adsorption can be restricted to a potential range where no other Faradaic reaction takes place. Cu_{upd} on palladium surfaces occurs at potential lower than the onset one of oxides formation, and hydrogen absorption is inhibited by changing the pH of the electrolyte. Figure III.14 shows the cyclic voltammograms of *upd*/stripping on palladium (100) and (111) single crystal and

polycrystalline palladium. It is clearly seen that single crystal electrode present less complex voltammograms than polycrystalline palladium. On Pd(111), the *upd* and desorption processes give a single sharp peak (A_3/D_3) preceded by a small shoulder. On Pd(100), two peaks are observed (A_2/D_2 and A_6/D_6) and a small shoulder noted A_1/D_1. The complexity of the voltammogram obtained on polycrystalline palladium is due to the variety of crystal planes.

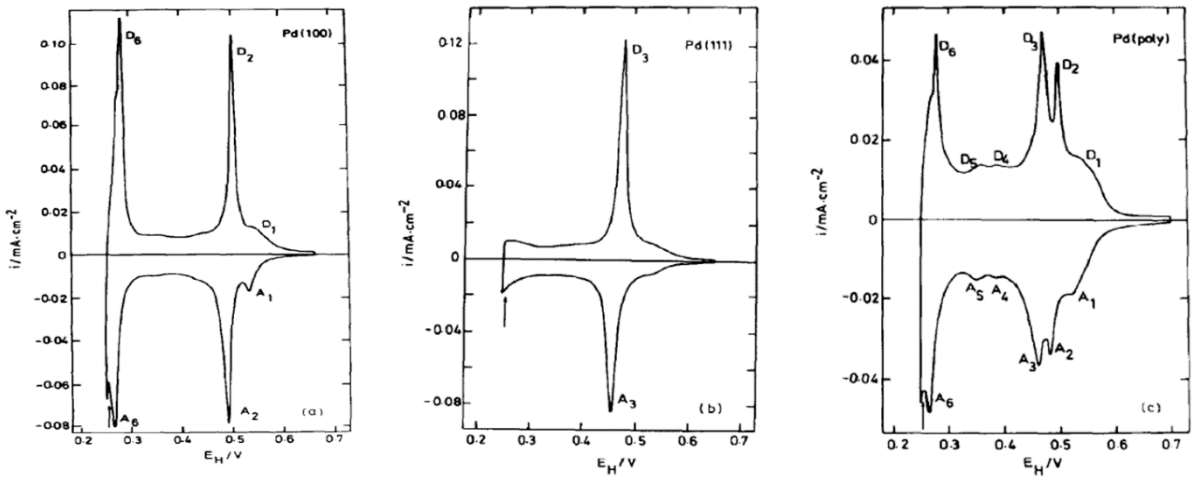


Figure III.14: Cyclic voltammograms of Pd single-crystal electrodes in 0.5 mol L^{-1} $NaClO_4$ + 0.01 mol L^{-1} $HClO_4$ + 1 mmol L^{-1} Cu^{2+}, at 10 mV s^{-1}: **a)** Pd(100), **b)** Pd(111), **c)** polycrystalline Pd. Reprinted from reference [425]. Copyright (1988) with permission from Elsevier.

III.4. Conclusion

Investigations on *upd* of transition metals at noble metal surfaces are increasing these last two decades. It appears to be a powerful electrochemical tool to probe and characterize the working electrode surface. Indeed, *upd* techniques have been reported to calculate Electrochemical Active Surface Area (EASA) especially in the case of bimetallic surface, and to probe the crystallographic orientations among the surface of single-crystals and nanoparticles. Pb_{upd} is mostly used to characterize the orientation of gold nanoparticles and surfaces. In the case of platinum surfaces, the probe of crystallographic orientation is made with bismuth and germanium adsorption. Cu_{upd} is one of the most studied *upd* systems, which appear to be useful for characterizing the surface of bimetallic materials.

IV. ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF CARBON MONOXIDE ON UNSUPPORTED GOLD NANOPARTICLES IN ALKALINE MEDIUM

IV.1. Introduction

Bulk gold is considered as the most noble metal, by its stability and low reactivity [20]. However, gold at the nanoscale exhibits outstanding properties. Indeed, it was shown that gold nanoparticles (AuNPs) are active towards carbon monoxide oxidation and many other reactions [426]. Carbon monoxide (CO) oxidation on gold surface was studied both in gas phase and electrochemically [219, 221, 222, 224, 225, 427, 428]. Particularly, the studies of CO electrochemical oxidation reaction was reported on different low-index single-crystals surfaces on supported nanoparticles in alkaline and acid media [220-222, 224, 227, 228, 429]. This reaction strongly depends on the electrolyte pH and the structure of the surface [224]. Contrary to platinum or palladium, gold adsorbs weakly the molecule of CO [223]. The studies concerning the oxidation of CO on gold AuNPs reported mostly the effect of the presence of a metallic oxide support as TiO_2, Fe_2O_3 or Co_3O_4 [225-227]. Moreover, gold nanoparticles are considered inactive in gas phase towards this reaction when they are unsupported and when the size is higher than 10 nm [225]. Studies in gas phase demonstrated the interaction between hydroxyl species and carbon monoxide towards water gas shift reaction [430]. Only two works concern the behavior of unsupported AuNPs towards CO electrochemical oxidation, particularly the effect of the particle coverage of an ITO electrode and the size of the NPs [229, 431]. Gold-based materials like Au−Ag, Pd−Au or core-shells were also reported for CO oxidation, providing a synergetic effect. [432-434].

CO promotes the adsorption of hydroxide ions (HO^-) on gold surface [222, 224, 245]. It was shown that CO is irreversibly adsorbed of (111) plane [228]. At higher potentials, CO molecules react with co-adsorbed HO^- species to form carbohydroxyl species. In presence of CO, weakly adsorbed CO causes a shift towards lower potentials of the onset potential of HO^- adsorption. This effect leads to a higher activity towards CO oxidation. Moreover, adsorbed CO on gold catalyst has been reported to have a beneficial effect on oxidation reaction of alcohols, contrary to metals like palladium or platinum which are poisoned [244, 435].

In this work, the electrochemical interaction between unsupported gold nanoparticles synthesized by citrate reduction method and CO was investigated in alkaline medium by rotating disk electrode method. Contrary to the previous work based on unsupported gold nanoparticles studied towards CO oxidation, the present work concerns unsupported gold nanoparticles deposited on a glassy carbon support of a rotating electrode. Moreover, this reaction was not reported intensively on gold nanoparticles electrodes. Particularly, the effect

of the upper potential limit through the formation of the gold oxides was investigated. The surface structure was evaluated by cyclic voltammetry and underpotential deposition of lead.

IV.2. Results and discussion

IV.2.1. Physical characterizations

IV.2.1.1. Transmission electron microscopy

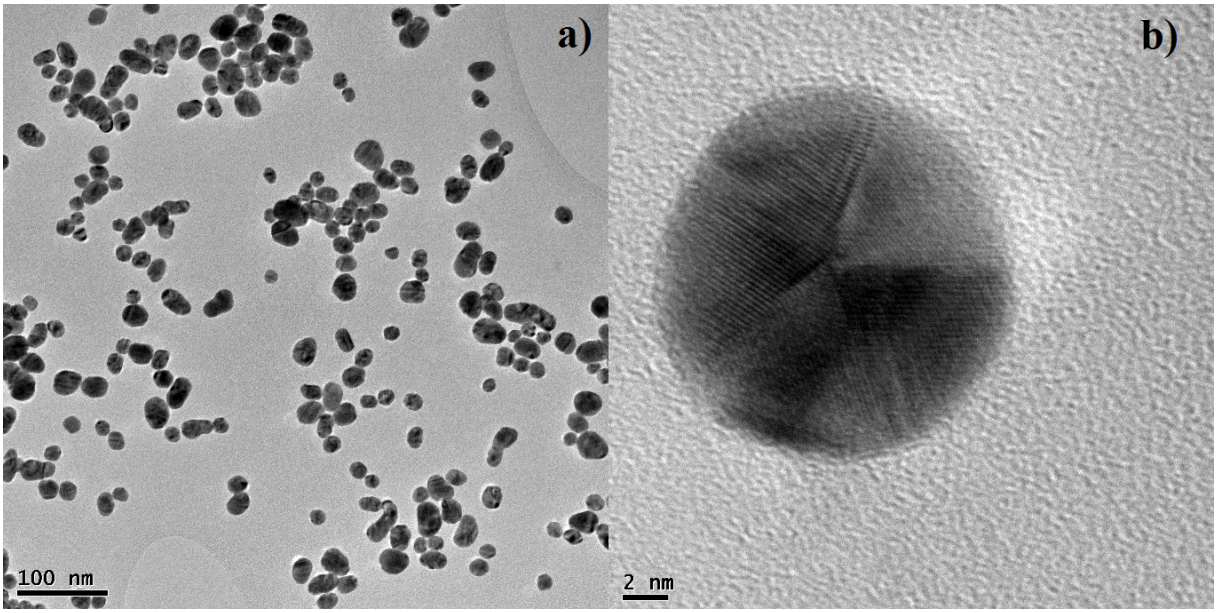


Figure IV.1: a) TEM image of the gold nanoparticles, **b)** HR–TEM of an isolated nanoparticle.

Figure IV.1 a) and b) shows the TEM pictures of the gold nanoparticles. These nanoparticles are quasi-spherical and display twinned structures as is shown in figure IV.1 b).

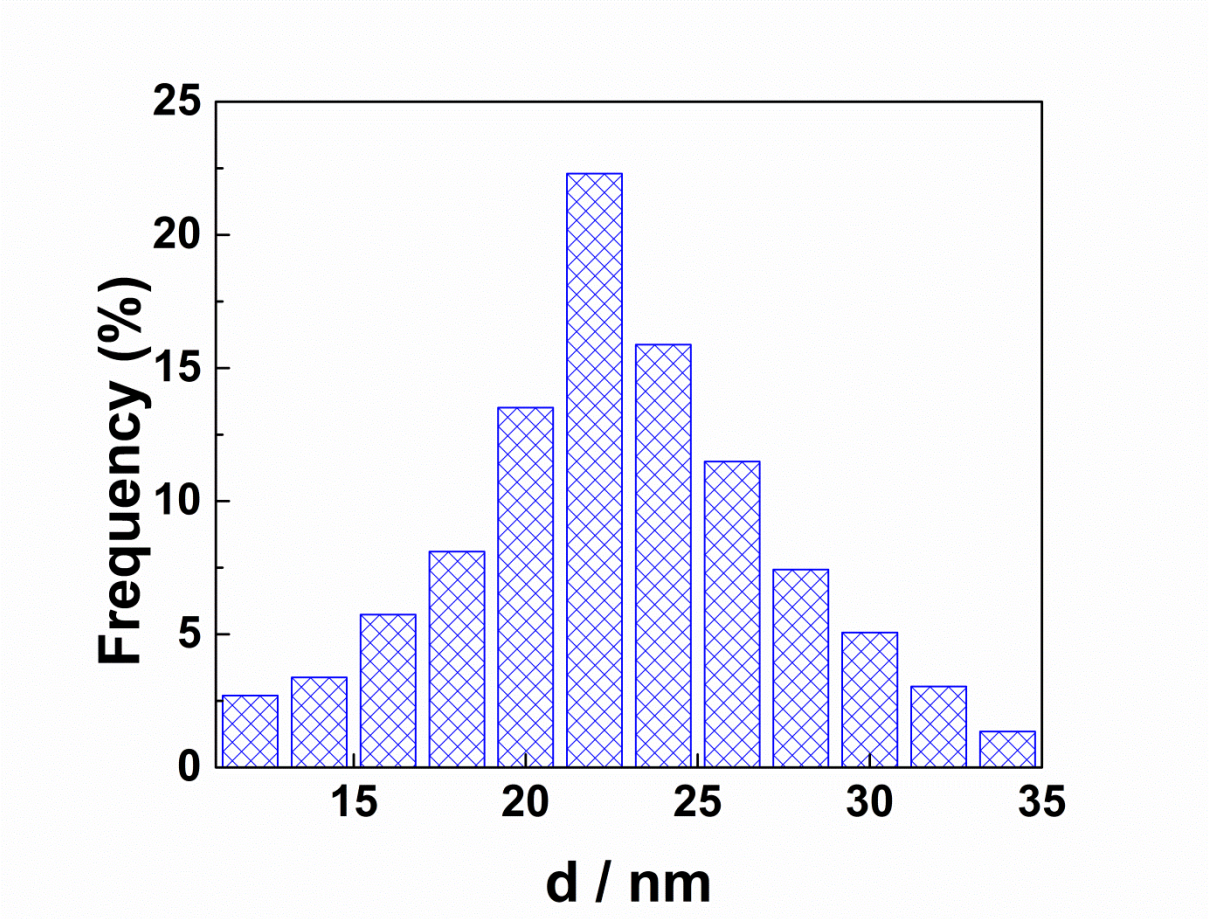


Figure IV.2: Distribution of the nanoparticles diameters (for about 300 nanoparticles).

Figure IV.2 shows the size distribution of the nanoparticles. The distribution is quiet heterogenous but sizes do not exceed 40 nm. The mean size for about 300 nanoparticles is 23.04 ± 3.37 nm. First papers about this preparation method report sizes distributions obtained for about 1000 nanoparticles from 14.50 ± 1.30 nm to 24.00 ± 2.90 nm according to the reaction parameters [352]. These values are close to the mean size obtained in this work.

IV.2.1.2. UV–visible measurement

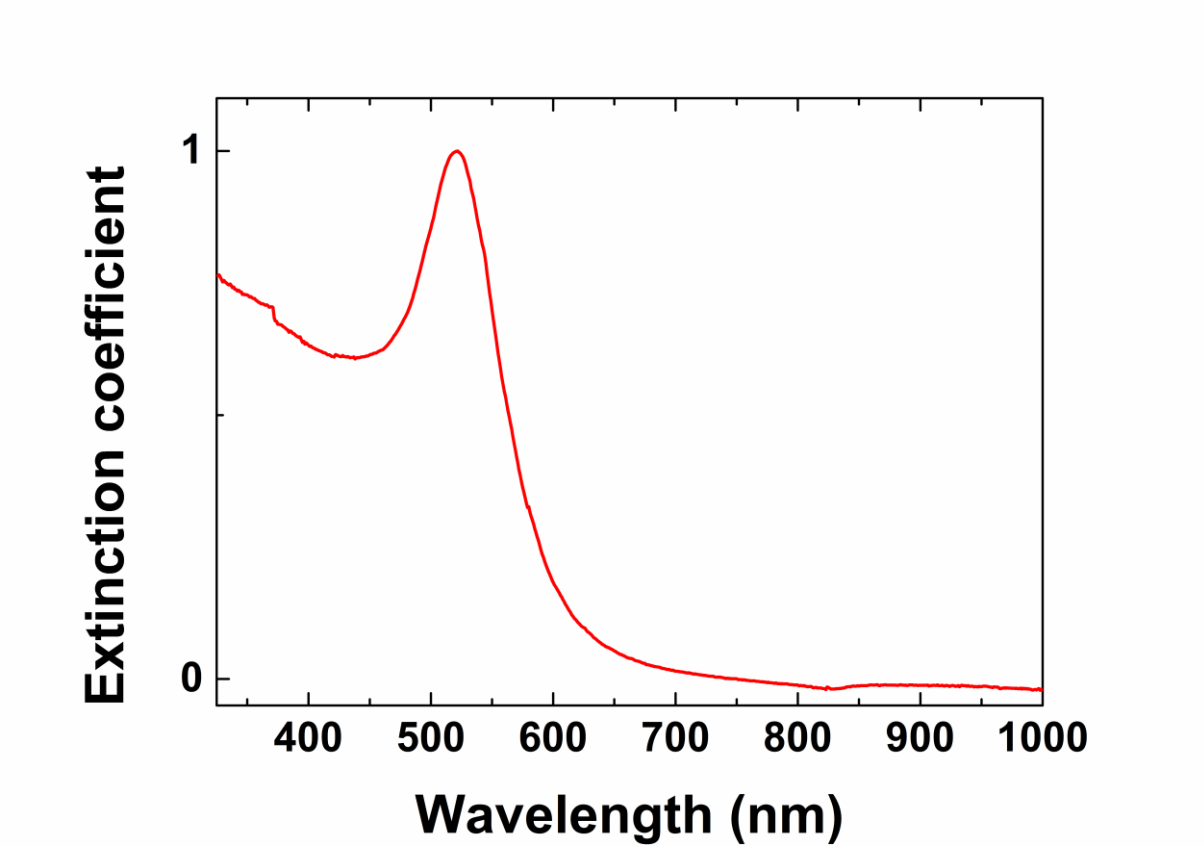


Figure IV.3: UV−visible spectrum of the colloidal solution containing gold nanoparticles.

Figure IV.3 shows the UV−visible spectrum of the colloidal solution containing AuNPs. The spectra displays a single plasmon peak centered at 520 nm. When the size of nanoparticles increases, the peak associated to surface plasmon resonance (SPR) is shifted towards higher wavelengths (red shift) [436]. This single peak shape is typically observed for spherical gold nanoparticles [341, 437]. The position of the peak corresponds to a nanoparticles size of about 20 nm, which is confirmed by electron microscopy [438]. The width of the peak indicates the dispersion of the nanoparticles in the colloidal solution. Narrower the width of the SPR peak is, narrower is the size distribution [439].

IV.2.1.3. X–ray diffraction

Figure IV.4 shows the diffractrogram of the AuNPs. AuNPs are crystallized as face-centered cubic (fcc) gold (JCPDS, file number 04–0784). The ratio of the intensity between (200) and (111) peaks is 0.20. By comparison, the value for bulk polycrystalline gold is 0.53 [440]. This lower value suggests that the (111) plane was the predominant orientation of these prepared AuNPs with Turkevich method. The ratio between the intensities of (220) and (111) planes is

0.08, which is much lower than the value of 0.32 obtained on polycrystalline gold [441]. These values suggest AuNPs are enclosed mostly by (111) with the low presence of (100) and (110) planes.

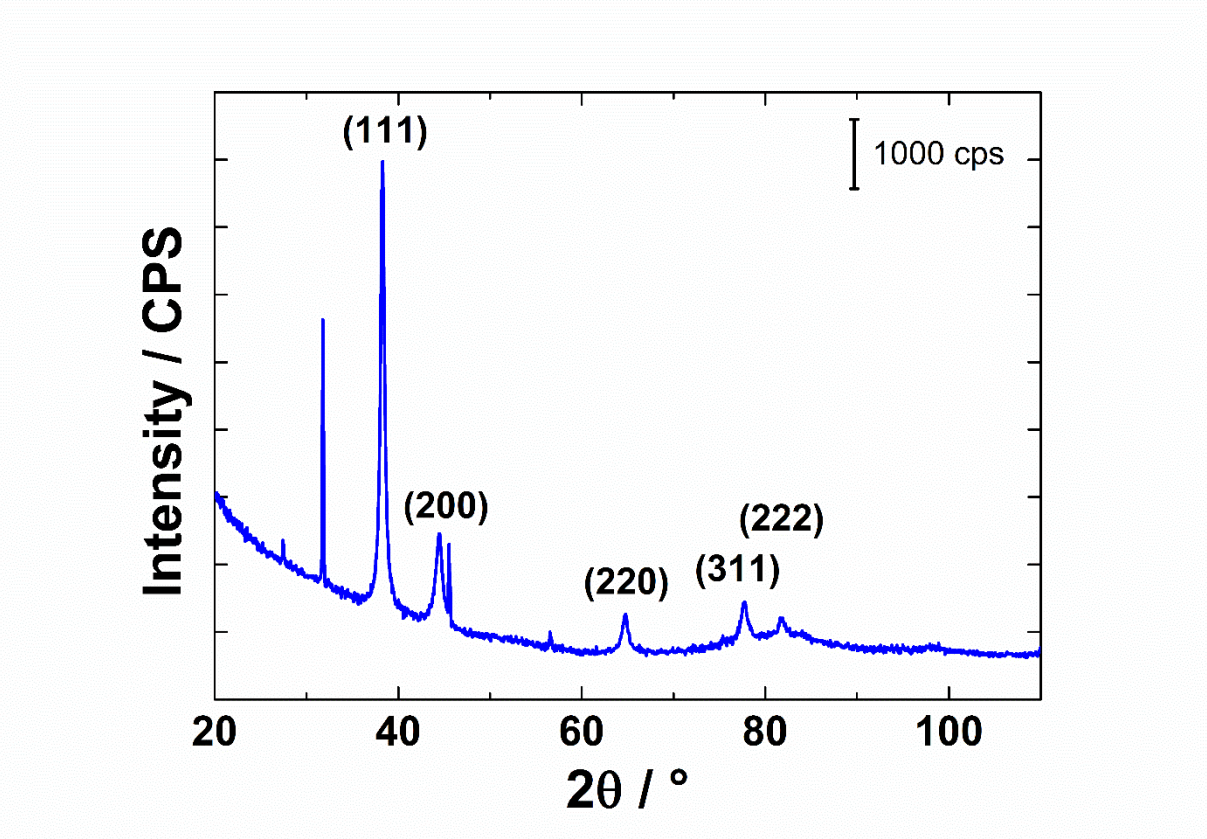


Figure IV.4: Diffractogram of AuNPs.

IV.2.2. Electrochemical characterizations

IV.2.2.1. Effect of the upper potential limit

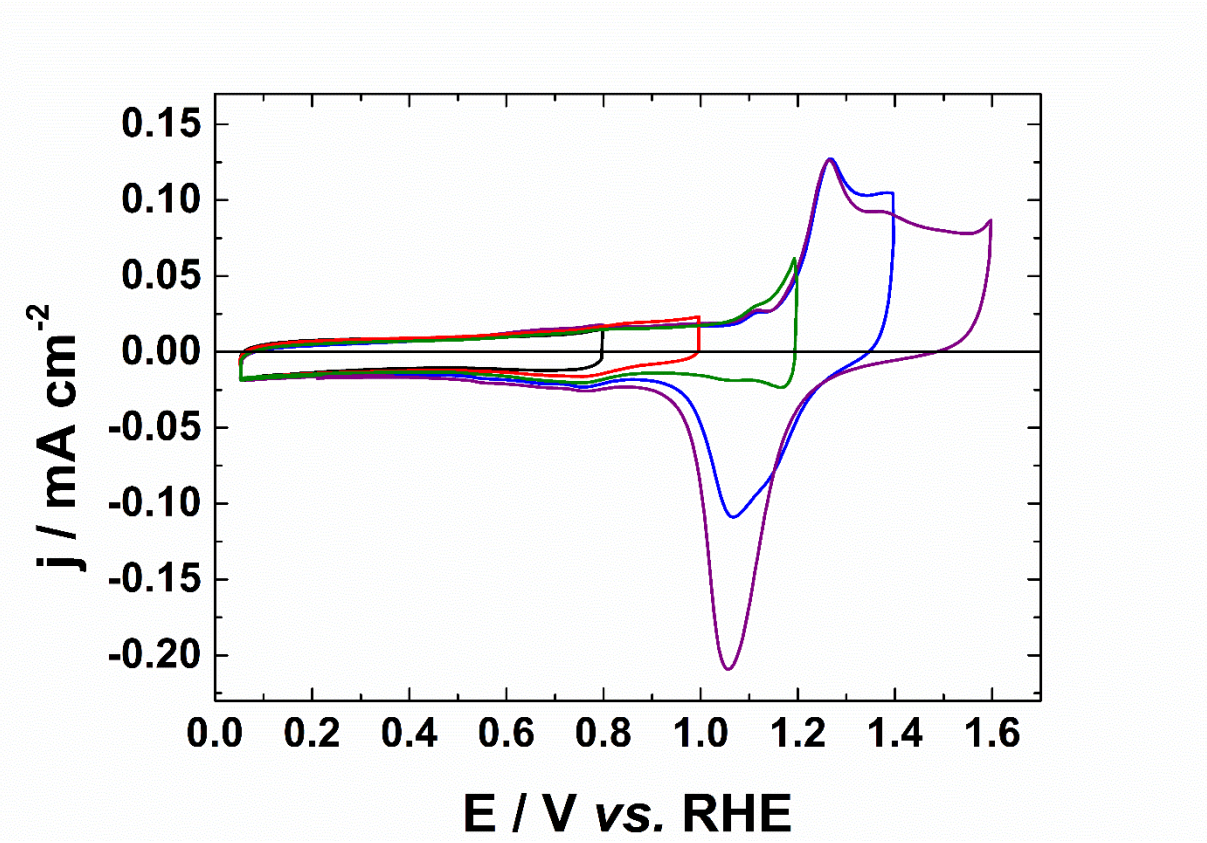


Figure IV.5: Cyclic voltammograms of AuNPs in 0.1 mol L^{-1} NaOH recorded at 50 mV s^{-1} at a temperature of 20°C, for different upper potential limits (0.8 V, 1.0 V, 1.2 V, 1.4 V and 1.6 V *vs.* RHE).

Figure IV.5 presents the CVs of AuNPs in alkaline medium recorded at 50 mV s^{-1}. The CVs were performed at different upper potential limits (E_{sup} = 0.8 V, 1.0 V, 1.2 V, 1.4 V and 1.6 V *vs.* RHE). The CV recorded with E_{sup} = 1.6 V *vs.* RHE shows the fingerprint of gold with the double-layer region from 0.05 V to 0.9 V *vs.* RHE, the oxidation surface from 1.1 V *vs.* RHE and its reduction at a single peak at 1.05 V *vs.* RHE. When the upper potential limit increases, the change corresponding to the formation of the oxide increases. This is followed by the increase of the oxide reduction peak. Until 0.8 V *vs.* RHE, the surface is not oxidized and no reconstruction occurs [39, 442]. The adsorption of hydroxide species occurs from 0.3 V to 1.1 V *vs.* RHE and is involved in a partial electron transfer [195]. The oxide formation/reduction is a complex and irreversible process. The origin of this irreversibility is attributed to the nature of the oxide film. Indeed, during the oxide growth process it is

assumed that dipolar species as $Au^{\delta+}$–$HO^{\delta-}$ are formed which repel each other, creating a place-exchange reaction [443]. The repulsion raises the energy required to create new dipoles. Hence, there is an increase in potential which increases the coverage. This effect explains the fact that the oxide region is a wide plate rather than a sharp peak. However, since the different crystallographic planes have different surface energies, the oxide region strongly depends of it, as the fingerprint of each single-crystal is different [39, 442]. No electrostatic repulsion occurs during the negative potential sweep, a single sharp reduction peak is observed. The fingerprint of the oxide region is similar to polycrystalline gold. The oxidation peak at 1.25 V *vs.* RHE is observed on (111) facets and the small peak at around 1.40 V *vs.* RHE is attributed to (100) facets [57].

IV.2.2.2. Underpotential deposition (upd) of lead

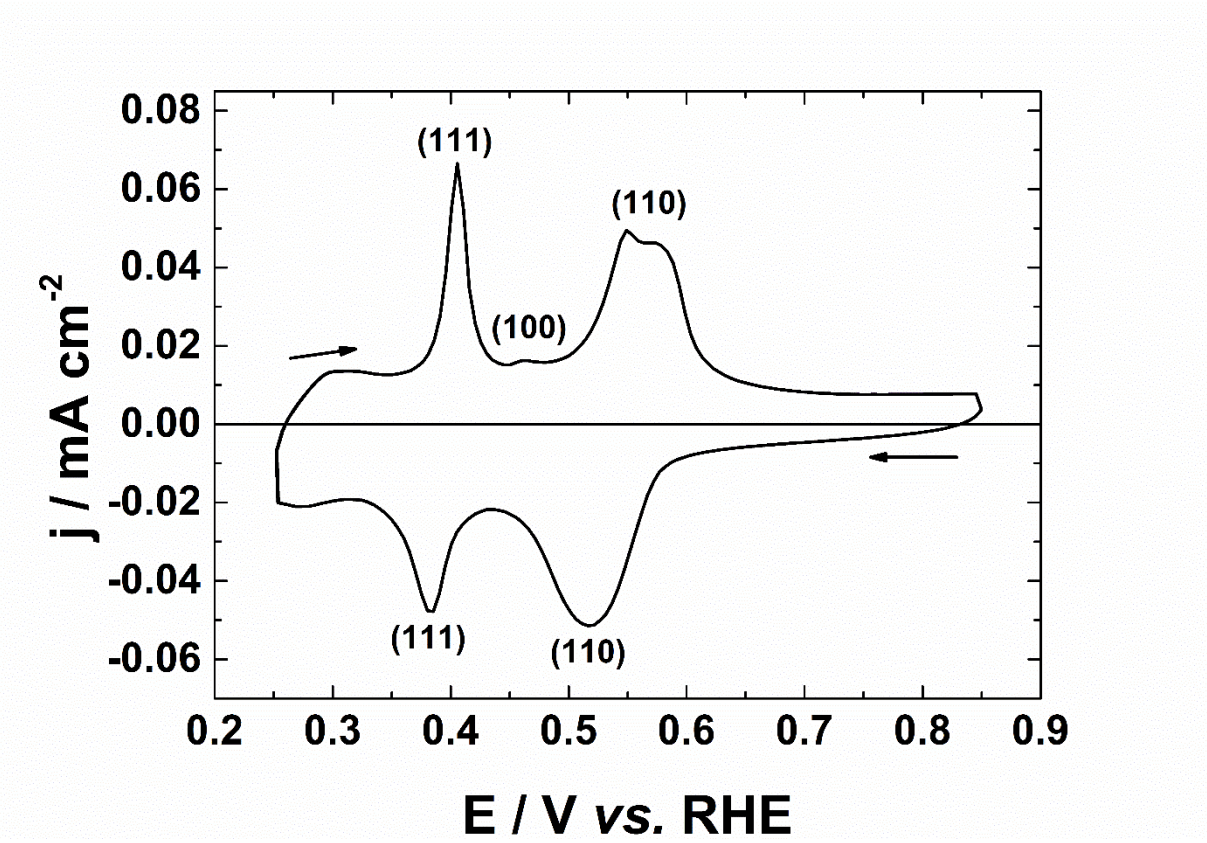


Figure IV.6: Voltammetric *upd* profile of AuNPs in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 1 mmol L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ recorded at 20 mV s^{-1} at a temperature of 20°C.

Noble metal surfaces can be characterized by electrochemical methods such as underpotential deposition (*upd*) of monolayer of foreign metals [444]. *Upd* of lead on gold surfaces is a very sensitive electrochemical method to identify and quantify crystallographic orientations, particularly the low index of Miller [48, 69, 70, 85, 169, 445]. Figure IV.6 exhibits the CV of

AuNPs in 0.1 mol L^{-1} NaOH in presence of 1 mmol L^{-1} $Pb(NO_3)_2$, at a scan rate of 20 mV s^{-1}. During the negative potential sweep from 0.85 to 0.25 V *vs.* RHE, a monolayer of lead is deposited at different electrode potentials, on different crystallographic orientations of the surface. During the positive potential sweep, lead desorption from the electrode surface occurs reversibly. The CV obtained is similar to the CVs showed in the literature for *upd* of lead on spherical gold nanoparticles [169, 253, 408]. During the deposition step, a wide peak centered at 0.52 V *vs.* RHE corresponds to (110) facets and defect sites [162]. A second peak appears at 0.37 V *vs.* RHE, and assigned to (111) facets. Desorption of lead occurs at 0.41 V *vs.* RHE from (111) facets, at 0.46 V *vs.* RHE from (100) facets and at 0.55 V vs. RHE from (110) facets. The desorption peak associated to (110) facets is split, suggesting the presence of different size domains. It is important to mention that (110) facet is itself a stepped surface represented as 2(111)–(111) in TKL (terrace kink ledge) notation [40]. As XRD results demonstrated AuNPs contain mostly (111) planes, the presence of deposition/desorption peaks from (110) can be attributed to the reconstruction of (111) planes. Moreover, weak dissolution peaks under 0.4 V *vs.* RHE assigned to steps or kinks can be distinguished [162].

IV.2.2.3. Underpotential deposition of lead: effect of a thick oxide growth

In order to study the contribution of crystallographic orientation at each oxide formation peaks, *upd* of lead was carried out after growing oxides at different potentials (1.1 V, 1.2 V, 1.3 V, 1.4 V, 1.5 V and 1.6 V *vs.* RHE). Deposition of lead is supposed to not occur on oxide species. The behavior of thick oxide film on gold in alkaline medium is much more complex than in acid medium, which has been largely studied [446-450]. Figure VI.7 shows the linear polarization recorded prior to oxide growth (polarization at E_{growth} during 7200 s). The charge associated to the oxide formation during the growth process were calculated by integrating the chronoamperometric curves (no shown here). The values shown in the table IV.1 indicate clearly that several monolayers of oxides are formed (1 ML = 482 µC cm^{-2}). However, the values do not increase when the upper potential limit increases. This can be explained by the quality of each deposition on the electrode.

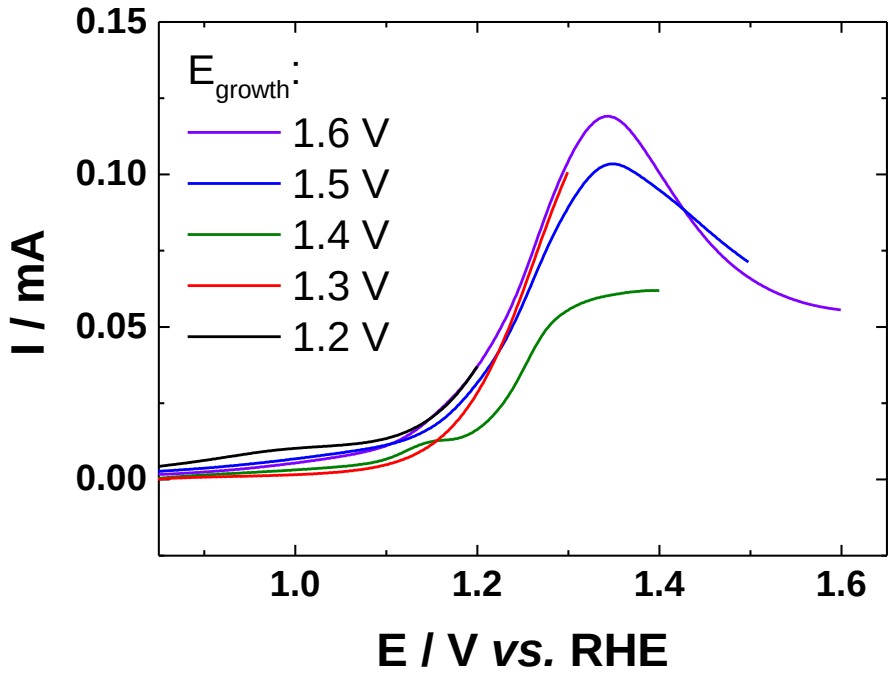


Figure IV.7: Linear polarization on AuNPs from 0.05 V *vs.* RHE to E_{growth} in 0.1 mol L^{-1} NaOH recorded at 50 mV s^{-1} at a temperature of 20°C.

Table IV.1: Values of charges involved during the process of oxide growth (7200 s) and the corresponding number of oxide monolayers formed.

E_{growth} / V *vs.* RHE	Charge / µC cm^{-2}	Number of monolayers
1.2	4033	8.4
1.3	3258	6.8
1.4	3450	7
1.5	3678	7.6
1.6	17462	36

Upd of lead was carried after this step, as shown in the figure IV.8. The oxide region of gold appears as a fingerprint of the crystallographic orientation, like the hydrogen region for platinum [39, 420, 423, 442, 451]. Single crystals cyclic voltammograms showed in the literature clearly demonstrate that the surface structure has a strong influence on this region [39, 442]. However, a given structure does not give a single peak.

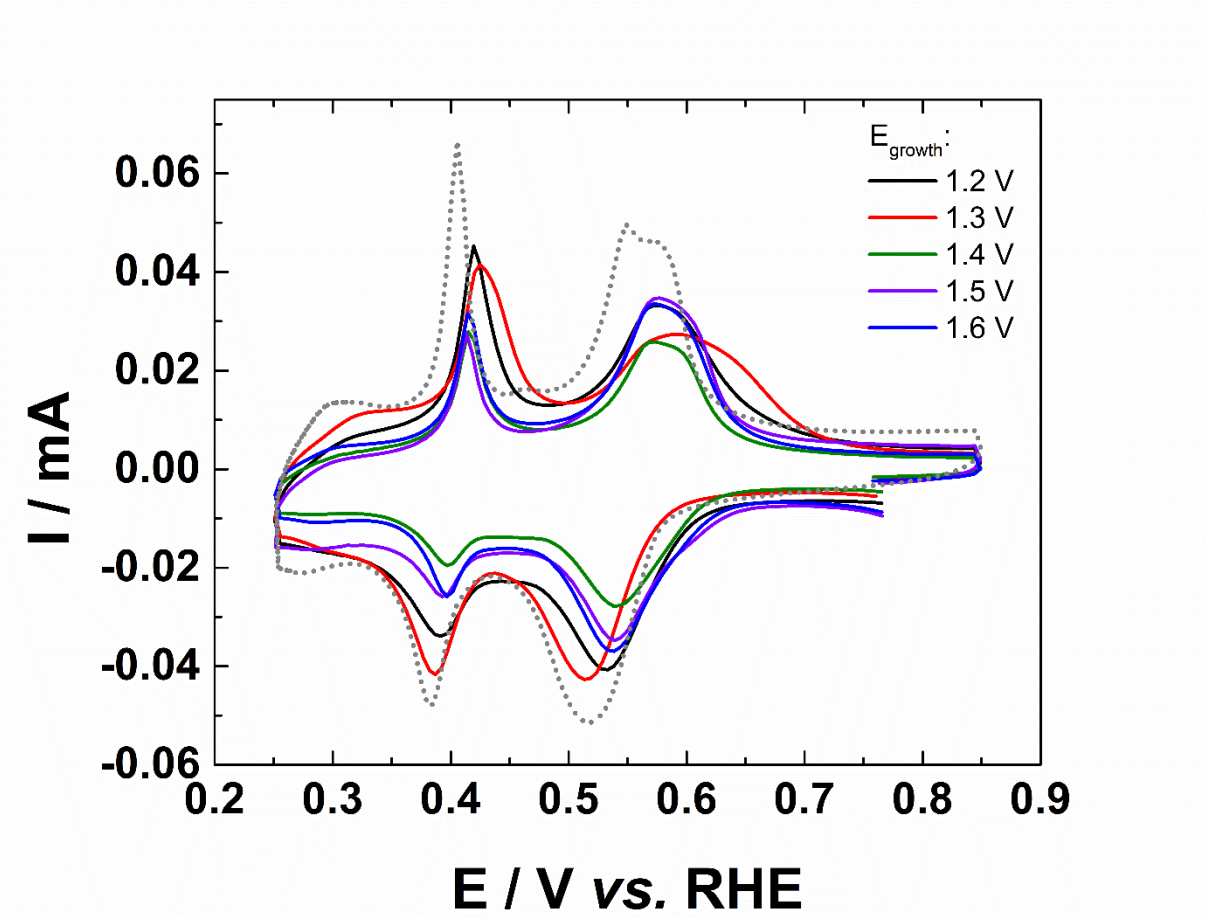


Figure VI.8: Voltammetric *upd* profiles of AuNPs in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 1 mmol L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ recorded at 20 mV s^{-1} at a temperature of 20°C after polarization at E_{growth}. Dashed line represents *upd* profile without the oxide growth step.

All the CVs show the same profile that the CV recorded without oxide growth (reproduced as dashed line), with a lower current intensity and shifted peaks. The effect of a thick grown oxide is not obvious. However, the peak associated to the desorption from the (100) facet, at around 0.45 V *vs.* RHE, is not observed. This indicates that (100) planes were probably covered by oxides. Moreover, the intensities of the peaks are not the same, indicating the process of oxide growth affected the *upd* of lead. During the desorption step, the peaks are shifted towards higher potential values, suggesting that the desorption requires more energy than without the growth of oxide layers. For E_{growth} of 1.4 V to 1.6 V *vs.* RHE, the deposition peak attributed to (111) facets has a lower intensity than the peak attributed to (110) facets. Moreover, the potential of their desorption peak is shifted 20 mV towards lower potentials by comparison to the peaks of electrodes polarized at 1.2 V and 1.3 V *vs.* RHE. This shift is caused by a different size of the (111) domains [169, 253, 452]. It can be assumed the oxidized surface have a different surface energy. Thus, it can explained the different

desorption potentials. The facets (111) are more covered by oxides at 1.4 V *vs.* RHE, contrary to (110) facets. The process of oxide growth might have also reconstructed the surface.

IV.2.3. Carbon monoxide oxidation

IV.2.3.1. Effect of the upper limit potential

Carbon monoxide oxidation was carried for different upper potential limits to determine the role of the oxides. The electrode was first cycled from 0.05 V *vs.* RHE to E_{sup} (E_{sup} = 0.8 V, 1.0 V, 1.2 V, 1.4 V and 1.6 V *vs.* RHE), figure IV.5 shows the CVs obtained. Then, CO was introduced in the electrolyte and the open-circuit potential was recorded (figure IV.9). Indeed, the open-circuit potential drastically decreased when CO is introduced and the steady state starts from 300 seconds. This change indicates CO has an interaction with the gold surface. It was shown that CO improves the adsorption of HO^- [244, 245]. Table IV.2 shows the values of open-circuit potentials recorded before and after 20 minutes of bubbling, according to the upper potential limit applied to cycle in supporting medium. Under N_2, the open-circuit potential is between 0.81 V and 0.88 V *vs.* RHE, while under CO, the open-circuit potential is between 0.17 V and 0.23 V *vs.* RHE. The upper limit of potential used during cyclic voltammetry has not great influence on these values.

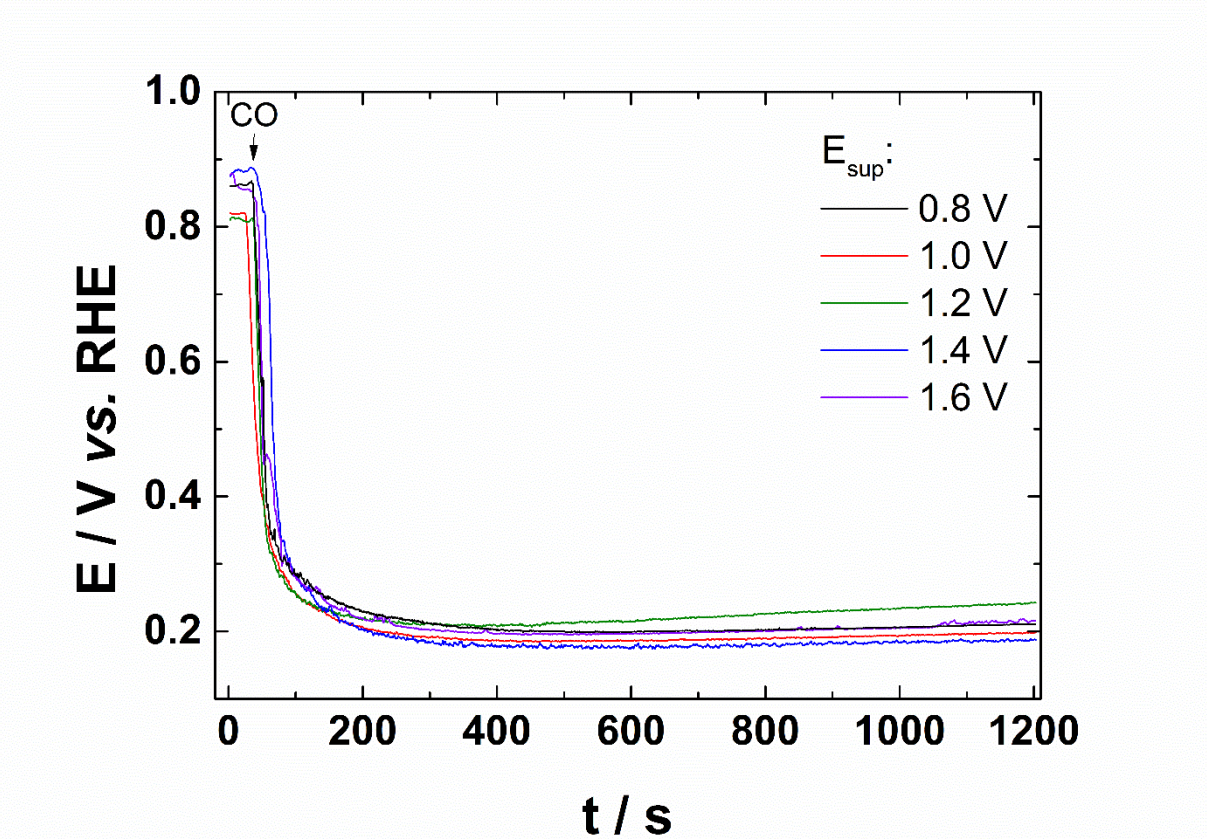


Figure IV.9: Potentiometric curves in 0.1 mol L^{-1} NaOH recorded before and after the introduction of CO in the cell, corresponding to the evolution of the open-circuit potential.

Table IV.1: Open-circuit potential values obtained in N_2 and after the introduction of CO, for different values of upper potential limits.

E_{sup} / V *vs.* RHE	OCP under N_2 / V *vs.* RHE	OCP under CO / V *vs.* RHE
0.8	0.86	0.22
1.0	0.82	0.21
1.2	0.81	0.23
1.4	0.88	0.20
1.6	0.86	0.17

Figure IV.10 shows the typical cyclic voltammogram for CO oxidation obtained on AuNPs at 50 mV s^{-1}, from 0.05 V to 1.6 V *vs.* RHE. The shape is described as "bell-like" curve. The onset potential is about 0.2 V *vs.* RHE. This value is observed on gold single crystal electrodes for the oxidation of carbon monoxide in alkaline medium. However, this value is much lower than the onset potential observed on gold spherical nanoparticles from 3 to 60 nm deposited on ITO electrode [431]. The onset potential depends on the crystallographic

orientation and adsorption of hydroxide species [245]. Indeed, calculations showed the stability of hydroxide species follows the order: (110) > (100) > (111) while onset potential is lower through the reverse order: (111) > (100) > (110) [202, 224]. These spherical nanoparticles are mainly enclosed by (111) facets, which display lower onset potential than (100) and (110) facets. A large diffusion plate is observed from 0.6 V to 1.3 V *vs.* RHE. The current density then decreases from 1.3 V *vs.* RHE. During the backward scan, a diffusion plate is also observed, starting at 1.25 V *vs.* RHE.

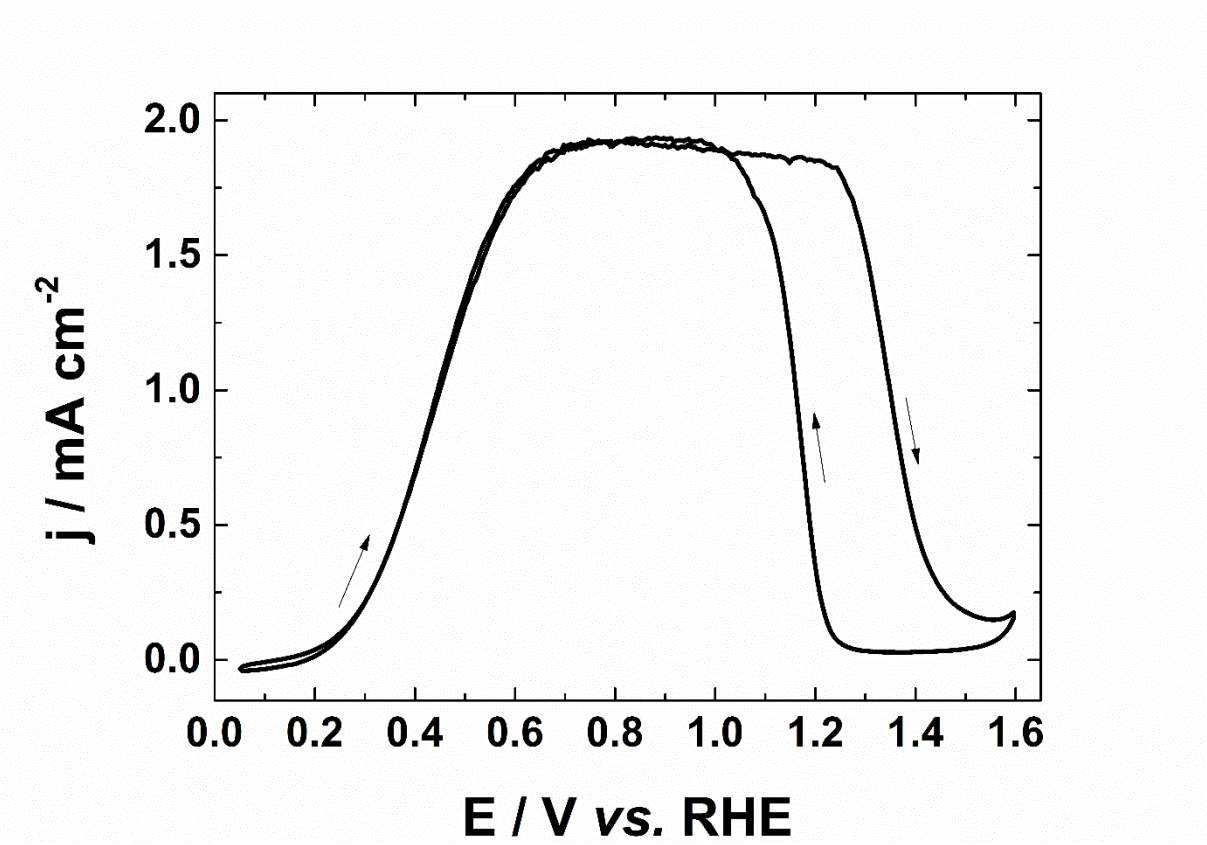


Figure IV.10: Cyclic voltammogram of AuNPs in CO-saturated 0.1 mol L^{-1} NaOH recorded at 50 mV s^{-1} at a temperature of 20°C and at 1600 rpm.

The mechanism of CO electrochemical oxidation is described as follow [224, 245]:

$$CO + * = CO_{ads}$$

$$CO_{ads} + HO^- + * = CO_{ads} + HO^-_{ads} \ (rds)$$

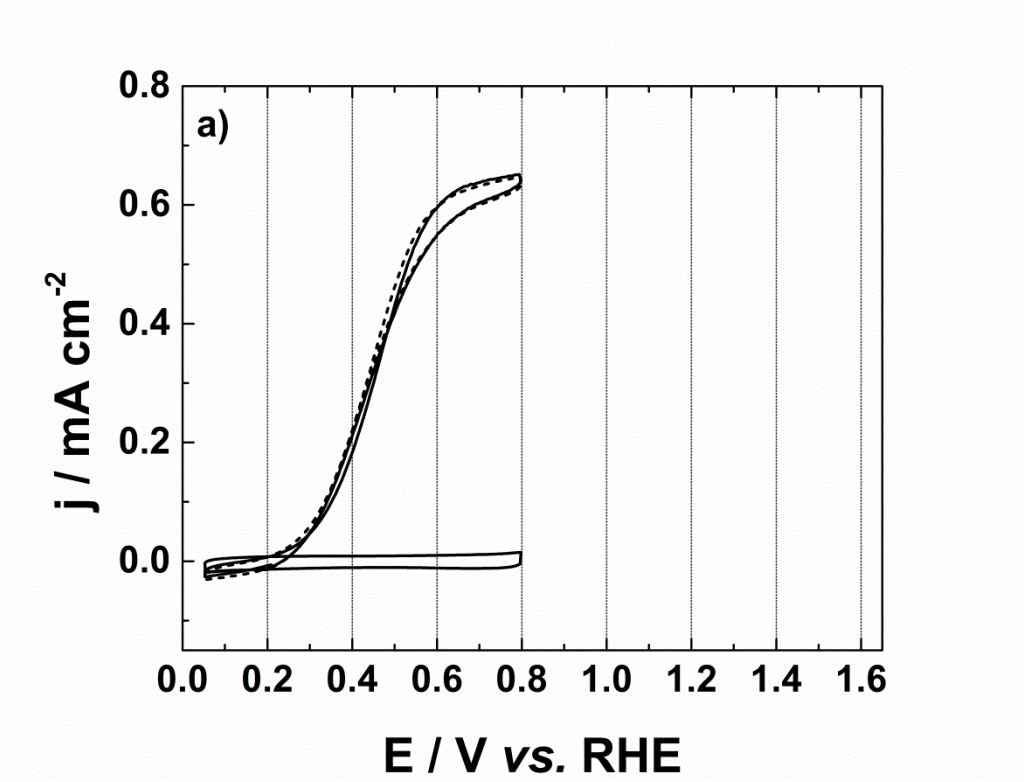
$$COOH_{ads} = COO^-_{ads} + H^+$$

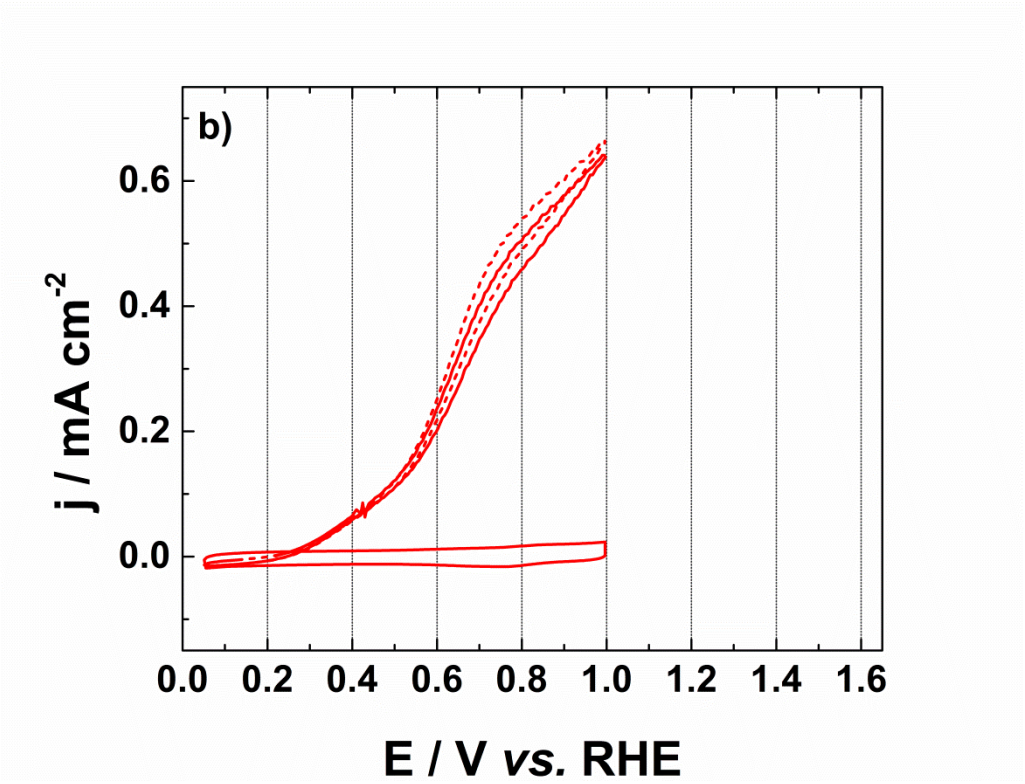
$$COO^-_{ads} \rightarrow CO_2 + * \ e^-$$

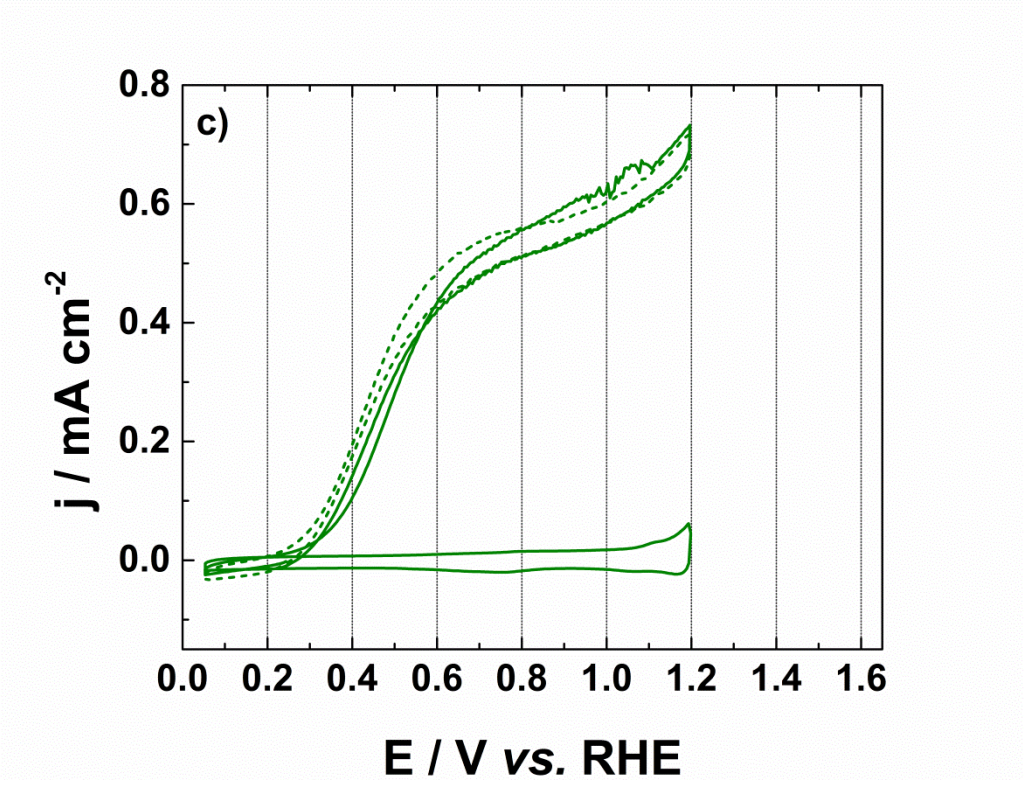
where * is an active site and rds the rate determining step. The formed carbon dioxide reacts quickly to form carbonate in alkaline medium.

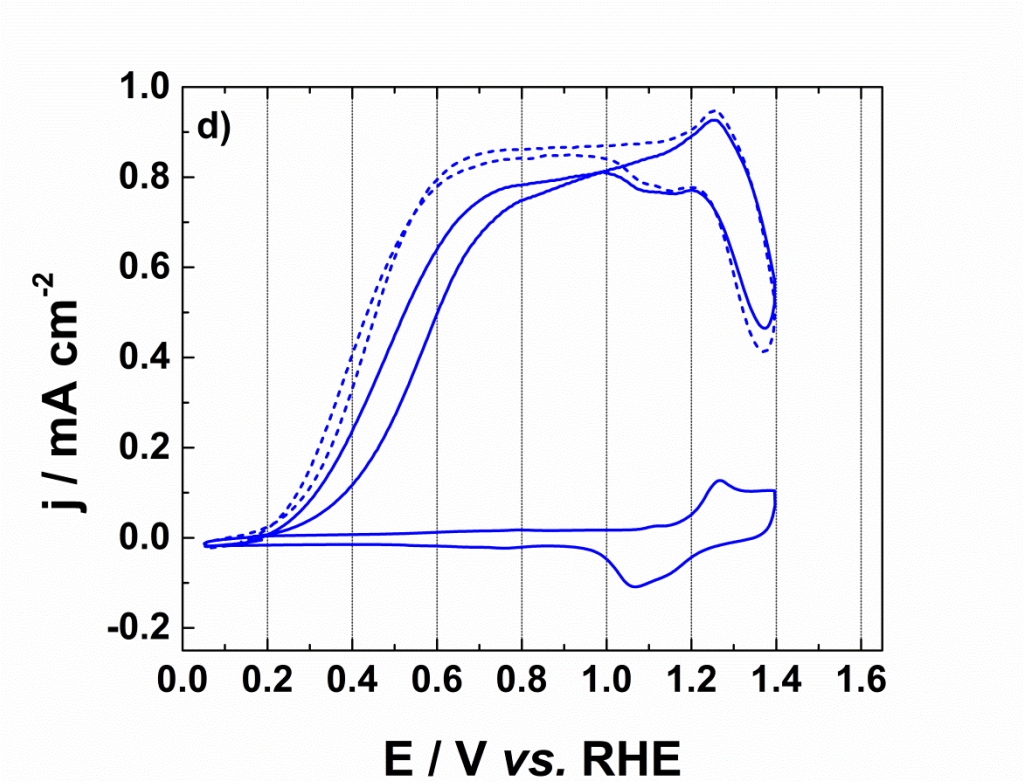
Moreover, DFT studies suggest that HO and CO enhance each other's adsorption when bonded to nearest-neighbor binding sites on gold surface in alkaline medium [224, 245].

Figure IV.11 shows the CVs (first and second cycle) of CO oxidation for different upper potentials limits (0.8 V, 1.0 V, 1.2 V, 1.4 V and 1.6 V *vs.* RHE). Before each experiment under CO, the electrode was cycled from 0.05 V *vs.* RHE to E_{sup}.




b)
0.6
0.4
0.2
0.0
j / mA cm-2
0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6
E / V vs. RHE


c)
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
j / mA cm-2
0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6
E / V vs. RHE



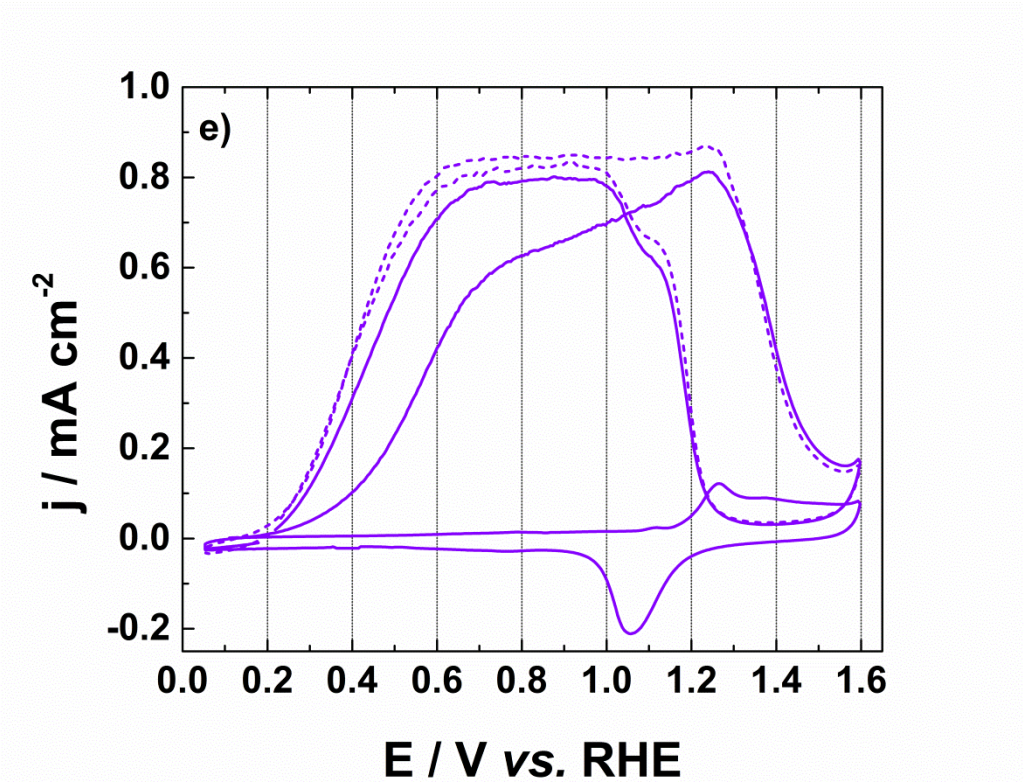


Figure IV.11: First cyclic voltammograms of AuNPs towards CO oxidation in 0.1 mol L^{-1} NaOH recorded at 50 mV s^{-1} at a temperature of 20°C and at 400 rpm according to the upper potential limit (E_{sup}): **a)** 0.8 V, **b)** 1.0 V, **c)** 1.2 V, **d)** 1.4 V, **e)** 1.6 V *vs.* RHE. Solid line is

corresponding to the first cycle and the dashed one to the second cycle. The cyclic voltammogram of AuNPs in N_2 from 0.05 V *vs.* RHE to E_{sup} is displayed.

Below the potentials of gold surface oxidation (below 1.0 V *vs.* RHE), CO is weakly adsorbed (fractional coverage $\theta_{CO} < 0.1$) [429]. Moreover, considering that hydroxide species improve CO oxidation by favoring its adsorption, it is known that the adsorption of hydroxide species occurs between 0.3 V and 1.1 V *vs.* RHE [195]. When the upper potential limit is 0.8 V *vs.* RHE (figure IV.11 a)), the first cycle is the same than the second cycle, indicating no change of the structure though cycling and that hydroxide species promotes CO oxidation. CO oxidation occurs even at low CO coverage. Moreover, the first cycle at E_{sup} = 0.8 V *vs.* RHE displays a lower onset potential than the other voltammograms. When E_{sup} = 1.0 V *vs.* RHE (figure IV.11 b)), the second cycle of oxidation is shifter towards lower potential, indicating the surface starts to undergo a reconstruction. At higher upper potentials limits, when the oxides starts to be formed, the changes between first and second cycle are more obvious. Indeed, more molecules of CO are adsorbed at potential higher than 1.0 V *vs.* RHE. Moreover, for $E_{sup} \geq 1.4$ V *vs.* RHE (figures IV.11 d) and e)), the second cycle is shifted more than 100 mV towards lower potential and displays a higher current density. More active sites are available for the reaction. The current decreased after the diffusion plate as the formation of oxides occurs. Moreover, the diffusion plate occurring at the backward scan has an onset potential coinciding with the reduction of oxides species. Thus, the hydroxide species are really crucial in the CO oxidation reaction. Moreover, the process of oxidation/reduction of gold oxides improves the reaction by creating more active sites. Table IV.2 shows the potential values at 0.4 mA cm^{-2} for each upper potential limits. The potential follows at bell-like curve with a maximum value of 0.7 V *vs.* RHE (E_{sup} = 1.0 V *vs.* RHE). The maximum value is reached when the upper limit potential applied corresponds to the onset potential of surface reconstruction.

Table IV.2: Potential values obtained at 0.4 mA cm^{-2} during CO oxidation, for different values of upper potential limits.

E_{sup} / V *vs.* RHE	**E@0.4 mA cm^{-2} / V *vs.* RHE**
0.8	0.5
1.0	**0.7**
1.2	0.5
1.4	0.4
1.6	0.4

IV.2.3.2. Calculations on CO oxidation curves at different rotation speeds

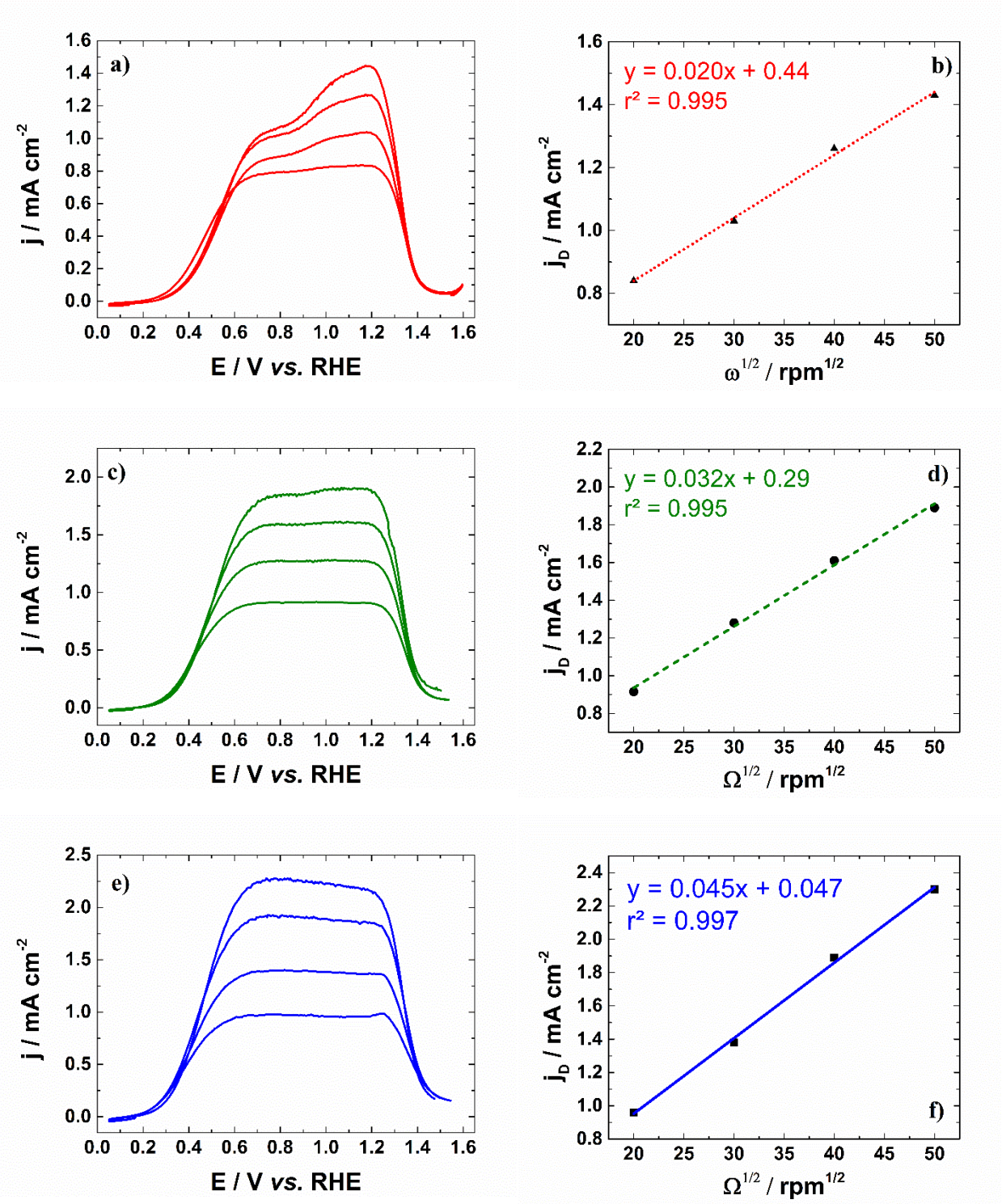


Figure IV.12: Cyclic voltammetry (forward scan) on AuNPs in CO-saturated 0.1 mol L^{-1} NaOH recorded at: **a)** 10 mV s^{-1}, **c)** 20 mV s^{-1} and **e)** 50 mV s^{-1}, at a temperature of 20°C and at different electrode rotation speeds (400, 900, 1600 and 2500 rpm); **b), d), f)** Levich curves plotted from the cyclic voltammograms showed at left, at 1.0 V *vs.* RHE, for forward scans at different scan rates.

Figure IV.12 a), c) and e) shows the CVs of AuNPs is CO-saturated 0.1 mol L^{-1} NaOH, at 10, 20 and 50 mV s^{-1}, respectively, and at different electrode rotation speeds (400, 900, 1600, 2500 rpm). From 0.3 V to 0.45 V *vs.* RHE, the current density is not affected by the rotation speed, indicating a process kinetically limited. The shifts of potential observed on this region are explained by a difference of local pH. To use the Levich equation, the reaction is supposed to be a first-order reaction and the mass-transport (diffusion) is supposed to be the rate-determining step. The Levich equation is expressed as follow:

$$j_L^{diff} = 0.201nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_{CO}\sqrt{\Omega} = B\sqrt{\Omega}$$

With j_L^{diff} the limiting current density (mA cm^{-2}), n the overall number of exchanged electrons (n = 2), D the diffusion coefficient of CO (D = 2.0×10^{-5} cm^2 s^{-1}), C_{CO} the saturated CO concentration in pure water (1.06×10^{-6} mol cm^{-3}, values in the literature are about 1×10^{-6} mol cm^{-3} [224, 453, 454]), ν the cinematic viscosity of CO in pure water (ν = 10^{-2} cm^2 s^{-1}), F the Faraday constant (F = 96485 C), Ω the speed rotation of the electrode (rpm).

Figure IV.12 b), d) and f) show the Levich plots obtained from the CVs at different rotation speeds, at 1.0 V *vs.* RHE. The fitted curve is linear, the r^2 values are higher than 0.99. The value of intercept close to zero indicates that the process is truly limited by diffusion at 50 mV s^{-1}, as it was shown in the literature [221]. However, at 10 and 20 mV s^{-1}, the intercept is different of zero. Indeed, the value of intercept increases when the scan rate decreases. Moreover, the cyclic voltammograms recorded at 10 mV s^{-1} do not display a diffusion plate. At low scan rates, the mechanism is not pure diffusion but a mix of adsorption-diffusion.

IV.3. Conclusion

In this work, the behavior of unsupported gold nanoparticles was investigated towards CO electrochemical oxidation in alkaline medium. Particularly, the role of the oxides was investigated. Characterizations as TEM and XRD shows NPs are quasi-spherical with diameters of 23.04 ± 3.37 nm and (111) facets are predominant. Electrochemical characterizations, cyclic voltammetry and *upd* of lead, were employed to characterize the surface. The role of hydroxide species towards CO oxidation was highlighted. CO oxidation does not occur when the surface is oxidized. However, the reconstruction of the surface and the process of formation/reduction of the gold oxides improves the CO oxidation in terms of current density and onset potential. Moreover, the onset potential of 0.2 V *vs.* RHE is close to

the values reported in the literature for gold single crystals. However, this value is much lower than the values reported for gold nanoparticles.

V. ELECTROCHEMICAL UNDERSTANDING OF DIFFERENT CRYSTALLINE STRUCTURES OF GOLD NANOPARTICLES AND THEIR ACTIVITIES TOWARDS GLUCOSE OXIDATION

V.1. Introduction

Compared to the bulk, gold at the nanoscale exhibits outstanding properties which can be exploited in a wide range of applications. Such properties are often shape and size dependent [1, 3]. The high surface to volume ratio provides to Au nanoparticles (AuNPs) high catalytic activity. Therefore, the control of their size, shape and crystallographic orientation during their synthesis becomes a key step to understanding the active site at their surface. In heterogeneous catalysis, the crystallographic facet exposed on a catalyst surface, which is the reaction site, plays a determining role in the nature of the reaction products as well as the reaction yield and selectivity. In electrocatalysis, it is also well known that the crystalline structure of the electrode determines the adsorption mode and the reaction products [455, 456]. In general, high-index faceted NPs (that is NPs with at least one Miller index ((*hkl*) [355]) greater than unity) are known to exhibit higher activities than low-index faceted ones [336, 457-459], since they present a high density of atoms with low coordination number, edges, steps or kinks [61, 172, 276]. The important advances in synthesis of metal nanoparticles with shape control have also contributed to progress in the fabrication of nanoparticles enclosed with high-index facets. High-index facets are typically less stable and can rapidly evolve to less energetic one through surface rearrangement or even particle growth [8, 103]. The latter can occur spontaneously or under potential setting [460, 461]. Investigations on high-index faceted NPs are currently increasing due to their application in various fields [462, 463]. Shape-controlled synthesis of metal NPs requires the use of capping agents or surfactants, which are able to stabilize high-index facets [308, 319].

The study of unsupported gold nanoparticles allows obtaining their intrinsic properties. Many nanoparticles enclosed by one kind of crystallographic facets are reported [2, 8, 96, 103, 464]. These nanocrystals which have defined crystallographic facets can be related to single crystals in terms of understanding facets interactions in electrochemistry [58, 201, 465, 466]. The study of nanocrystals takes into consideration the size effect and the fact that such materials contain edges, kinks and defects. These investigations lead to design highly active catalysts towards various reactions in electrocatalysis and other applications [179, 181, 467].

In this work, three AuNPs with well-defined shape and crystalline structure, such as single crystalline Au octahedrons (AuSC Octa), single crystalline Au nanorods (AuSC NRs) and pentatwinned Au nanorods (AuPTW NRs) have been typically synthesized. Then underpotential deposition (*upd*) of lead and reductive desorption of a self-assembled

monolayer of 4–mercaptobenzoic acid (MBA) adsorbed onto Au surface have been investigated in alkaline and acidic media to decipher electrochemically the surface structure

V.2. Results and discussion

V.2.1. Physical characterizations of Au nanoparticles

Three different AuNPs with well-defined crystalline structure and morphology have been synthesized following seeded growth methods: single crystalline octahedra (AuSC Octa), single crystalline nanorods (AuSC NRs) and pentatwinned nanorods (AuPTW NRs) [468-470].

V.2.1.1. NIR–*visible spectra*

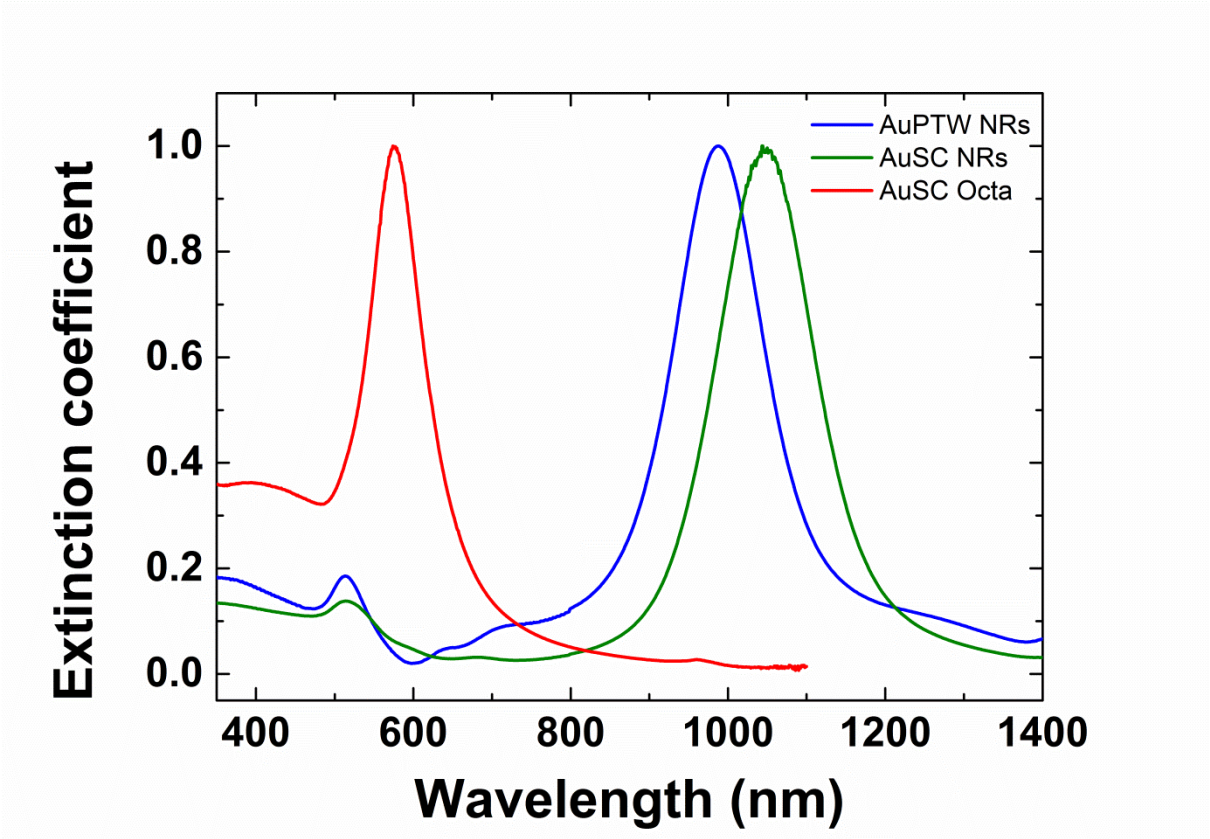


Figure V.1: NIR–Visible absorption spectra of AuNPs in aqueous solution.

Figure V.1 shows NIR–Visible characterizations of the AuNPs solutions. For the two NRs, two bands at 517 nm and at about 1000 nm are present. Since NRs are anisotropic nanoparticles, these bands correspond to the surface plasmon resonance (SPR) related to the transverse and longitudinal components, respectively. Longitudinal component band position depends on the aspect ratio and the diameter of NRs and can be easily tuned by varying

parameters of synthesis [471, 472]. Transversal SPR band of AuSC NRs is red-shifted compared to PTW NRs, meaning that SC NRs have a higher aspect ratio than PTW NRs. Octahedral nanoparticles present a single SPR band at 592 nm.

V.2.1.2. Transmission electron microscopy

As previously reported, AuSC NRs are nanoparticles with octagonal cross-section enclosed by 8 high-index (520) [330] or (12 5 0) [473] lateral facets, and a combination of (100), (110) and (111) tip facets (figure V.2 a)). AuPTW NRs present a pentagonal cross-section and are elongated along the <100 > direction possessing five (100) lateral facets and ten (111) tip facets [331] (see figure V.2 c)). Finally, AuSC Octa are bound by eight triangular (111) facets (see figure V.2 e)) [330]. All AuNPs present the same surface chemistry; since CTAB was used as capping agent in the three Au synthetic protocols (see experimental section). CTAB provides electrostatic colloidal stability by forming a bilayer structure on Au surface. The AuNPs were characterized by transmission electron microscopy (TEM, see figure V.2). TEM analysis shows that AuSC NRs (figure V.2 b)) are 106 ± 9 nm in length and 17 ± 2 nm in width (aspect ratio is 6.1 ± 0.6), AuPTW NRs (figure V.2 d)) are 157 ± 65 nm in length and 31 ± 4 nm in width (aspect ratio is 5.4 ± 3.2) and AuSC Octa (figure V.2 f)) are 50 ± 4 nm in size length.

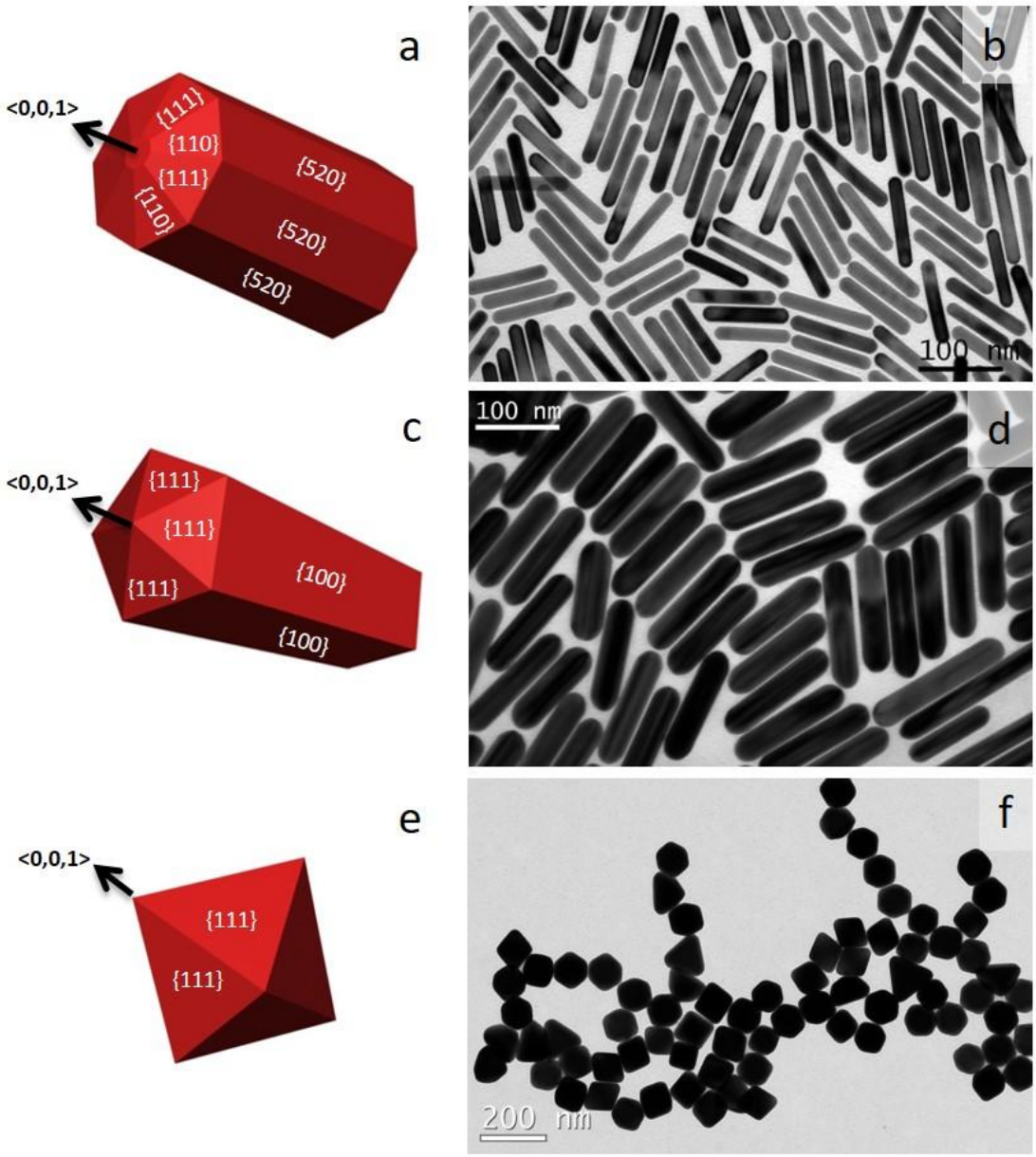


Figure V.2: Models and TEM images of: **a), b)** single crystalline Au nanorods (AuSC NRs), **c), d)** pentatwinned Au nanorods (AuPTW NRs) and **e) ,f)** single crystalline Au octahedrons (AuSC Octa).

V.2.2. Electrochemical characterizations

V.2.2.1. Cyclic voltammetry investigations in supporting electrolyte

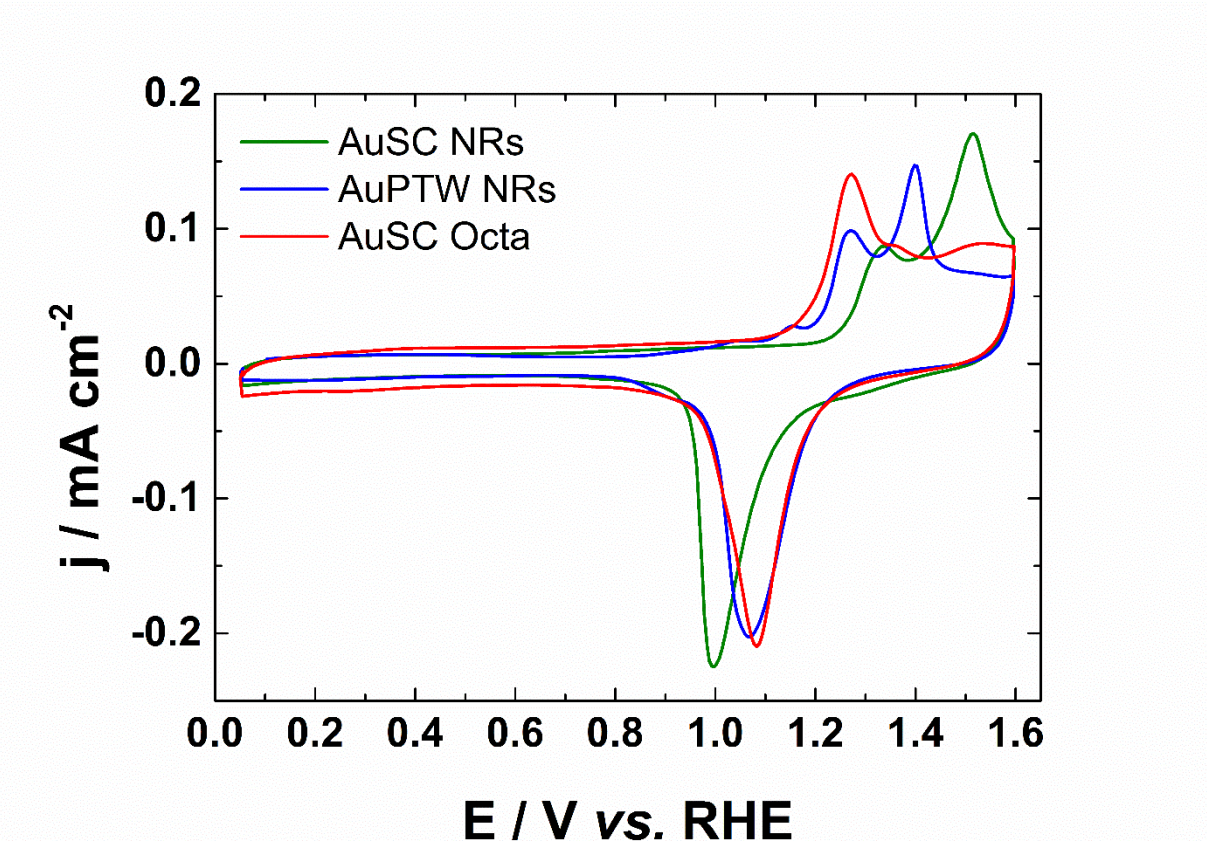


Figure V.3: Voltammograms of Au octahedrons (AuSC Octa), single crystal Au nanorods (AuSC NRs) and pentatwinned Au nanorods (AuPTW NRs) in 0.1 mol L^{-1} NaOH, recorded at 50 mV s^{-1} and at a temperature of 25°C.

Figure V.3 shows the cyclic voltammograms (CVs) of the three different types of AuNPs recorded at 50 mV s^{-1} in alkaline medium (0.1 mol L^{-1} NaOH). The typical voltammetry features of gold in alkaline medium can be distinguished in the CVs. The three main potential domains are observed: the double layer, the oxidation of the electrodes surface, which acts as a fingerprint of gold surfaces, and the reduction of the formed oxides. The surface oxidation region of AuSC NRs presents the same fingerprint as that reported for Au NRs in alkaline medium [407, 445]. The oxide region shows two peaks at 1.30 and 1.45 V *vs.* RHE. The CV also presents the same signature as for truncated ditetragonal prisms NPs enclosed by 12 (310) facets [250]. Since Ag^{+} ions play a crucial role in the anisotropic growth of AuSC NRs, the CV of AuSC NRs was compared to that of Au–Ag NPs (95:5) (Figure V.4). The voltammograms are similar, suggesting the presence of Ag traces on NRs surface as reported

by Murphy et al. [9]. Besides, if we compare the CV of AuSC NRs supporting high-index facets with those for AuSC Octa and AuPTW NRs, AuSC NRs displays the oxides reduction peak at lower potential than that observed on silver-containing NPs. In the case of AuPTW NRs, the CV exhibits similar features as Au (100) single crystal [57, 474]. Thus the main peak in the oxide region at 1.40 V *vs.* RHE and the peak at 1.15 V *vs* RHE can be attributed to (100) facets. During the negative going-scan, oxides reduction occurs at 1.10 V *vs.* RHE following by a shoulder at *ca*. 0.95 V *vs.* RHE observed on Au (100) CV. The peak at 1.25 V *vs.* RHE could be attributed to (111) planes that enclose the NRs tips. CV of AuSC Octa shows a main peak centered at 1.25 V *vs.* RHE and characteristic of (111) facets. A small peak at 1.35 V *vs.* RHE points also the presence of (100) orientation, which could be at the edges of the nanoparticles.

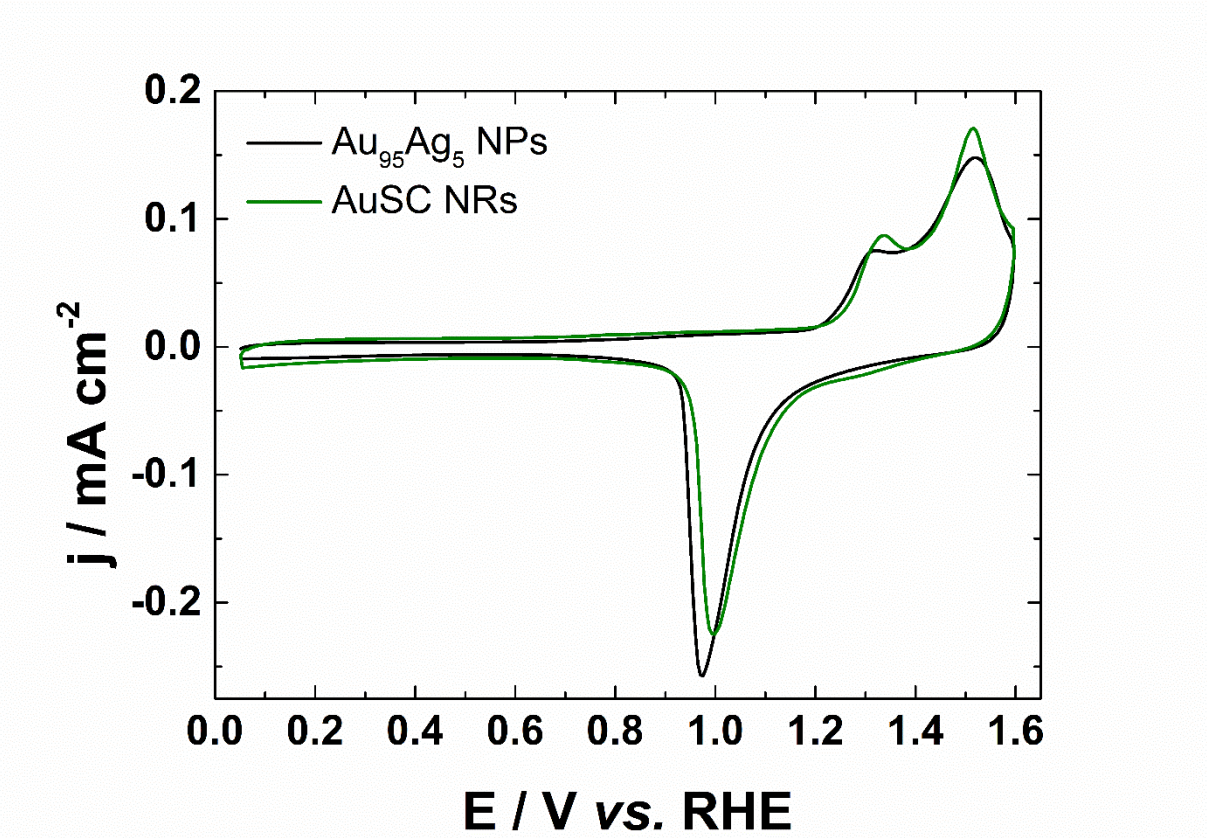


Figure V.4: Voltammograms of AuSC NRs and $Au_{95}Ag_5$ NPs in 0.1 mol L^{-1} NaOH recorded at 50 mV s^{-1} at a temperature of 25°C.

Figure V.5 shows CV of each AuNPs type recorded at 50 mV s^{-1} in acidic medium (0.5 mol L^{-1} H_2SO_4). If these CVs are compared with those recorded in alkaline medium, changes in the profiles of the double layers and the oxide regions are observed (see figure V.4). In acidic medium, the surface oxidation occurs at more positive potentials (at

ca. 1.3 V *vs.* RHE) than in alkaline media, while the reduction of the Au oxides takes place earlier during the backward scan (herein at *ca*. 1.2 V *vs.* RHE). It is due primarily to the adsorption of sulfate anions that strongly modify the oxidation process, as previously reported [475]. In the case of AuSC Octa in H_2SO_4 media the CV exhibits the signature of (111) facets with a well-defined peak at around 1.6 V *vs.* RHE (figure V.5), as already observed for (111) single crystal Au surfaces [39]. Besides, no significant peak from charge transfer process is distinguished between 1.35 and 1.55 V *vs.* RHE. This behavior is in line with the CV profile of octahedral gold nanoparticles reported in the literature [476, 477]. Conversely to AuSC Octa, the oxidation of AuSC_NRs surface reveals an oxidation peak centered at *ca*. 1.5 V *vs.* RHE followed by an increase in the current density until 1.6 V *vs.* RHE (figure V.5). This feature can be due to Ag traces contained in the AuSC NRs sample [9]. Indeed, the amount of Ag in the colloidal solution of AuSC NRs has been assessed to 2.7% from ICP–OES measurement. Additionally, it can be seen in the oxides region of CV recorded on AuPTW NRs two oxidation peaks, one at 1.40 V *vs.* RHE, which can be assigned to (100) facets, and another at 1.6 V *vs.* RHE attributed to (111) facets. In general, the surface oxidation occurring at the different AuNPs facets in acid medium is not as well defined as in basic medium.

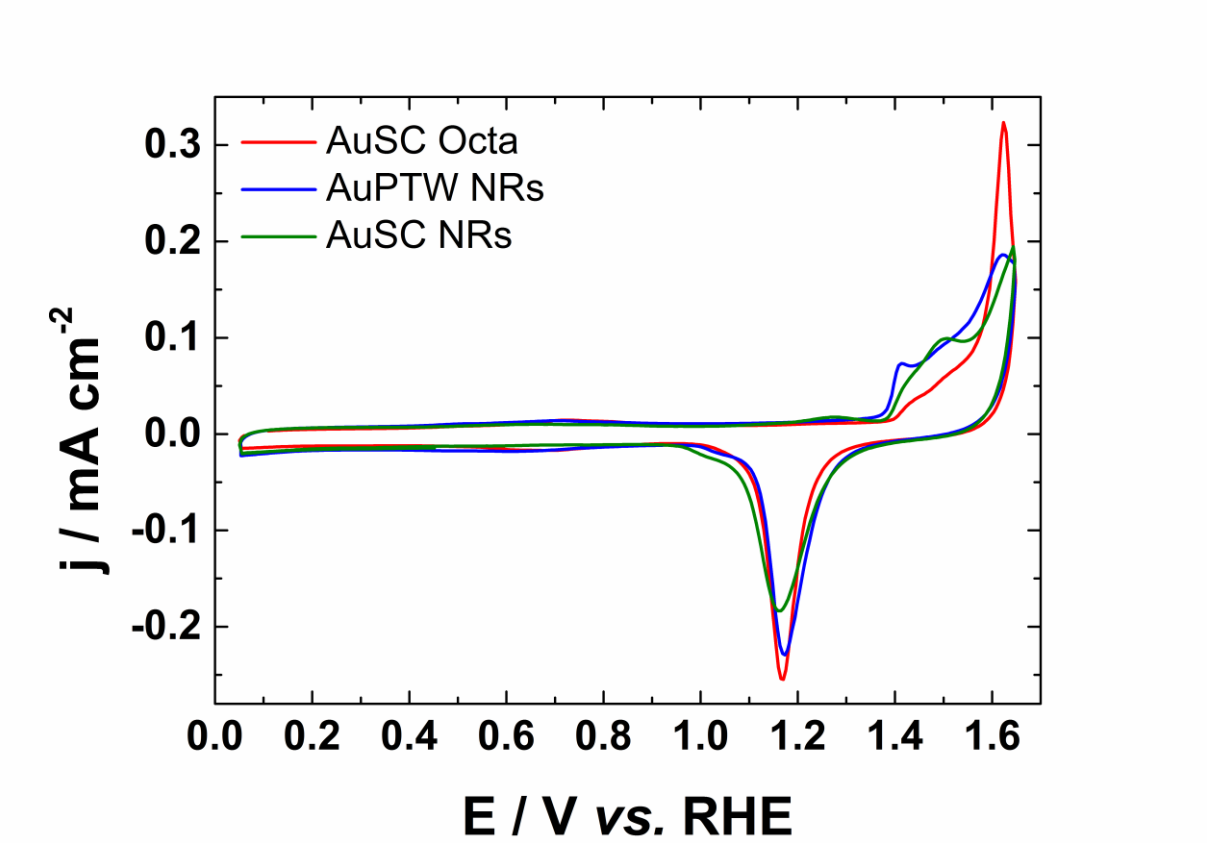


Figure V.5: Voltammograms of Au octahedrons (AuSC Octa), single Au crystal nanorods (AuSC NRs) and pentatwinned Au nanorods (AuPTW NRs) in 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4, recorded at 50 mV s^{-1} and at a temperature of 25°C.

V.2.2.2. Underpotential deposition (upd) of lead

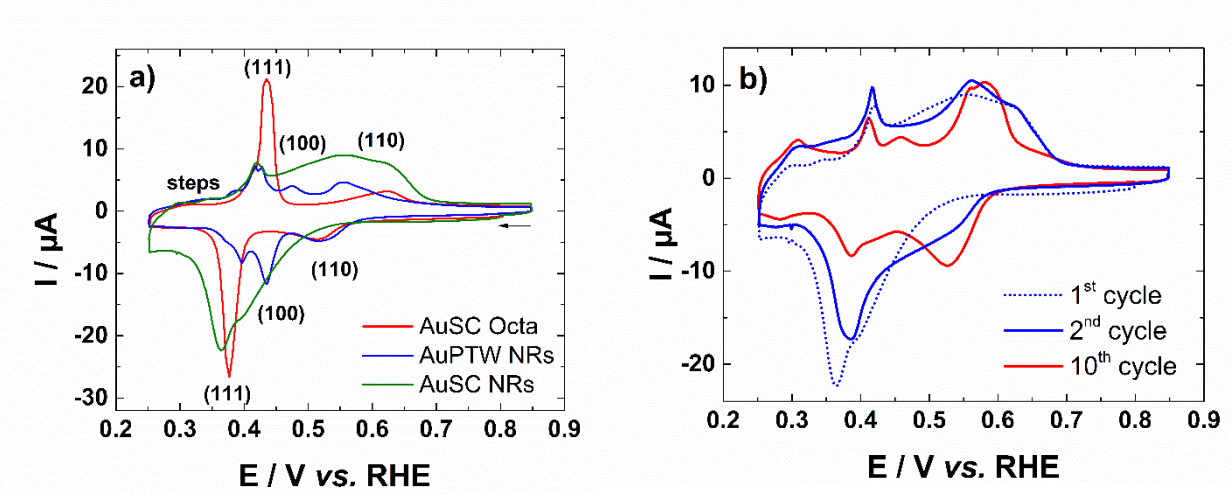


Figure V.6: a) Voltammetric *upd* profiles of Au octahedrons (AuSC Octa), single crystal Au nanorods (AuSC NRs) and pentatwinned Au nanorods (AuPTW NRs) in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 1 mmol L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ recorded at 20 mV s^{-1} and at a temperature of 25°C; **b)** Different cycles of voltammetric *upd* profiles of AuSC NRs in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 1 mmol L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ recorded at 20 mV s^{-1} and at a temperature of 25°C.

Noble metal surfaces can be characterized by electrochemical methods such as underpotential deposition (*upd*) of monolayer of foreign metals [444]. *Upd* of lead on gold surfaces is a very sensitive electrochemical method to identify and quantify crystallographic orientations [169, 445]. Figure V.6 a) shows CVs of the three AuNPs electrodes in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 1 mmol L^{-1} $Pb(NO_3)_2$. During the negative potential sweep from 0.85 to 0.25 V *vs.* RHE, lead is deposited at different electrode potentials, which reveals through the observed reduction peaks, the crystallographic orientation of the facets. During the positive potential sweep, lead desorption occurs reversibly from the electrode surface. The AuSC Octa electrode shows a relevant peak at 0.37 V *vs.* RHE assigned to (111) facets and a deposition peak at 0.63 V *vs.* RHE assigned to (110) facets which suggests the presence of higher energy facets [162]. The AuPTW NRs electrode shows the three peaks assigned to the deposition of lead on (110), (100) and (111) facets at 0.52 V, 0.43 and 0.39 V *vs.* RHE, respectively. The presence of (100) facets was confirmed by the presence of a small shoulder at 0.36 V *vs.* RHE during the positive potential sweep. Moreover, the dissolution peak assigned to (111) facets is split which suggests the presence of (111) domains of different size. The fact that the AuSC Octa electrode shows a 20 mV shifted deposition peak with respect to that for AuPTW NRs, indicates the presence of narrower (111) domains in the case of AuPTW NRs (figure V.6 a)).

Finally, weak dissolution peaks under 0.4 V *vs.* RHE assigned to steps or kinks can be distinguished in all AuNPs [162].

In order to study the behavior of the silver present on the surface of the nanoparticles, several polarization cycles were performed. Figure V.6 b) shows the evolution of the voltammetric profile of lead *upd* with the number of cycles for AuSC NRs. Indeed, the AuSC NRs electrode shows, on the first cycle, the presence of a small amount of silver on the surface [210, 383]. The tenth cycle shows the predominance of (110) facets and the presence of (100) and (111) facets. As the number of cycles increases, the signal assigned to lead deposition on (110) facets gradually appears (see figure V.6 b)), which indicates the release of these facets due to a possible silver displacement from lateral facets enclosed by facets of the zone [110]×[100]. Besides, the presence of steps or kinks is confirmed by the dissolution peak located at *ca*. 0.3 V *vs.* RHE which can be assigned to (100) planes. These results demonstrate that the AuSC NRs electrode is mainly enclosed by high-index facets, especially from the [110]×[100] zone or (hk0) [48, 69, 85] which in agreement with the (520) lateral facets reported for AuSC NRs [330].

V.2.2.3. Analysis of the crystalline structure through reductive desorption of 4-mercaptobenzoic acid

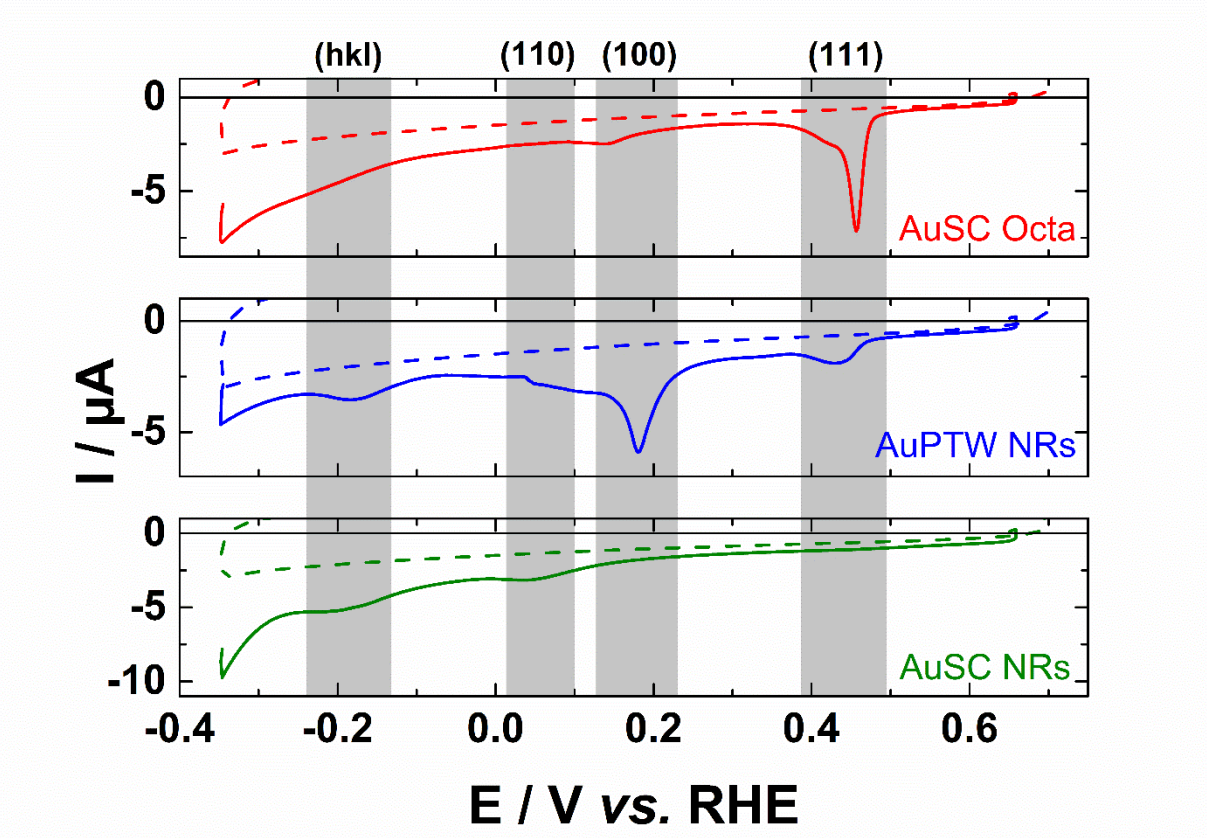


Figure V.7: Voltammograms of Au octahedrons (AuSC Octa), pentatwinned Au nanorods (AuPTW NRs) and single crystalline Au nanorods (AuSC NRs) in 0.5 mol L^{-1} KOH recorded at 20 mV s^{-1} at a temperature of 25°C during the reductive desorption of a 4–MBA monolayer self-assembled onto the AuNPs' surface.

In order to go further with the surface characterization and analyze the presence of high-index facets on the Au nanoparticles, the reductive desorption of a self-assembled 4–MBA monolayer deposited on the Au nanoparticles surface was performed. 4–MBA is a molecule with a thiol functionality which provides the molecule with strong affinity by metal surfaces. The reductive desorption of self-assembled 4–MBA monolayer shows multiple Faradaic currents corresponding to different crystallographic orientations. During negative going-scan, 4–MBA is reduced involving one electron exchange followed its desorption from the surface, as follows in the equation (1) [478].

$$Au - S - R + e^{-} \rightarrow Au + R - S^{-} \qquad (1)$$

The potential required to produce the reductive desorption of a molecule attached to a metal surface depends on its crystallographic facets. Thus, the potential varies from positive to negative potentials in the following order: (111) > (100) > (110) > (hkl) [350, 351]. Figure V.7 shows the reductive desorption of 4–MBA profiles from the three types of Au NPs. AuSC Octa exhibit a well-defined reduction peak attributed to (111) facets at 0.46 V *vs.* RHE and the shoulder near this peak due to smaller (111) domains like terraces or defects. Besides, small shoulder at lower potential (0.14 V *vs.* RHE) could be assigned to edges and defects with higher surface energies. In the case of AuPTW NRs more reduction peaks than AuSC Octa are observed (see figure V.7 center). Thus, the voltammogram shows: (a) an intense peak at 0.43 V *vs.* RHE assigned to (111) tip domains, (b) another peak at 0.18 V *vs.* RHE attributed to (100) lateral facets, (c) a shoulder at 0.05 V that might be attributed to (110) facets or defects on the lateral facets and (d) a small peak at −0.18 V *vs.* RHE from high-surface energy facets or defects [12]. These results are in line with the information given by lead *upd* in figure V.6 which showed the low index facets. Finally, the reductive desorption of 4–MBA performed with AuSC NRs shows shoulder reduction peaks at 0.05 V and −0.2 V *vs.* RHE corresponding to the desorption from high energy surfaces such as (110) and high-index facets, respectively. It confirms the presence of lateral facets enclosed by high-indexes [12].

V.2.2.4 Determination of the Au NPs activity towards glucose oxidation

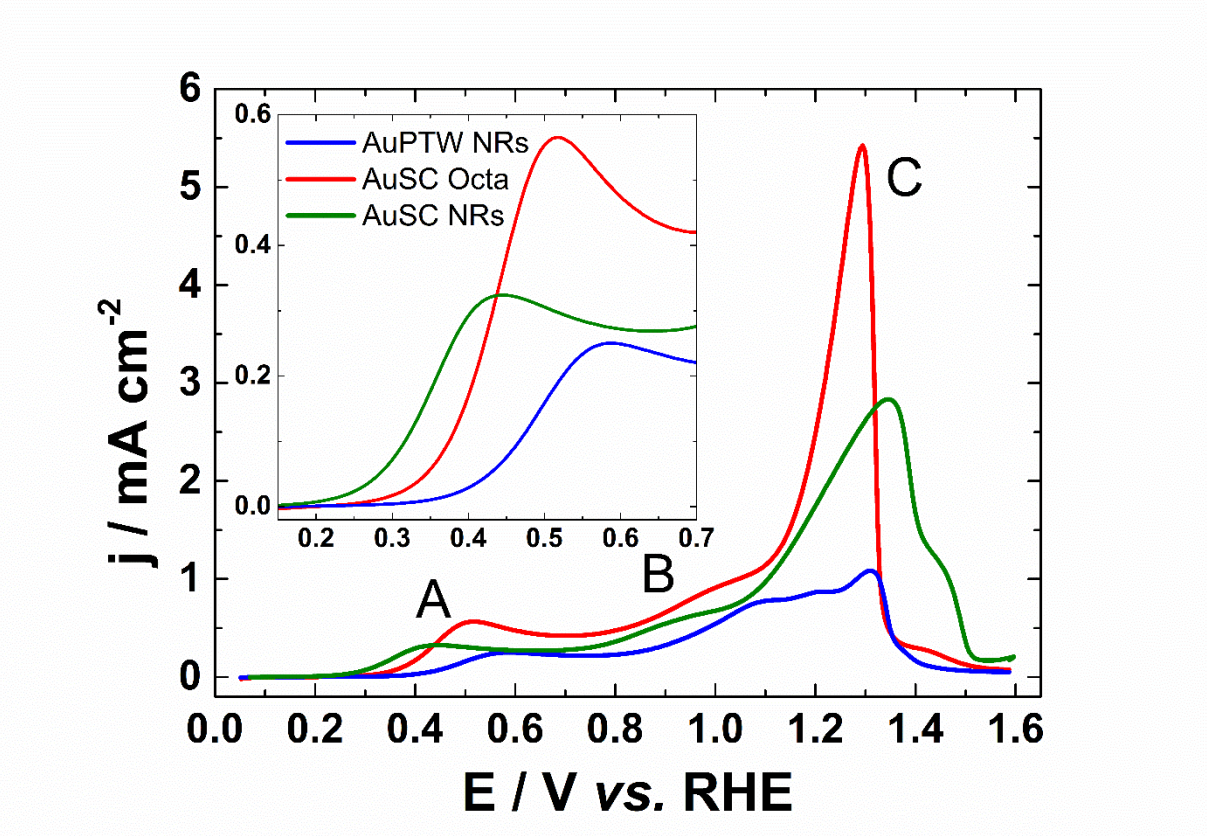


Figure V.8: Voltammograms of Au octahedrons (AuSC Octa), pentatwinned Au nanorods (AuPTW NRs) and single crystalline Au nanorods (AuSC NRs) in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 10 mmol L^{-1} glucose (positive scan) recorded at 20 mV s^{-1} and at a temperature of 25°C.

In order to evaluate the electrocatalytic activity of these nanoparticles, the glucose oxidation reaction has been investigated. Figure V.8 shows the positive potential sweep of glucose oxidation reaction occurring on the different AuNPs in alkaline medium. According to the literature, glucose molecule interacts with Au–OH sites to give a two-electron oxidation product: gluconolactone [195, 479]. Therefore, the first oxidation peak corresponds to the dehydrogenation of glucose molecule into adsorbed gluconolactone. This process occurs at lower potential for AuSC NRs compared to AuSC Octa and AuPTW NRs on which the onset potential appears at *ca*. 0.25 V, 0.3 V and 0.35 V *vs.* RHE, respectively. This low potential obtained for AuSC NRs could be explained by the presence of silver traces on the NP surface [210, 217, 218]. Moreover, the peak corresponding to the glucose dehydrogenation on the three AuNPs appears at 0.42 V (AuSC NRs), 0.52 V (AuSC Octa) and 0.56 V *vs.* RHE (AuPTW NRs). The different reactivity observed on AuSC and AuPTW NRS may be explained in terms of differences of surface structure and also the particles size and

morphology [177, 407]. Indeed, AuSC NRs are enclosed mainly by high-index facets, while AuPTW NRs comprises low-index (100) facets. Interestingly, as shown in figure V.8, AuSC Octa exhibits the highest current density for the dehydrogenation reaction, which disagree with previously published literature. It is well known that the AuNPs (111) facets are not very active for dehydrogenation [202, 477]. The oxidation peaks at higher potential are attributed to the oxidation of adsorbed gluconolactone or glucose.

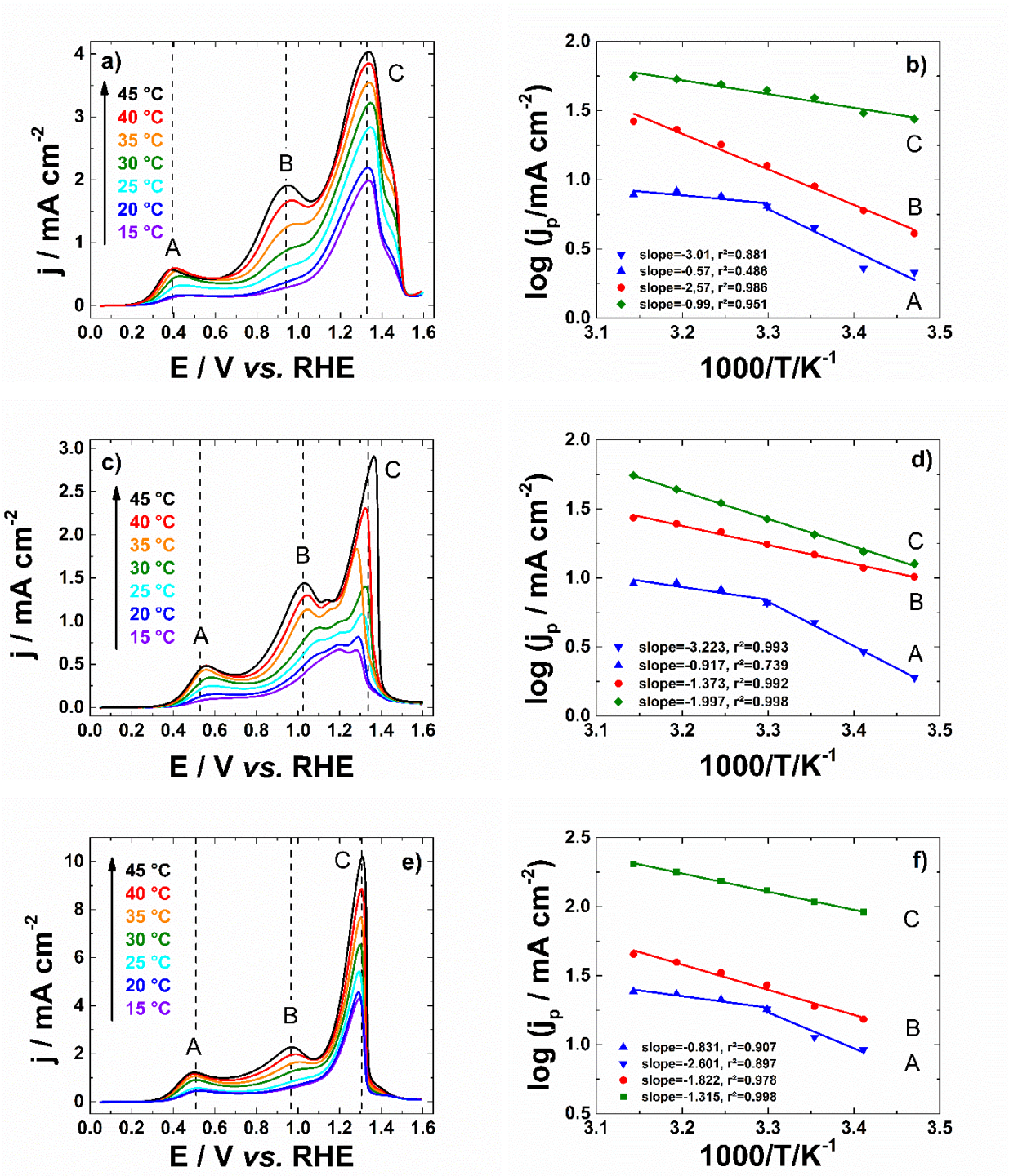


Figure V.9: a), c), e) Voltammograms of AuSC NRs, AuPTW NRs and AuSC Octa, respectively, in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 10 mmol L^{-1} glucose (positive scan) recorded at 20 mV s^{-1} and at controlled temperatures ; **b), d), f)** Plots of $\log(j_{peak})$ as a function of 1/T for AuSC NRs, AuPTW NRs and AuSC Octa, respectively.

Finally, in order to assess the kinetic which controls the oxidation of glucose on such nanoparticles, the reaction was carried out at different temperatures, from 15 to 45°C. The figure V.9 a), c) and e) show the voltammograms of AuSC Octa, AuPTW NRs and

AuSC NRs, respectively, recorded at different at different temperatures in 0.1 mol L^{-1} NaOH and 10 mmol L^{-1} glucose at 20 mV s^{-1}, respectively. A temperature higher than 45°C was avoided because glucose degradation takes place [349]. Regardless the type of AuNP, the onset potentials are shifted towards lower potential values with the increase of temperature. This increase of temperature leads also to an increase of the maximum current density of each oxidation peak, indicating that the activation of the reaction depends on the temperature [349, 438]. From the maximum current density (j_p) corresponding to the oxidation peak at a given potential, it is possible to estimate the apparent activation enthalpy (Ea) of glucose oxidation by using Arrhenius law at equation (2):

$$j_p = Ae^{-Ea/RT} \quad (2)$$

where A is the pre-exponential factor, R the universal gas constant and T the absolute temperature.

The apparent activation energy corresponds to the minimal energy required to initiate the electrocatalytic reaction. This energy is expressed as follow in the equation (3):

$$Ea = -2.3R \left(\partial \log(j_p)\right) \Big/ \left(\partial \frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

The value is obtained from the slope of the curves $\log(j_p)$ versus 1/T and it is an indication of the *rate-determining step* of the oxidation process.

Table V.1: Apparent activation energies (Ea in kJ mol^{-1}) calculated for Au octahedrons (AuSC Octa), pentatwinned Au nanorods (AuPTW NRs) and single crystal Au nanorods (AuSC NRs) at temperature ranges above and below 30ºC (corresponding to 1000/T = 3.3 K^{-1}).

	Ea (kJ mol^{-1}) **AuSC NRs**	Ea (kJ mol^{-1}) **AuPTW NRs**	Ea (kJ mol^{-1}) **AuSC Octa**
Peak A (< 3.3 K^{-1})	10.9	17.5	15.9
Peak A (> 3.3 K^{-1})	57.4	61.6	49.7
Peak B	49.1	26.3	28.7
Peak C	18.1	38.2	25.5

Figure V.9 b), d) and f) show the curves log(j_p) versus 1/T obtained for Au SC NRs, AuPTW NRs and AuSC Octa, respectively. Table V.1 summarizes the apparent activation energies Ea calculated for the three types of AuNPs at temperatures below and above 30°C. Peak A corresponds to the dehydrogenation process leading to the partial oxidation of glucose, which involves two electrons transfer. This peak is related to the formation of an adsorbed intermediate. Thus while Ea lower than 50 kJ mol^{-1} indicates a process controlled by diffusion, Ea greater than 50 kJ mol^{-1} states a process controlled by adsorption [480, 481]. Taking into account the values of Ea showed in table V.1, regardless the AuNPs mechanism of glucose dehydrogenation is a diffusion-controlled process for temperatures below 30ºC. Besides, AuSC NRs requires the lowest energy to activate the reaction, while PTW NRs requires the highest energy within the three AuNPs. At higher potentials, corresponding to B and C peaks, the values of Ea are under 50 kJ mol^{-1}, which indicates diffusion-controlled reaction process.

V.3. Conclusions

Uniform gold nanoparticles with different crystalline structures and morphologies, AuSC Octa, AuSC NRs and AuPTW NRs, were synthesized using seed-growth methods. The electrochemical characterization of these nanoparticles was performed by cyclic voltammetry in both acidic and alkaline media. In the alkaline supporting electrolyte, the CVs profile of AuNPs revealed different surface oxidation peaks due to their different surface structures. The

underpotential deposition of lead and the reductive desorption of self-assembled 4–mercaptobenzoic acid monolayer permitted a deep investigation of the surface structure. These characterizations revealed that AuSC NRs was enclosed mainly by high-indexes (hk0), while AuSC Octa are enclosed by (111) and AuPTW NRs, both by (100) and (111) low-indexes. The electrocatalytic activity of such nanoparticles was investigated through the glucose oxidation. It has been shown that the dehydrogenation of this molecule occurs at lower potential on AuSC NRs and requires the lowest apparent activation energy. By comparing this activity with that observed for low-index-enclosed AuPTW NRs, it appeared clearly that high-indexes have strong interaction with glucose and exhibit higher activity than low-index facets. However, AuSC Octa, which is mainly enclosed by (111) facets, shows the highest activity with the highest current density. According to literature, for the glucose oxidation, (100) facets are the more active crystallographic surface compared to (111) facets. This higher activity could be induced by a surface reconstruction (between 0.8 V and 1.0 V *vs.* RHE), which favors the formation of hydroxide active sites.

VI. PROMOTING PALLADIUM ELECTROCATALYTIC ACTIVITY TOWARDS ORR AND GLYCEROL OXIDATION BY PENTATWINNED GOLD NANORODS CORE – PART I: ORR

VI.1. Introduction

In electrocatalysis, it is well know that the surface of electrode materials plays a crucial role on the activity of the reaction sites which can be tuned by controlling the size, the shape, the crystallographic orientation and the composition of the nanoparticles [482]. Due to their outstanding properties which lead to a wide range of applications, gold nanoparticles are used in electrocatalysis for several reactions [483, 484]. Interesting approach is used by studying shape controlled nanoparticles in electrocatalysis in order to investigate their exhibited crystallographic orientation which can reveal their intrinsic properties. Therefore, monometallic shape controlled Au, Pt, Pd were investigated in electrocatalysis various reactions such as hydrogen oxidation and evolution reactions (HOR, HER), CO stripping, alcohols oxidation, oxygen reduction and evolution reactions (ORR and OER) [170, 248, 485, 486]. Moreover, bimetallic nanoparticles, especially core-shell, are more and more studied [110, 181]. Indeed, core-shell can provide higher electrocatalytic activity because of synergetic and lattice strain effects [487-489]. Oxygen reduction reaction (ORR) is an important reaction in fuel cells or metal-air batteries, but presents a sluggish kinetics [248, 490, 491]. In the literature, this reaction was extensively studied for various surfaces and media [248, 249, 492, 493].

Considering the four-electron mechanism, ORR consists to the reduction of molecular dioxygen into water and hydroxyl species in acidic and alkaline media respectively according to the reactions:

in acid medium $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

in alkaline medium $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

The ORR is strongly dependent of crystallographic orientation and is known to be promoted on surfaces of noble metals based materials especially platinum or palladium, with a lower overpotential required [256, 491]. Gold is known to exhibit activity towards ORR in alkaline media contrary to acid media, even considered as more active than platinum. ORR is also very sensitive to the surface crystallographic orientation. The (100) and (100)-based facets of gold are more active than (111) facets, leading to a favored four-electron mechanism [250, 494]. ORR on Au-based surfaces has been extensively studied on alloys as Au–Pd [111, 120] and Au–Ag [259], core-shells as Au@Pd [254, 255, 495] and Au@Ag [258], Au–Pt [496]. The

investigations done on Au@Pd with different shapes showed effects of gold core (electronic and geometric effects) as well as size and shape effect.

Performance of palladium towards ORR is close to that of platinum. However, Pd has the advantage of being more abundant. In fuel cells Pd-based catalysts possess a low stability in acidic solution. The (100) facets of palladium are very active towards this reaction, by comparison to (111) facets in both alkaline and acidic media [257, 437, 443, 497, 498]. For Pd−M alloys (M = transition metal), it was suggested that the metal M provides the site to break the O−O bond of oxygen. The resulting oxygen atoms migrate to palladium sites. Oxygen can be then reduced to water with lower overpotentials [499, 500]. Many studies were carried with Pd−M materials with M = Co, Fe, Mn, Ni [501-505]. The addition of gold to such alloy increases the catalysts stability over time [186, 499]. The Pd−Ag alloy was not reported in the literature for ORR but to promote oxidation reactions [243, 499, 506]. DFT calculations showed that the d-band center of palladium is up-shifted (from 3.89 to 4.09 Å) which exhibit a higher catalytic activity, stability and tolerance to carbon monoxide [90].The presence of silver with Au improves the activity towards ORR in term of onset potential and kinetic current density by its oxophilic effect [258, 507]. Core-shell Au@Ag supported on carbon nanotubes (CNTs) were reported to be more active than commercial Pt/C [258].On Ag, ORR is structure-dependent. Indeed, on Ag(111), it was showed that the adsorption of HO* is weak. Thereby, more active sites are available for ORR [508]. In the literature, thorough investigations on the intrinsic electrochemical properties of unsupported trimetallic nanomaterials of Au, Ag, Pd are still lacked. Moreover, in the case of a core-shell morphology, the effect of the core on the bimetallic shell activity towards reactivity of targeted molecule such as oxygen or CO, needs to be explained. In this work, pentatwinned gold nanorods were prepared and used as a core on which different composition of PdAg shell were then deposited. The core-shell nanoparticles were characterized by TEM. In alkaline media, cyclic voltammetry was used to evaluate the material surface which is further probed by CO-stripping experiments. Compare to pure cubic palladium nanoparticles, the effects of gold core and that of the presence of silver within the dendritic palladium shell were also investigated towards ORR.

VI.2. Results and discussion

VI.2.1. Physical characterizations

VI.2.1.1. Transmission electron microscopy

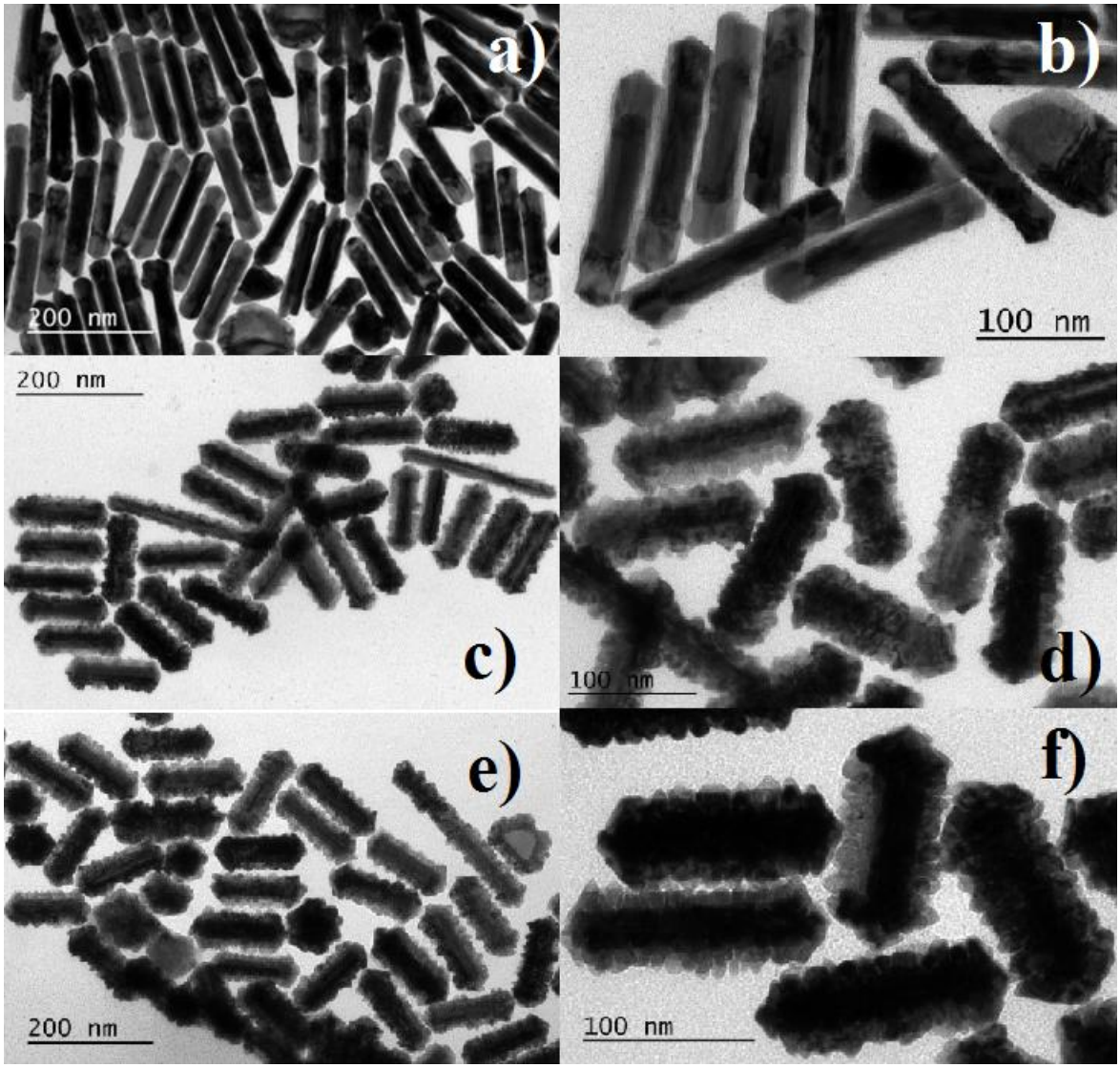


Figure VI.1: TEM images of the NPs. From up to down: **a)** and **b)** AuPTW@Pd, **c)** and **d)** AuPTW@AgPd−70, **e)** and **f)** AuPTW@AgPd−140.

TEM images (Figure VI.1) show that palladium is deposited preferentially on the tips of AuPTW@Pd nanorods, resulting a higher aspect ratio. The length of the nanorods is 154.74 ± 71.08 nm and the diameter is 36.01 ± 3.52 nm. In the case of AuPTW@AgPd, the shell appears dendritic because of the galvanic replacement reaction between palladium and silver that occurs during the reduction of the metallic salts. The length of AuPTW@AgPd−70 is 159.02 ± 33.95 nm and the diameter is 51.20 ± 4.95 nm. The length of

AuPTW@AgPd−140 is 184.93 ± 50.97 nm and the diameter is 62.88 ± 16.09 nm. The dendritic deposition does not allow to determine the surface facets.

VI.2.1.2. STEM–EDX

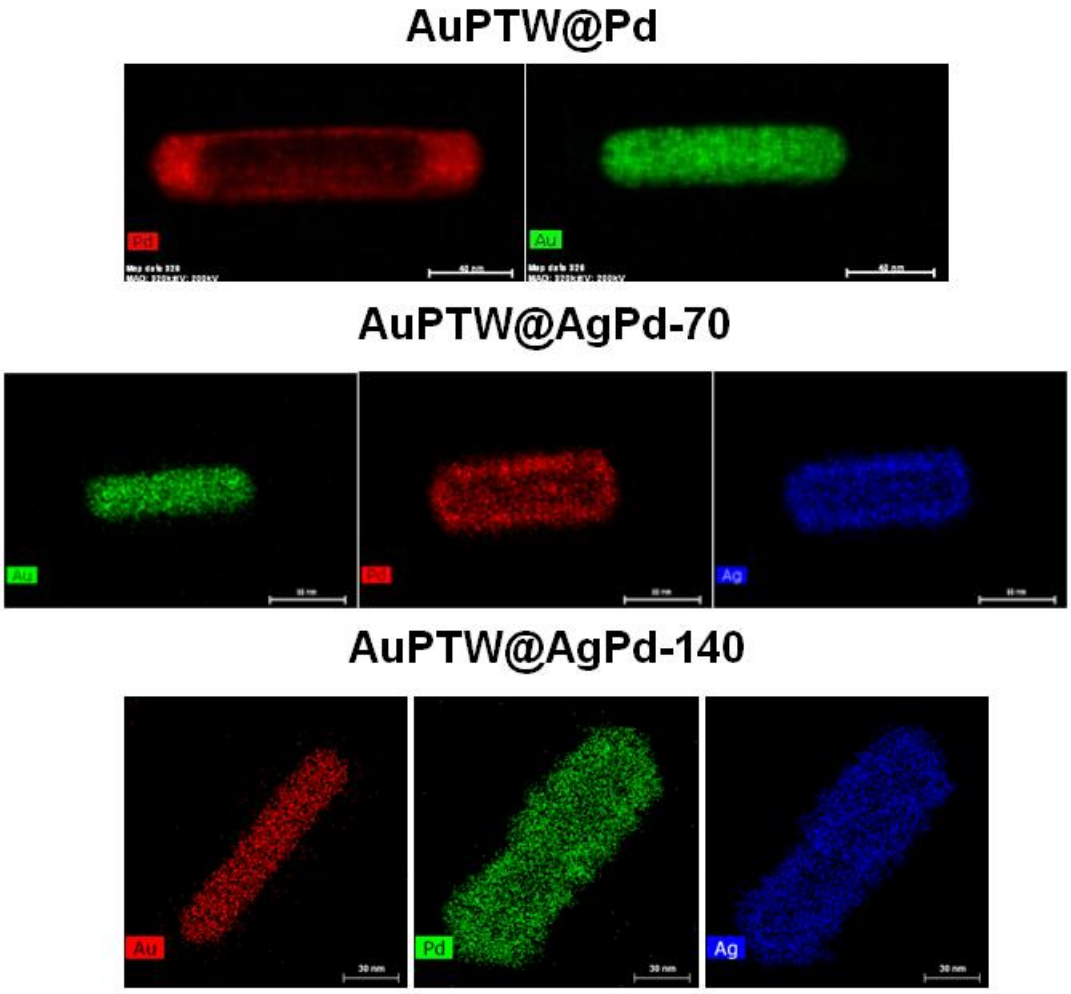


Figure VI.2: STEM–EDX images of AuPTW@Pd, AuPTW@AgPd−70 and AuPTW@AgPd−140.

Figure VI.2 shows the STEM–EDX images of the three core-shell nanoparticles. The elemental mapping of AuPTW@Pd confirms clearly that palladium is deposited mostly at the tips of the rod leading to an increase of their aspect ratio. In the case of AuPTW@AgPd nanorods, the shell is homogeneously grown on the AuPTW NRs. Since palladium and silver are grown simultaneously, the shell is composed of an alloy of these two metals.

VI.2.1.3. ICP–OES

Table VI.1: Molar percentages of Au, Ag and Pd determined by ICP–OES

	%Au	%Ag	%Pd
AuPTW@Pd	43	–	57
AuPTW@AgPd–70	31	28	41
AuPTW@AgPd–140	25	25	49
PdNCs	–	–	100

Table VI.1 shows the molar percentages of Au, Ag and Pd is the NPs. By comparing ratio between %Au and %Ag + %Pd, it could be deduced that the bimetallic shell of AuPTW@AgPd contains more metal than the monometallic shell of AuPTW@Pd. By comparing the ratio between %Ag and %Pd, AuPTW@AgPd–70 is richer in silver than AuPTW@AgPd–140. Indeed, more silver has been replaced by palladium in AuPTW@AgPd–140.

VI.2.1.4. UV–visible measurements

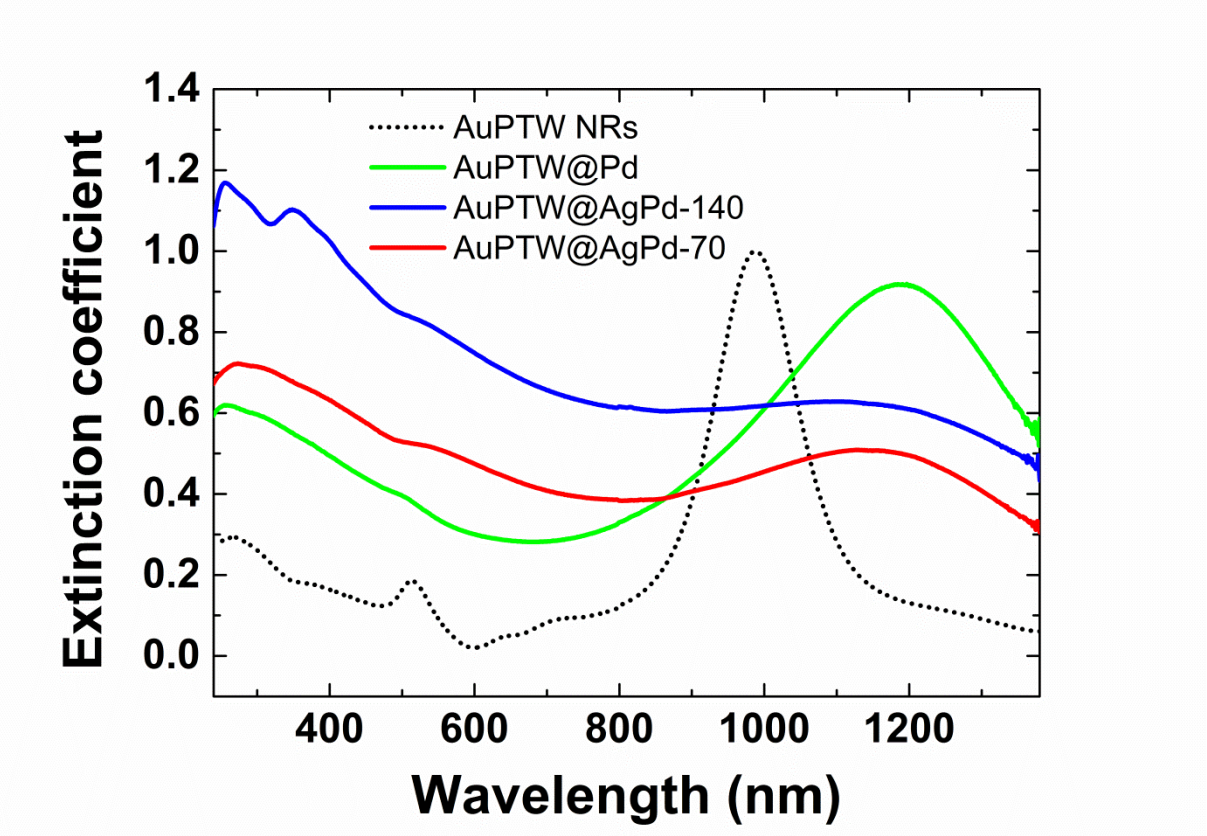


Figure VI.3: UV–vis NIR spectra of AuPTW NRs, AuPTW@Pd, AuPTW@AgPd−70 and AuPTW@AgPd−140.

Figure VI.3 shows the UV–vis NIR spectra of the NPs. The spectra of AuPTW@Pd shows two peaks at about 500 nm and 1000 nm which are the transversal and longitudinal components, respectively. For the core-shell NPs, the presence of a palladium-based shell decreases the intensity of the transversal band. For AuPTW@Pd, a large peak is centered at 1200 nm.

VI.2.2. Electrochemical characterizations

VI.2.2.1. Cyclic voltammograms in alkaline medium

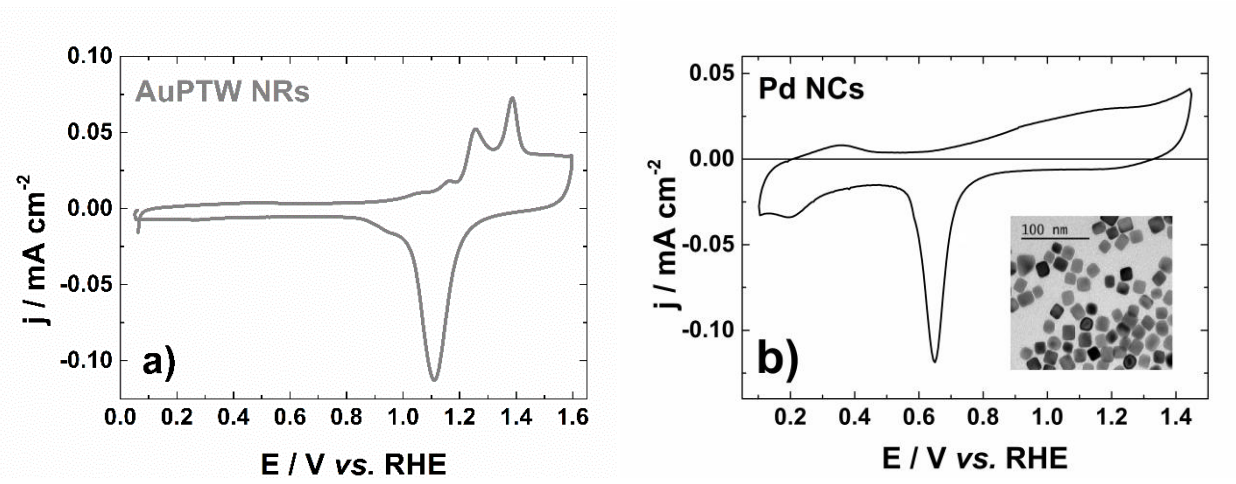
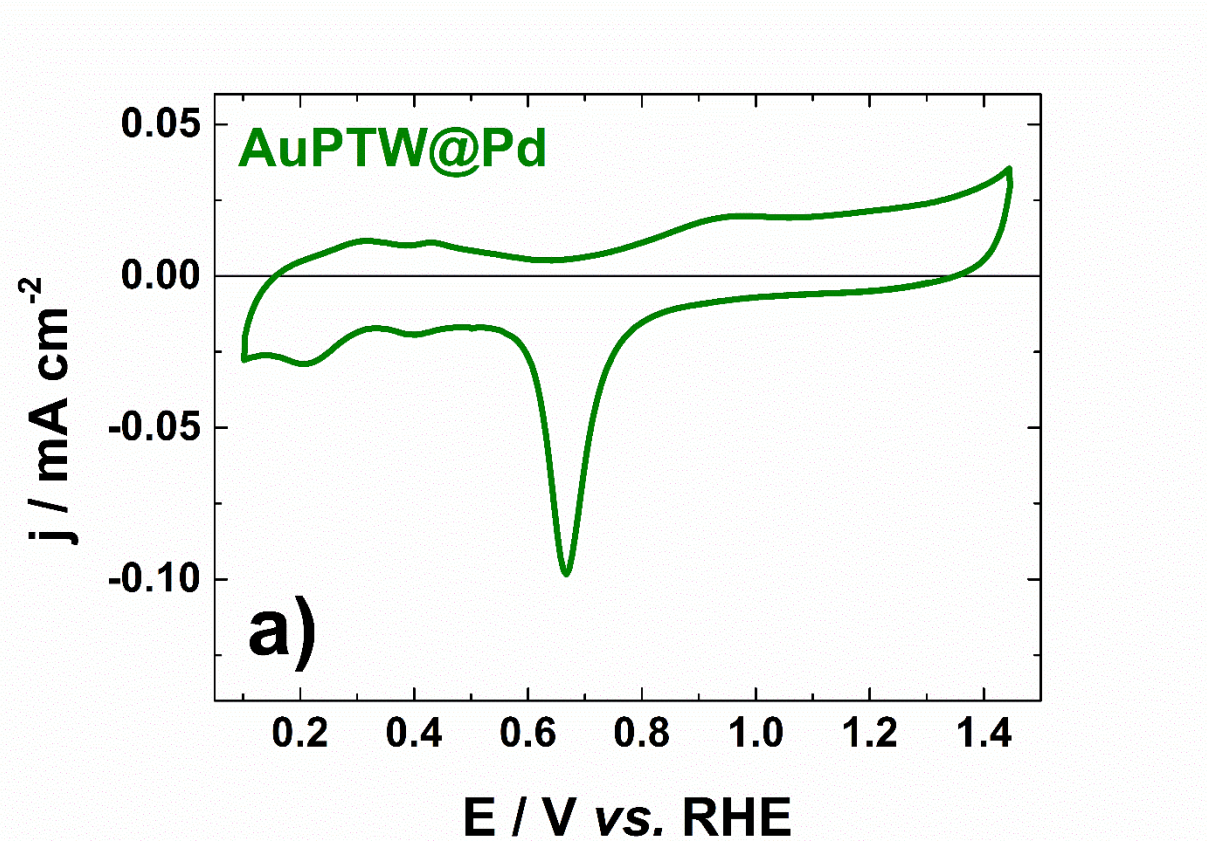
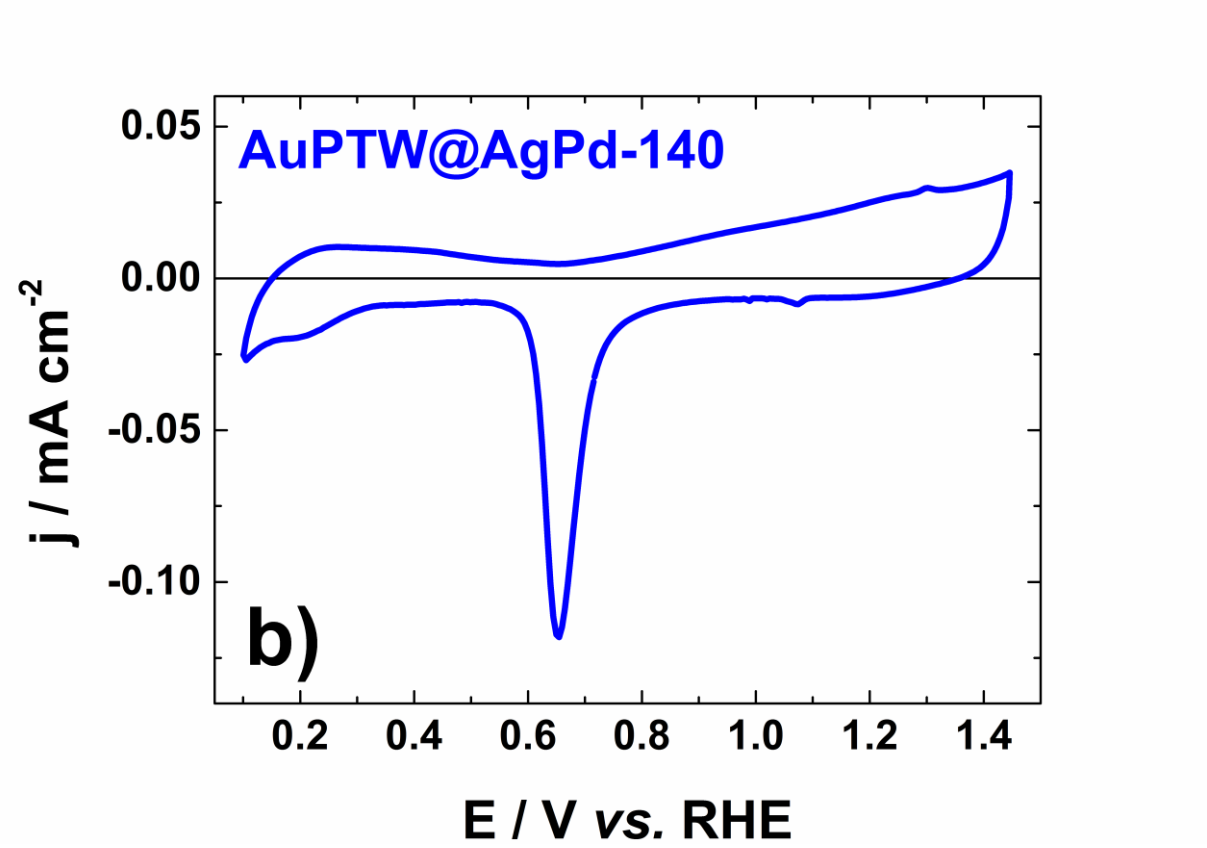


Figure VI.4: Cyclic voltammograms of: **a)** AuPTW NRs and **b)** PdNCs in 0.1 mol L^{-1} KOH recorded at 20 mV s^{-1} at a temperature of 20°C.

Figure VI.4 a) shows the cyclic voltammogram (CV) of AuPTW NRs. It shows the fingerprint of gold with the three main potential domains: the double layer, the oxidation of the surface, which acts as a fingerprint of gold surfaces, and the reduction of these oxides. CV exhibits similar features as Au (100) single crystal [57, 474]. The main peak in the oxide region at 1.40 V *vs.* RHE and the peak at 1.15 V *vs.* RHE can be attributed to (100) facets. During the backward scan, oxides reduction occurs at 1.1 V *vs.* RHE following by a shoulder at around 0.95 V *vs.* RHE observed also on CV of (100) single crystals. A CV of PdNCs was recorded to compare its activity to the core-shell nanoparticles, as shown in figure VI.4 b). The fingerprint of palladium is observed with a reduction peak at 0.65 V *vs.* RHE and a zone of adsorption/desorption of hydrogen. As the PdNCs are not perfect cubes (inset, figure 4 b)), the signature of (100) facets is not observed [257].


AuPTW@Pd
a)
0.05
0.00
-0.05
-0.10
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
j / mA cm-2
E / V vs. RHE


AuPTW@AgPd-140
b)
0.05
0.00
-0.05
-0.10
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
j / mA cm-2
E / V vs. RHE

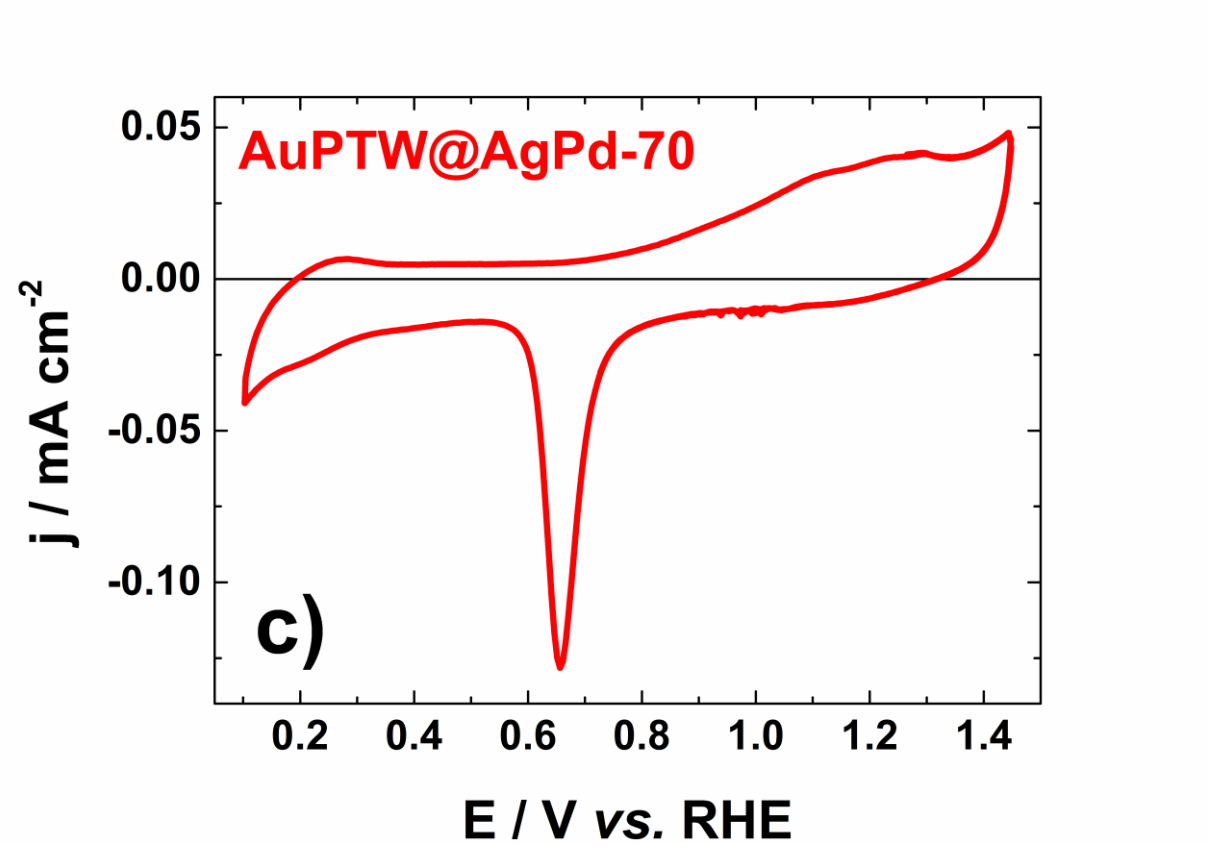


Figure VI.5: Cyclic Voltammograms of: **a)** AuPTW@Pd, **b)** AuPTW@AgPd−140, **c)** AuPTW@AgPd−70 in 0.1 mol L^{-1} KOH recorded at 20 mV s^{-1} and at a temperature of 20°C.

Figure VI.5 shows CVs of the core-shells nanorods: a) AuPTW@Pd, b) AuPTW@AgPd−140 and c) AuPTW@AgPd−70. All the CVs show the signature of palladium with a reduction peak at about 0.65 V *vs.* RHE and a zone of adsorption/desorption of hydrogen. In alkaline media, the hydrogen zone is less defined than in acid media [257, 509, 510]. The signature of gold is not observed (reduction peak around 1.2 V *vs.* RHE). The physical characterizations show that Pd shell of AuPTW@Pd is grown epitaxially [357], with (100) lateral and (111) tips facets. On the CVs, no peak attributed to (100) facets, presents at about 0.8 V *vs.* RHE, is visible for AuPTW@Pd (figure VI.5 a)) [257]. Hydrogen zone for AuPTW@Pd, as well as for PdNCs, is more defined than for AuPTW@AgPd nanorods.

In the case of AuPTW@AgPd, the signature of palladium is mostly present (figure VI.5 b) and c)). A small reduction peak of silver at around 1.05 V *vs.* RHE is visible on the voltammograms [506, 511]. The presence of silver is also noticed on the oxides region. The evolution of the CVs according to the number of cycles shows that the surface is enriched in palladium. Thereby the signal of silver is decreasing when the current density of the peak of palladium oxide reduction is increasing (Figure VI.6 a)). In the case of AuPTW@AgPd–70

(figure VI.6 b)), the current density of the peak centered at 0.9 V *vs.* RHE decreases and is attributed to the Pd–Ag alloy and current density attributed to the peak of reduction of silver increases. Moreover, the peak of palladium oxide reduction is shifted of few mV towards lower potential, which indicates the presence of an alloy between Ag and Pd [506].

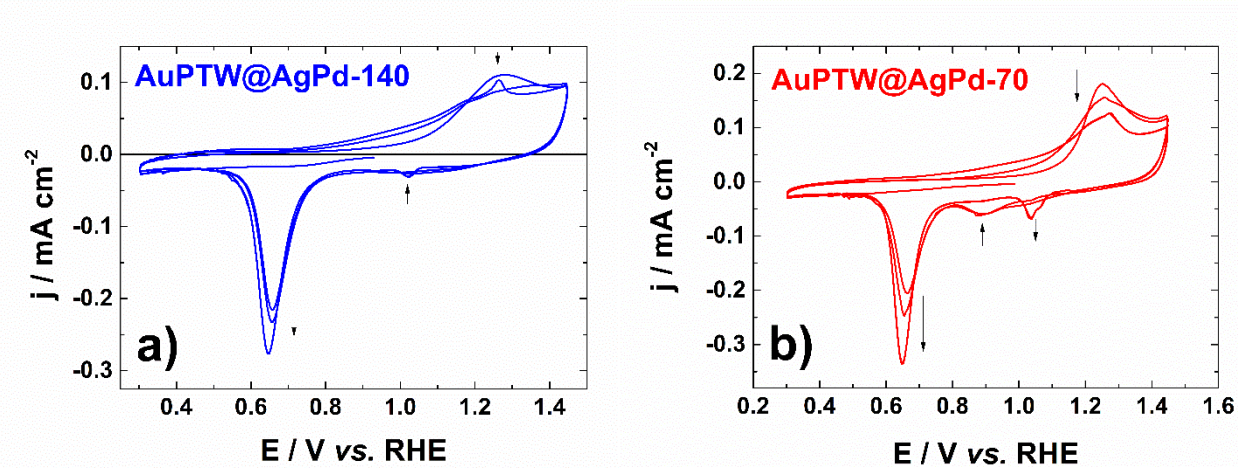


Figure VI.6: Cyclic Voltammograms of: a) AuPTW@AgPd–140 and b) AuPTW@AgPd–70 in 0.1 mol L^{-1} KOH recorded at 50 mV $s^{-1}$and at a temperature of 20°C. First, second and 10th cycles are displayed.

VI.2.2.2. CO-stripping in alkaline medium

Figure VI.7 shows the first cycle of CO-stripping in 0.1 mol L^{-1} KOH recorded at 20 mV s^{-1}. CO-stripping was not performed on AuPTW NRs since gold adsorbs weakly carbon monoxide. The CVs start from 0.3 V *vs.* RHE, then, the adsorbed monolayer of CO is oxidized into CO_2. CO-stripping can give information about active surface area (in acid media) or about the electronic structure of the surface. CO has a strong interaction with PdNCs, showing a sharp peak at 1.0 V *vs.* RHE. However, AuPTW@Pd displays a smaller peak towards CO-stripping but with a close onset potential. This weaker interaction can be attributed to the effect of gold core, since gold adsorbs weakly CO [228]. Indeed, physical characterizations show palladium is deposited mostly on the tips of AuPTW@Pd while the thickness on the lateral facets is about 3 nm. The lower current density of the CO oxidation peak observed on the core-shell indicates a lower poisoning [499]. In the case of AuPTW@AgPd nanorods, the oxidation peak is shifted towards higher potentials, particularly when the silver content is higher. The lower onset potential for CO oxidation on PdNCs and AuPTW@Pd indicates that these materials are more tolerant to CO. However, it has been shown in the literature that in the case of PdAg nanoparticles supported on carbon Vulcan XC−72R the adding of silver to palladium contributes to the oxidation of a monolayer of CO

at lower potentials [506, 512]. The present results showed that it is not the case with nanoparticles in shell configuration.

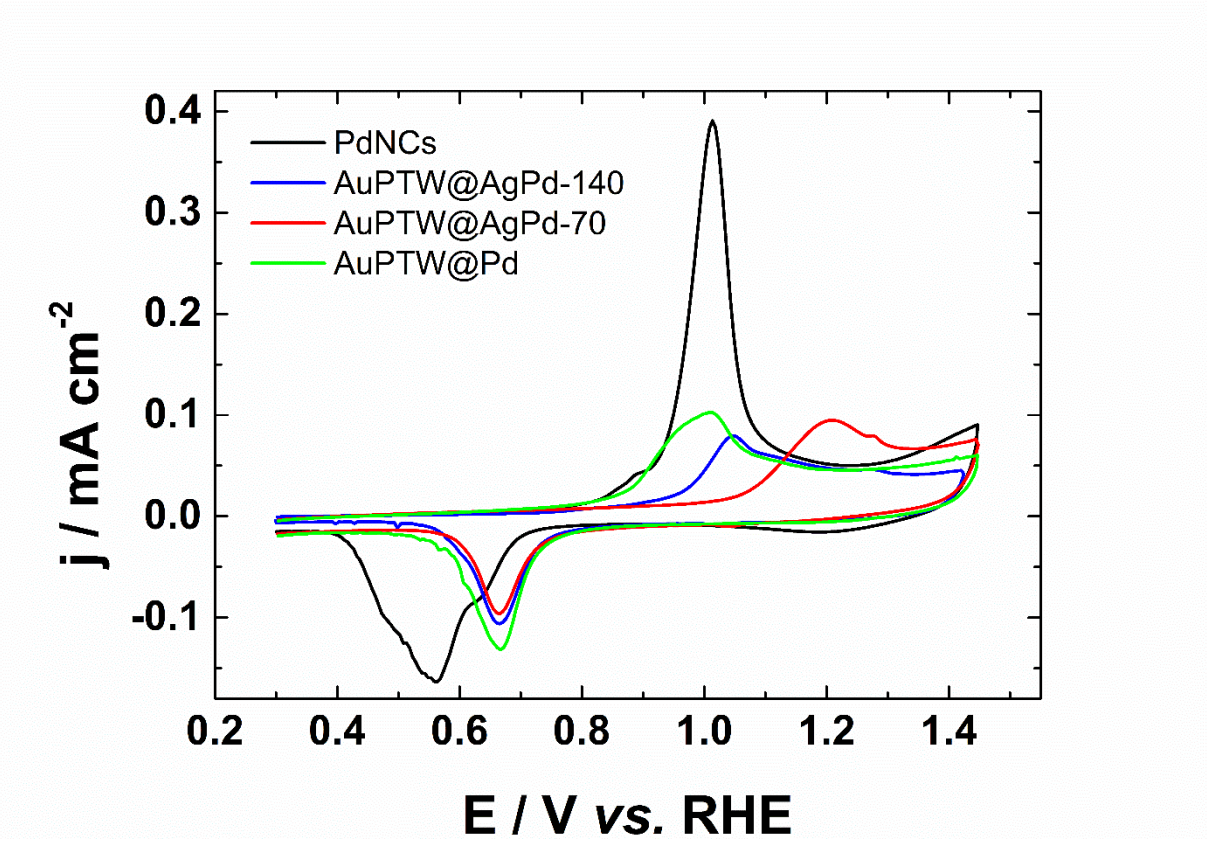


Figure VI.7: First cyclic voltammograms of each material towards CO-stripping in 0.1 mol L^{-1} KOH recorded at 20 mV $s^{-1}$and at a temperature of 20°C.

VI.2.3. Oxygen reduction reaction (ORR)

VI.2.3.1. Linear scan voltammetry in O_2-saturated alkaline medium

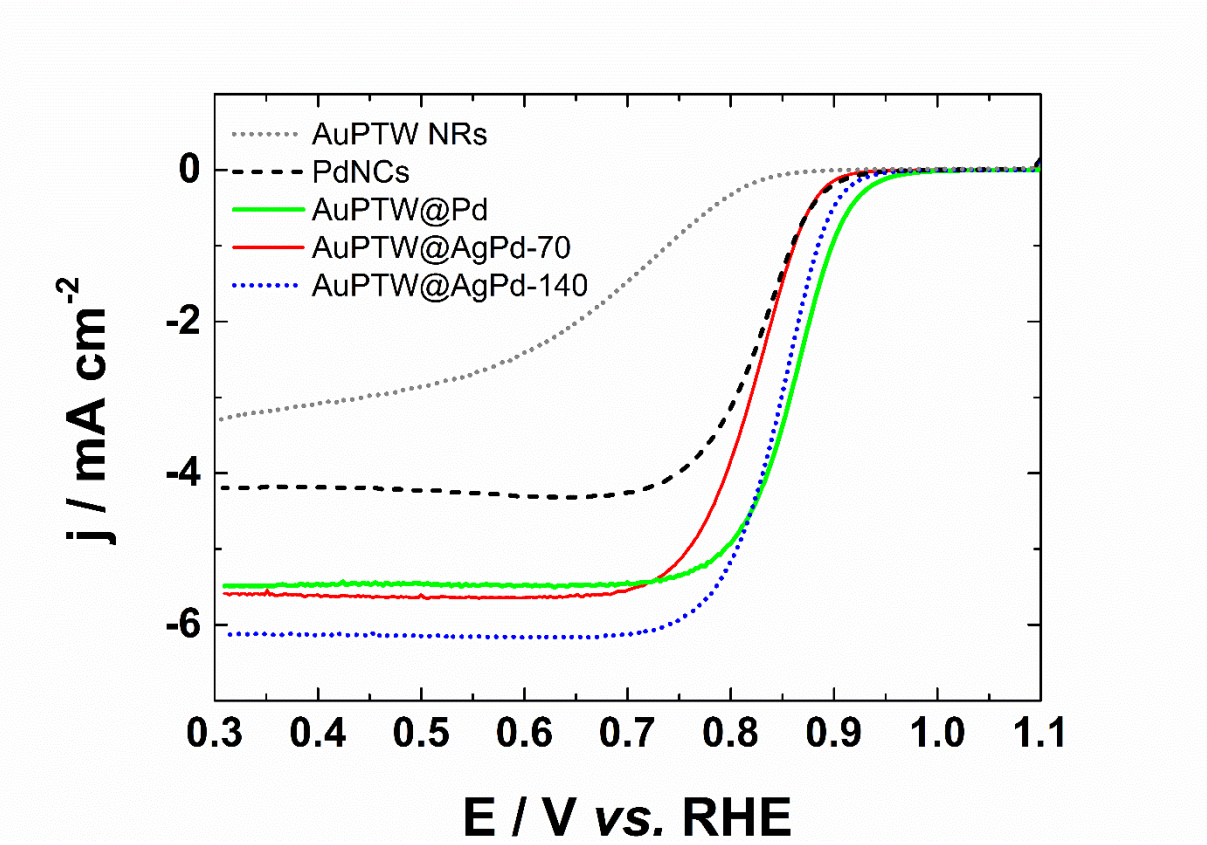


Figure VI.8: Linear polarization curves of the different NPs in 0.1 mol L^{-1} KOH recorded at 5 mV s^{-1}, at a temperature of 20°C and at 1600 rpm.

Figure VI.8 shows the linear polarization curves from 1.1 V to 0.3 V *vs.* RHE of the NPs in 0.1 mol L^{-1} KOH at a rotation speed of 1600 rpm. From upper to lower potential limits, they present three main parts: the activation region, the kinetic-diffusion region and the diffusion region. On the AuPTW NRs, the ORR starts around 0.8 V *vs.* RHE, displays a sluggish kinetics and never reaches a pure diffusion plateau. The half-wave potential ($E_{1/2}$) is around 0.7 V *vs.* RHE. As the (100) facets of gold are very active towards ORR, the presence of inactive (111) facets may have a great influence on the poor activity of AuPTW NRs [15, 250].The PdNCs showed better electrocatalytic activity since the ORR started 100 mV higher than AuPTW NRs.

All the core-shell nanoparticles (AuPTW@Pd, AuPTW@AgPd–70 and AuPTW@AgPd–140) present higher activities towards ORR, by comparison to pure gold and palladium, in terms of current density and overpotential required. The presence of a gold core enhances the activity

of the palladium shell. Indeed, gold can improve the electronic distribution within the palladium-based shell and then bring an important synergistic effect. The gold core causes ligand effect (electronic interaction) and strain effect (lattice mismatch). These effect are responsible of the up-shift of the d-band center and then improve the adsorption [395, 513, 514].

AuPTW@Pd shows the lower overpotential towards ORR, with an onset potential about 1.0 V *vs.* RHE. The effect of gold core is more present in this case because of the thin thickness of palladium shell on the lateral facets. Then, AuPTW@AgPd−140 shows also a lower overpotential than pure palladium and presents a diffusion current density little higher than the theoretical diffusion current density (6 mA cm^{-2}) calculated with Levich equation. However, a weak deviation of this value can be explained by the fact that this latter depends on a lot of parameters such as the diffusion coefficient of O_2 in solution, the bulk concentration of O_2 in the electrolyte, the temperature, etc. [515]. AuPTW@AgPd−140 presents a lower overpotential and a higher diffusion current density than AuPTW@AgPd−70 which means that a higher amount of silver does not favor ORR. The structure effect of the dendritic Au@AgPd nanorods is not obvious, however it was shown that highly porous Pd-based nanoshells and PdNi hollow nanoparticles with porous structure have a very high activity compared to Pd/C and Pt/C [505, 516]. According to the literature, the porosity has a beneficial effect to enhance oxygen reduction reaction.

VI.2.3.2. Calculations: Koutecky-Levich and Tafel plots

To calculate, the kinetic parameters of ORR on the NPs, linear polarizations at different rotation speeds (400, 900, 1600, 2500 rpm) were recorded (Figure VI.9). The linear polarizations recorded on AuPTW NRs are also shown. According to Levich equation, the current density of diffusion is proportional to the square root of rotation speed:

$$j_L^{diff} = 0.201nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_0\sqrt{\Omega} = B\sqrt{\Omega}$$

With j_L^{diff} the limiting current density (mA cm^{-2}), n the number of exchanged electrons, D the diffusion coefficient of O_2 in KOH (1.9×10^{-5} cm^2 s^{-1}), C_0 the O_2 concentration in the KOH (1.2×10^{-6} mol cm^{-3}), ν the cinematic viscosity (1.0×10^{-2} cm^2 s^{-1}), F the Faraday constant (F = 96485 C), Ω the speed rotation of the electrode (rpm).

Koutecky-Levich equation is expressed as follow:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_L^{diff}} + \frac{1}{j_k} = \frac{1}{B\sqrt{\Omega}} + \frac{1}{j_k}$$

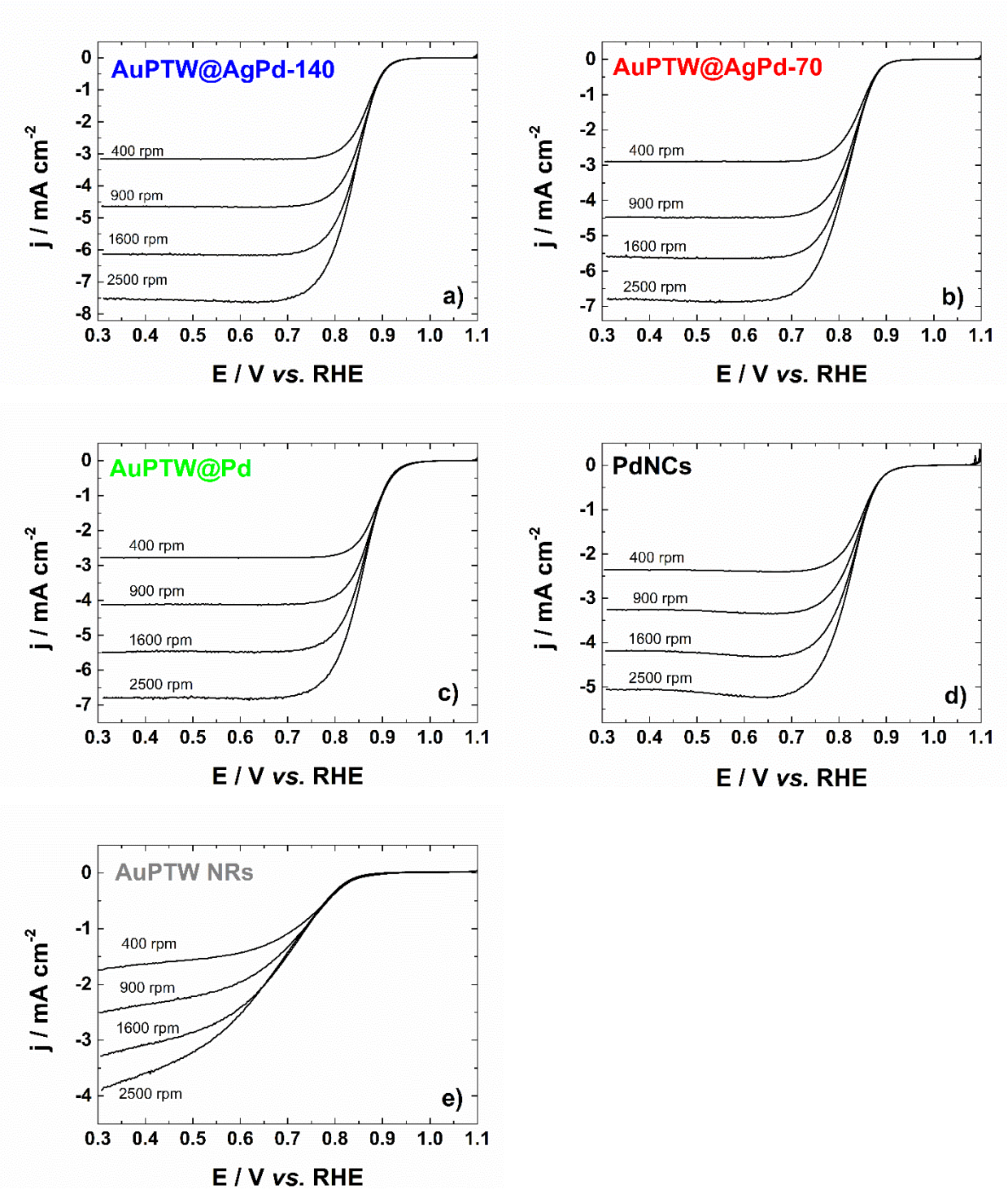


Figure VI.9: Linear polarizations of the different NPs at different rotation speeds in 0.1 mol L^{-1} KOH recorded at 5 mV s^{-1} and at a temperature of 20°C.

To determine the kinetics parameters, the Koutecky-Levich plots were obtained at different potential values by plotting $|j^{-1}|=f(\Omega^{-1/2})$. The kinetic current density (j_k) can be obtained from the intercept and the number of exchanged electrons from the slope. Figure VI.10 shows the Koutecky-Levich plots for each material at different potentials (the potentials increase in the direction of the arrow).

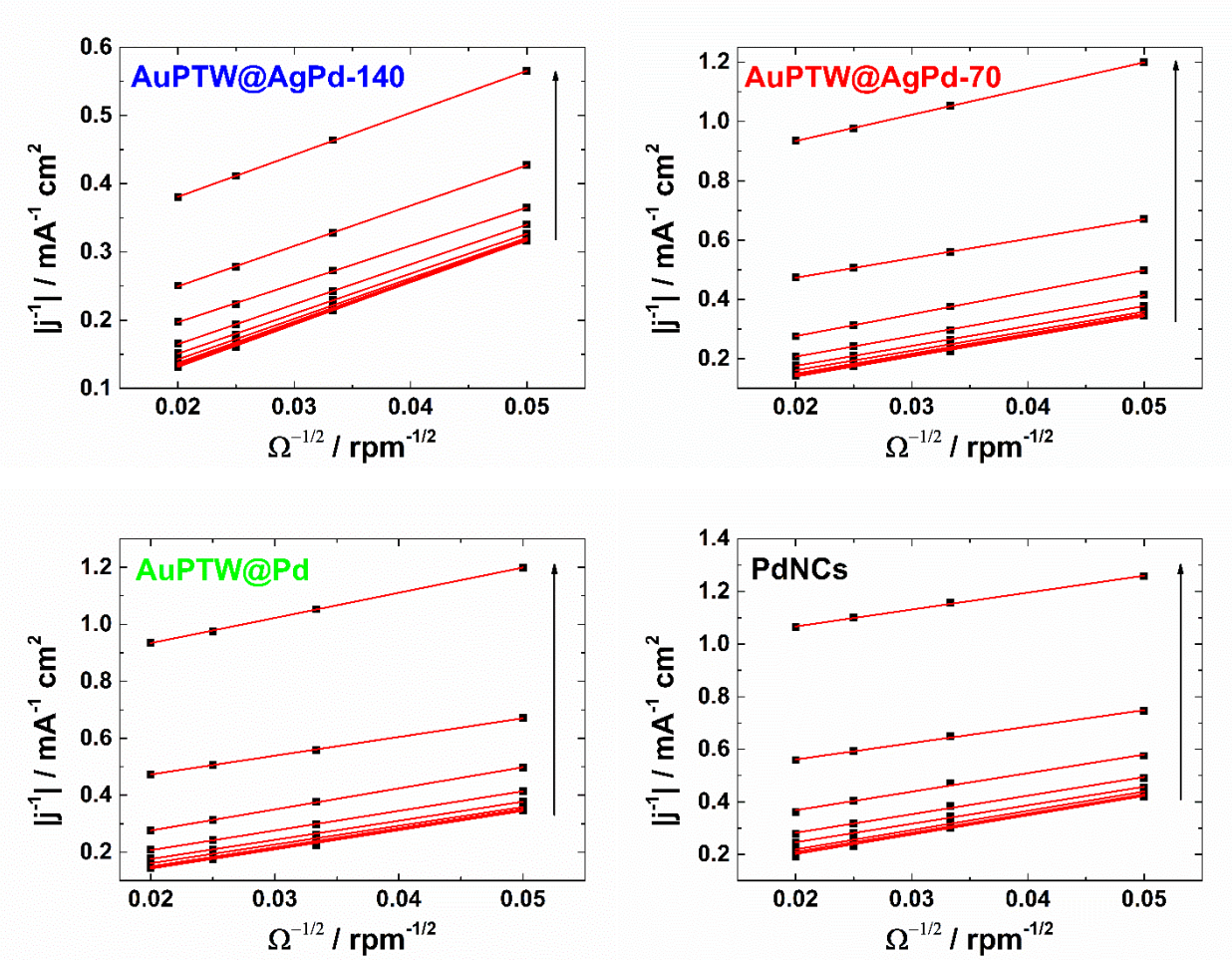


Figure VI.10: Koutecky-Levich plots obtained on each material for different values of potentials.

The limiting current density (j_L) was determined by plotting $j_k^{-1}=f(E)$. This value of limiting current density corresponds to j_k when $(E-E_{eq})\rightarrow +\infty$.

From Koutecky-Levich equation, the kinetic current density can also be expressed as follow:

$$\frac{1}{j_k}=\frac{1}{j_L}+\frac{1}{j_0 e^{-\eta/b}}=\frac{1}{j_L}+\frac{1}{j_0\, e^{-(E+E_{eq})/b}}$$

$$\eta = E - E_{eq} = \left(-b\, ln\frac{j_L}{j_0}\right) - (b\, ln\frac{j_k}{j_L - j_k})$$

With j_L the limiting current density (mA cm^{-2}), η the overpotential (mV) also exprimed as $E-E_{eq}$, j_0 the exchange current density (mA cm^{-2}), b the Tafel slope (mV dec^{-1}).

Figure VI.11 shows the Tafel plots. They were obtained by plotting $(E-E_{eq})=f(\log(j_k/(j_L-j_k))$. From theses plots, the Tafel slopes were obtained and the exchange current density (j_0) were determined from these plots.

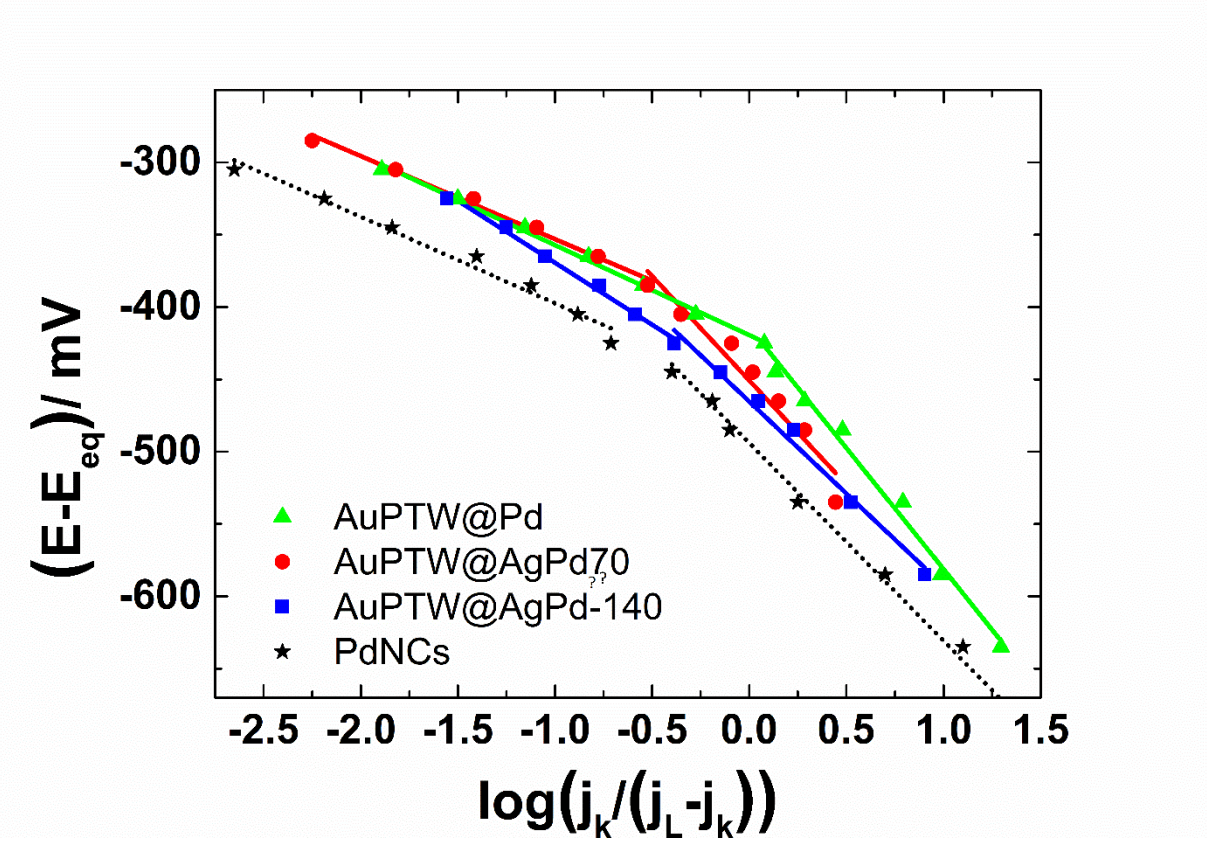


Figure VI.11: Tafel plots obtained for each material.

Table VI.2 shows the different parameters obtained with Koutecky-Levich and Tafel plots and the half-wave potential ($E_{1/2}$). The values of half-wave potential ($E_{1/2}$) evaluate the ability of the catalysts to reduce the overpotential required [517]. AuPTW@Pd present the highest value of $E_{1/2}$, followed by AuPTW@AgPd−140. The values are superior to the half-wave potential measured on AuPTW NRs which is $E_{1/2}$ = 0.7 V *vs.* RHE, more than 100 mV lower than the other materials. The presence of (100) lateral facets on AuPTW@Pd may improve the onset potential, as (100) is most active plane towards ORR [257]. It is assumed that at low overpotentials, the Tafel slope between 60–85 mV dec^{-1} is typical of the adsorption isotherm of Temkin while at high overpotentials, the Tafel slope between 125–175 mV dec^{-1} is typical of the adsorption isotherm of Langmuir [518]. The differences between the values of slopes

according to the potential range is attributed to a change of the reaction mechanism or rate determining step. The higher kinetics at low overpotentials observed on AuPTW@AgPd−140 could be due to the weaker HO binding, which provide more active sites available [519]. At low overpotentials, AuPTW@AgPd−140 presents the higher j_0, while PdNCs presents the lowest value (also at high overpotentials). At high overpotentials, AuPTW@Pd presents by far the highest j_0.

Table VI.2: Kinetics parameters obtained for each material with Koutecky-Levich and Tafel plots, at low and high overpotentials (η), b is in mV dec^{-1}, j_0 in $\times 10^{-3}$ mA cm^{-2} and $E_{1/2}$ in V *vs.* RHE.

	n	**$E_{1/2}$**	**b (↘η)**	**b (↗η)**	**j_0 (↘η)**	**j_0 (↗η)**
PdNCs	3.5	0.83	57	144	0.002	23
AuPTW@Pd	3.5	0.86	62	167	0.03	585
AuPTW@AgPd–70	3.7	0.82	60	137	0.004	41
AuPTW@AgPd–140	4.0	0.84	85	127	0.65	31

The number of exchanged electrons obtained from the slope of Koutecky-Levich plots is close to 4, especially for AuPTW@AgPd–140 (n = 4.0). That means the complete reduction of oxygen into HO^- occurs. The values of the number of exchanged electrons of 3.5 obtained for PdNCs and AuPTW@Pd indicated that some O_2H^- species were formed via a two-electron mechanism, which is not favored. Silver can break the O−O bond and help to favor the reduction of oxygen into water at low overpotential [499, 500]. A number of exchanged electron of 4 was determined in the literature for cubic palladium nanoparticles, the lower value of 3.5 can be explained by the non-perfect cubic shape of the PdNCs [257].

VI.3. Conclusions

Different core-shell (AuPTW@Pd) NPs were prepared by seeded-growth method and studied electrochemically in this work. Cyclic voltammetry in alkaline media permitted to evaluate the composition of the surface of AuPTW@AgPd nanorods and determine that AuPTW@AgPd−70 is richest in silver than AuPTW@AgPd−140. Oxygen reduction reaction was investigated on these materials with a rotating disk electrode. The presence of gold core is improving the reaction with lower overpotentials and higher diffusion current densities, by comparison to PdNCs enclosed by active (100) facets. Moreover, the presence of palladium

on the gold core greatly improves its low reactivity. If the value of exchanged current density at low overpotential is considered to evaluate the materials, AuPTW@AgPd−140 is by far the most efficient catalyst. The presence of silver within the palladium shell has an oxophilic effect which improves the breaking of O−O bond and then enhances ORR by increasing the diffusion current densities and favoring a four-electron pathway. Moreover, the dendritic structure provides also an improvement of the activity.

VI. PROMOTING PALLADIUM ELECTROCATALYTIC ACTIVITY TOWARDS ORR AND GLYCEROL OXIDATION BY PENTATWINNED GOLD NANORODS CORE – PART II: GLYCEROL OXIDATION

VI.5. Introduction

Glycerol appears as an attractive substrate molecule to supply the fuel cell. Indeed, alcohols are an alternative to replace fossil fuels. Glycerol can be produced from biomass and is renewable. The selective oxidation of this cheap molecule leads to high-added-value products for chemical and pharmaceutical industry. The main challenges for this purpose are the control of the selectivity and the resistance to surface's poisoning towards intermediates as carbon monoxide [520]. Glycerol oxidation was studied on gold single-crystals and nanoparticles in both acidic and alkaline media [230-232, 508]. Palladium electrodes were also intensively studied towards this reaction. Indeed, palladium and palladium-based materials exhibit activities close to platinum and is cheaper and much more abundant [521, 522]. Particularly, it was shown that the addition of metals like nickel or silver improves the activity [234-236, 512]. The addition of silver permits to remove easily the adsorbed carbon monoxide (CO), leading to more active sites, and improves alcohol oxidation [234, 235]. The construction of trimetallic PdAuAg nanocages allowed to obtain higher activities to glycerol oxidation than that of commercial Pd [237].

In this part, unsupported gold and gold-based core-shell nanoparticles were studied towards glycerol oxidation in alkaline media. Cyclic voltammetry and the oxidation of a monolayer of CO (CO-stripping) were performed in order to evaluate the surface and the interaction of the molecule of CO at the surface. The physical characterizations of the studied materials are reported previously in the first part of the chapter VI which concerns oxygen reduction reaction.

VI.6. Results and discussion

VI.6.1. Cyclic voltammetry in alkaline medium

Figure VI.12 shows the cyclic voltammograms (CVs) of the nanoparticles in 0.1 mol L^{-1} NaOH, at a scan rate of 50 mV s^{-1}. The CVs in NaOH medium are a slightly different than CVs in KOH medium (shown previously in the chapter VI) because of cation effect. Indeed, the properties of these electrolytes depend on the different atomic nature of sodium and potassium cations [498, 503]. The CV of gold pentatwinned nanorods (AuPTW NRs) exhibits characteristics similar to those of Au (100) single crystal [57, 474]. The main peak in the oxide region at 1.40 V *vs.* RHE and the small peak at 1.15 V *vs.* RHE can be attributed to (100) facets. During the backward scan, oxides reduction occurs at 1.06 V *vs.* RHE followed

by a shoulder at around 0.9 V *vs.* RHE also observed on Au (100) CV. The oxidation peak at 1.25 V *vs.* RHE could also be attributed to (111) planes that enclose the NRs tips.

The voltammograms of core-shell nanoparticles show the gold core is completely covered by the shell (no reduction peak around 1.06 V *vs.* RHE). The signature of palladium is mostly present with a reduction peak at about 0.65 V *vs.* RHE corresponding to the oxides' reduction and a zone of adsorption/desorption of hydrogen, less defined than in acid medium [257, 504, 509, 510]. Moreover, the fingerprint associated to the presence of (100) facets is not visible on the CVs of PdNCs and AuPTW@Pd. Indeed, in the case of palladium, (100) facets display anodic peaks at about 0.6 V and 0.8 V *vs.* RHE, which are not visible on the voltammogram. [257, 509, 510].

In the case of AuPTW@AgPd nanorods, the signature of palladium is mostly present (reduction peak at 0.65 V *vs.* RHE). A small reduction peak of silver at around 1.05 V *vs.* RHE is visible on the voltammograms [506, 511]. When the number of cycle increases, the peak attributed to the reduction of silver decreases and thus the surface is enriched in palladium. The presence of silver is also noticed on the oxides region, especially for AuPTW@AgPd–70. Moreover, as it was shown in the case of supported nanoparticles AgPd/C in KOH medium, the peak of palladium oxide reduction is shifted of few mV towards lower potential, which indicates the presence of an alloy between Ag and Pd [506].

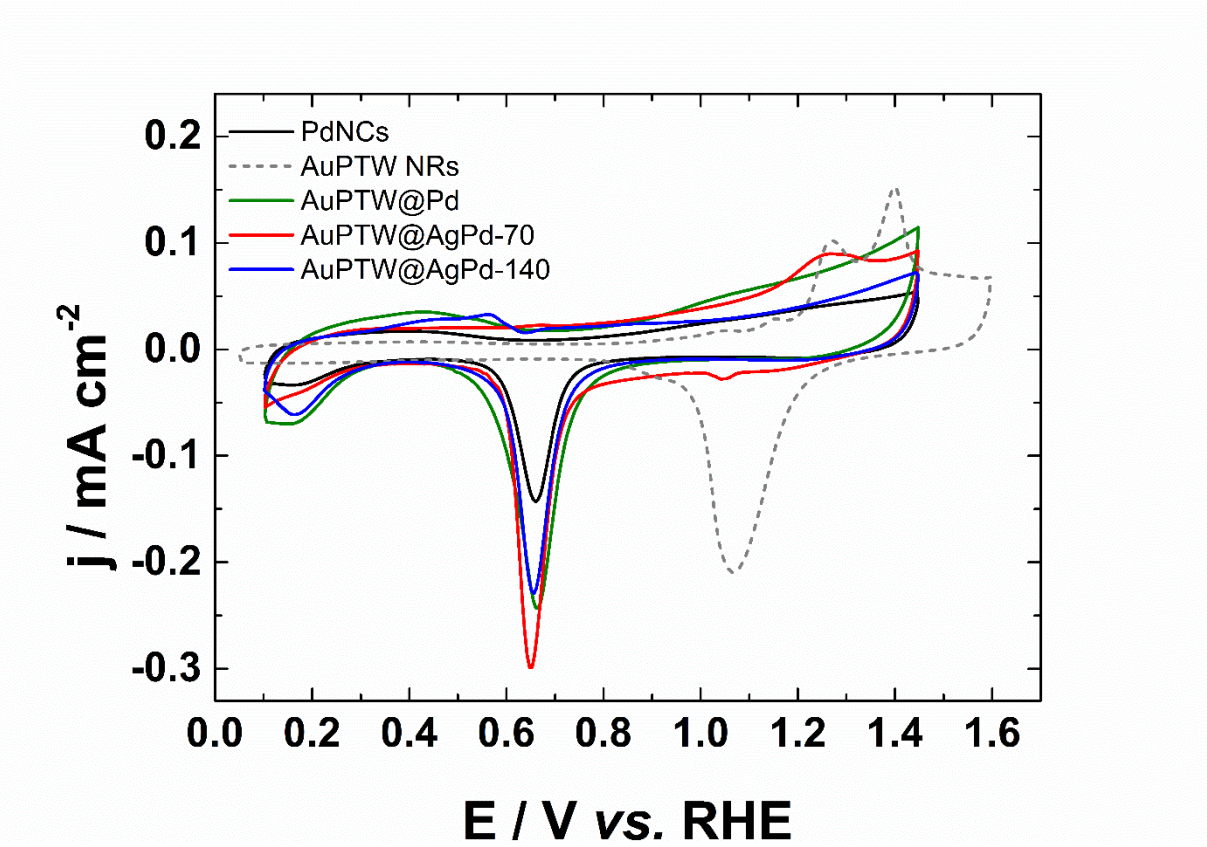


Figure VI.12: Cyclic voltammograms of the different nanoparticles in 0.1 mol L^{-1} NaOH recorded at 50 mV s^{-1} at a temperature of 20°C.

VI.6.2. CO-stripping in alkaline media

CO-stripping has been carried out to evaluate the behavior of adsorbed CO on NPs' surfaces. Indeed, CO is an intermediate during glycerol oxidation and can act as a poison [515]. Figure VI.13 shows the first CV cycles showing the oxidation of adsorbed carbon monoxide in 0.1 mol L^{-1} NaOH, at a scan rate of 20 mV s^{-1}. The CVs start from 0.3 V *vs.* RHE, then, the adsorbed monolayer of CO is oxidized into CO_2. CO has a strong interaction with AuPTW@Pd and PdNCs, showing a sharp peak at around 0.9 V *vs.* RHE. However, the onset potential of the oxidation peak observed on AuPTW@Pd is shifted of about 20 mV towards lower potentials, which can mean CO is more easily oxidized on AuPTW@Pd than on PdNCs. The oxidation peak of PdNCs presents a slight higher current density than AuPTW@Pd. This weaker interaction can be attributed to the effect of gold core, since gold adsorbs weakly CO [228, 523]. Indeed, physical characterizations show palladium is deposited on the lateral facets with a thickness about 3 nm. The lower current density of the CO oxidation peak observed on the core-shell indicates a lower poisoning with CO [499]. In the case of AuPTW@AgPd nanorods, the oxidation peak is shifted towards higher potentials,

particularly when the silver content is higher. For AuPTW@AgPd–140, the current density of the peak is two-times lower than for AuPTW@Pd. In the case of AuPTW@AgPd–70, the CO oxidation is not obvious and is observed in a wide and small peak of oxidation with a maximum current density at 1.0 V *vs.* RHE. The lower onset potential for CO oxidation on PdNCs and AuPTW@Pd indicates these materials are more tolerant to CO. However, it has been shown in the literature that in the case of Pd–Ag nanoparticles supported on carbon Vulcan XC−72R the adding of silver to palladium contributes to the oxidation of a monolayer of CO at lower potentials [506, 512].

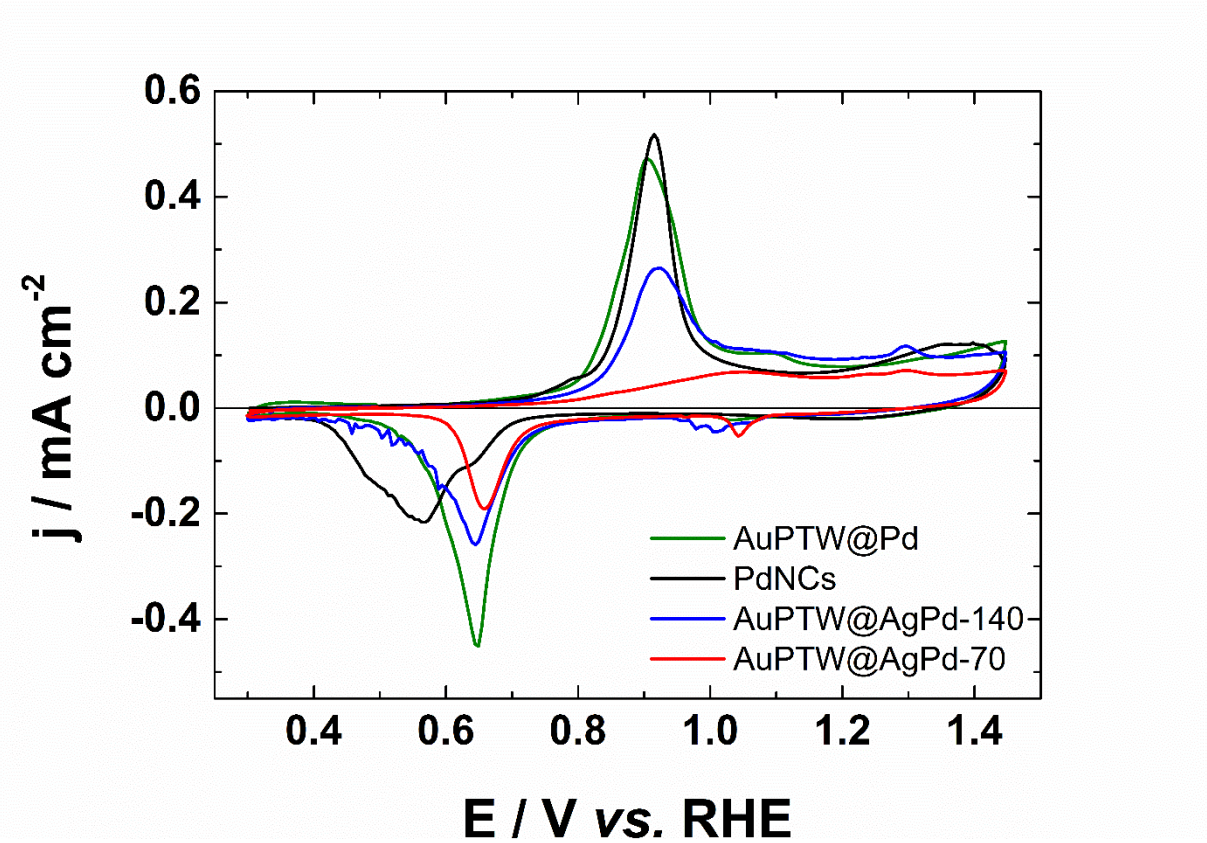


Figure VI.13: First cyclic voltammograms towards CO-stripping of the different NPs in 0.1 mol L^{-1} NaOH recorded at 20 mV s^{-1} at a temperature of 20°C.

VI.6.3. Glycerol oxidation in alkaline medium

The activity of gold and core-shell nanoparticles have been evaluated towards glycerol oxidation. Figure VI.14 shows the CVs (forward scan) of the nanoparticles in alkaline medium in presence of glycerol, at a scan rate of 20 mV s^{-1}. The behavior of gold is the same as observed in the literature, with a high current density [230, 232]. It was shown that gold octahedron enclosed by (111) facets are more active than gold nanocubes enclosed by (100) facets [14]. The onset potential for glycerol oxidation on AuPTW NRs is about 0.6 V *vs.* RHE

and the maximum current density reaches 9 mA cm^{-2}. For gold surfaces, it was shown also that the reaction of oxidation of glycerol is sensitive to the adsorption of hydroxyl species [232]. Indeed, the onset potentials of glycerol oxidation on gold single crystals are linked to the adsorption of hydroxyl species [518].

AuPTW@Pd displays a maximum current density of 0.5 mA cm^{-2} which is about 4 times lower than for PdNCs (2 mA cm^{-2}). It is not clear if the gold core has a beneficial effect towards glycerol oxidation, since PdNCs and AuPTW@Pd display the same onset potential of 0.75 V *vs.* RHE. It was shown in the literature that the addition of gold to Pt/C and Pd/C improves glycerol oxidation in alkaline medium [524]. The low current density observed on AuPTW@Pd can be due to the size effect. Indeed, the size of PdNCs is 19.50 ± 1.92 nm which is much smaller than the size of AuPTW@Pd (length: 154.74 ± 71.08 nm, diameter: 36.01 ± 3.52 nm). According to literature, palladium nanocubes, preferentially enclosed by (100) facets, exhibit higher activity than spherical nanoparticles [504].

In the case of AuPTW@AgPd nanorods, the presence of silver has an influence on glycerol oxidation. By comparison to AuPTW@Pd, the onset potentials and the current densities are improved. AuPTW@AgPd−70 displays an onset potential of 0.55 V *vs.* RHE and AuPTW@AgPd−140 of 0.6 V *vs.* RHE. The maximum current densities are 4 and 2 times higher for AuPTW@AgPd−70 and AuPTW@AgPd−140, respectively, by comparison to AuPTW@Pd. According to the CVs in 0.1 mol L^{-1} NaOH, AuPTW@AgPd−70 has its surface richer in silver than AuPTW@AgPd−140. CO-stripping experiments shows CO has a weaker interaction with AuPTW@AgPd–70 than with AuPTW@AgPd–140 [506, 525-527]. This effect explains the higher activity of the AuPTW@AgPd–70, its surface is less poisoned by the intermediate CO. It is noted that the alloy Pd−Ag was reported in the literature for many oxidation reactions, including glycerol [243, 499, 506, 512]. It was reported that the potential of the oxidation peaks are lower than the peak potential reported on Au–Ag–Pd and Ag–Pd nanocages prepared by galvanic replacement towards glycerol oxidation [237]. Moreover, DFT showed the d-band center of palladium is up-shifted (from 3.89 to 4.09 Å) which exhibit a higher catalytic activity (more active sites), stability and tolerance to carbon monoxide [90]. The shift of the d-band has also an effect on the adsorption of hydroxyl (HO^-) species. Indeed, more HO^- are adsorbed, which provides more active sites [514]. As the structure of the AuPTW@AgPd nanorods is dendritic, mostly enclosed by high-index facets, the surface structure may also improves glycerol oxidation [499, 513, 528].

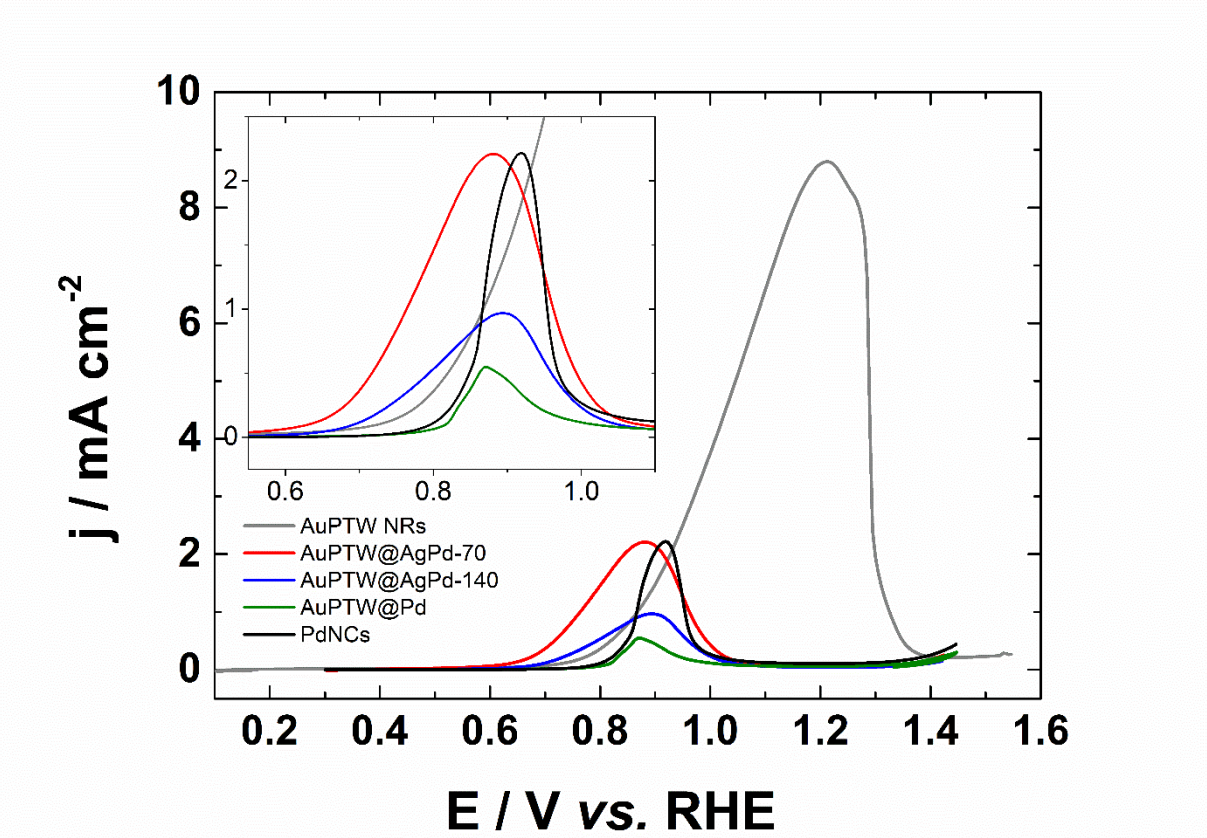


Figure VI.14: Cyclic voltammograms (forward scan) of the different nanoparticles in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 0.1 mol L^{-1} glycerol recorded at 20 mV s^{-1} at a temperature of 25°C.

VI.7. Conclusion

Gold and gold-based core-shell synthesized by seeded-growth method were investigated towards glycerol oxidation in alkaline medium. The effect of the gold core on the palladium shell was investigated as well as the effect of the adding of palladium to the shell. Cyclic voltammetry and CO-stripping permitted to explain the origin of the activity. The addition of silver to the palladium shell improves glycerol oxidation by giving a higher activity and tolerance towards CO, by comparison to pure palladium electrode. The easier removal of CO provides more active sites for the reaction. However, the effect of gold core is not obvious in this study. Further investigations can be performed like an electrolysis and the analysis of the reaction products, in order to study the selectivity of the catalysts.

VII. EFFECT OF THE METALLIC SHAPE-DIRECTING AGENTS USED IN THE SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES ON THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY

VII.1. Introduction

At nanoscale, gold materials exhibit outstanding properties, compared to bulk gold, which can be exploited in a large range of applications [484, 529]. These properties are shape and size dependent [1, 3]. Therefore, the control of their size, shape and crystallographic orientation during their synthesis becomes a key step in determining the active site at their surface.

Seeded-growth method is by far the most reported way of synthesis to obtain nanoparticles with various shapes, cristallographic orientations and sizes [32, 267, 269, 530]. In order to control the direction of the growth, the use of surfactants or shape-directing agent is required. The selective passivation of the facets with surfactants or shape-directing agents lead to create complexe geometries [266]. The most used shape-directing agent is the silver ion. Indeed, silver ion stabilizes the high-index facets and permits to obtain anisotropic nanoparticles as nanorods, convexe or concave nanocubes [98, 328]. Moreover, it was shown after the synthesis that gold nanorods contain less than 5% silver at their surface [9]. Silver ion is working with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) by creating a complexe as $Ag–Br–CTA^+$ adsorbed at the gold surface [531]. Another metallic shape-directing agents like copper are used and lead to cubic shape which involves (100) facets [113, 532]. A synergetic effect by palladium and silver ions was reported in polyol method to tune the shape [335]. Indeed, the association of these two shape-directing agents allows the formation of high-index facets and various shapes, according to the ratio between silver and palladium ions which is introduced. Works about the co-reduction of gold and palladium salts were reported, many shapes were obtained by changing pH, additives and concentrations of metallic salts [114]. However, the effect of the remaining silver or copper on the electrocatalytic activity of such nanoparticles was never reported. Indeed, silver-assisted prepared nanoparticles reported in electrocatalysis field were considered as silver-free [15, 250]. Moreover, gold and gold-based nanoparticles are intensively studied in electrocatalysis and reported in many reactions of oxidation of organic molecules [11, 14, 118, 151, 395, 438, 533]. Particularly, glucose oxidation was carried for various applications as sensors or bio fuel cells [37, 438, 534, 535]. This reaction is dependant of the shape and crystallographic orientation as it was shown on single-crystals and nanoparticles [195, 200, 203, 407, 477]. Bimetallic structure as Au–Pt, Au–Ag, Au–Cu or Au–Pt were studied in order to improve the stability or dehydrogenation step [133, 213, 217, 218, 534, 536, 537]. Gold nanorods and gold concave nanocubes prepared in presence of silver were studied towards glucose oxidation [203, 407, 459].

In this work, gold based nanoparticles were prepared by using silver and palladium as different metallic shape-directing agents. These particles were characterized by microscopy and by electrochemical methods. Cyclic voltammetry was used to evaluate the surface of the nanoparticles. Then, the oxidation of glucose was carried in alkaline medium to determine the effect of each shape-directing agent.

VII.2. Results and discussion

VII.2.1. Physical characterizations

VII.2.1.1. Transmission electron microscopy

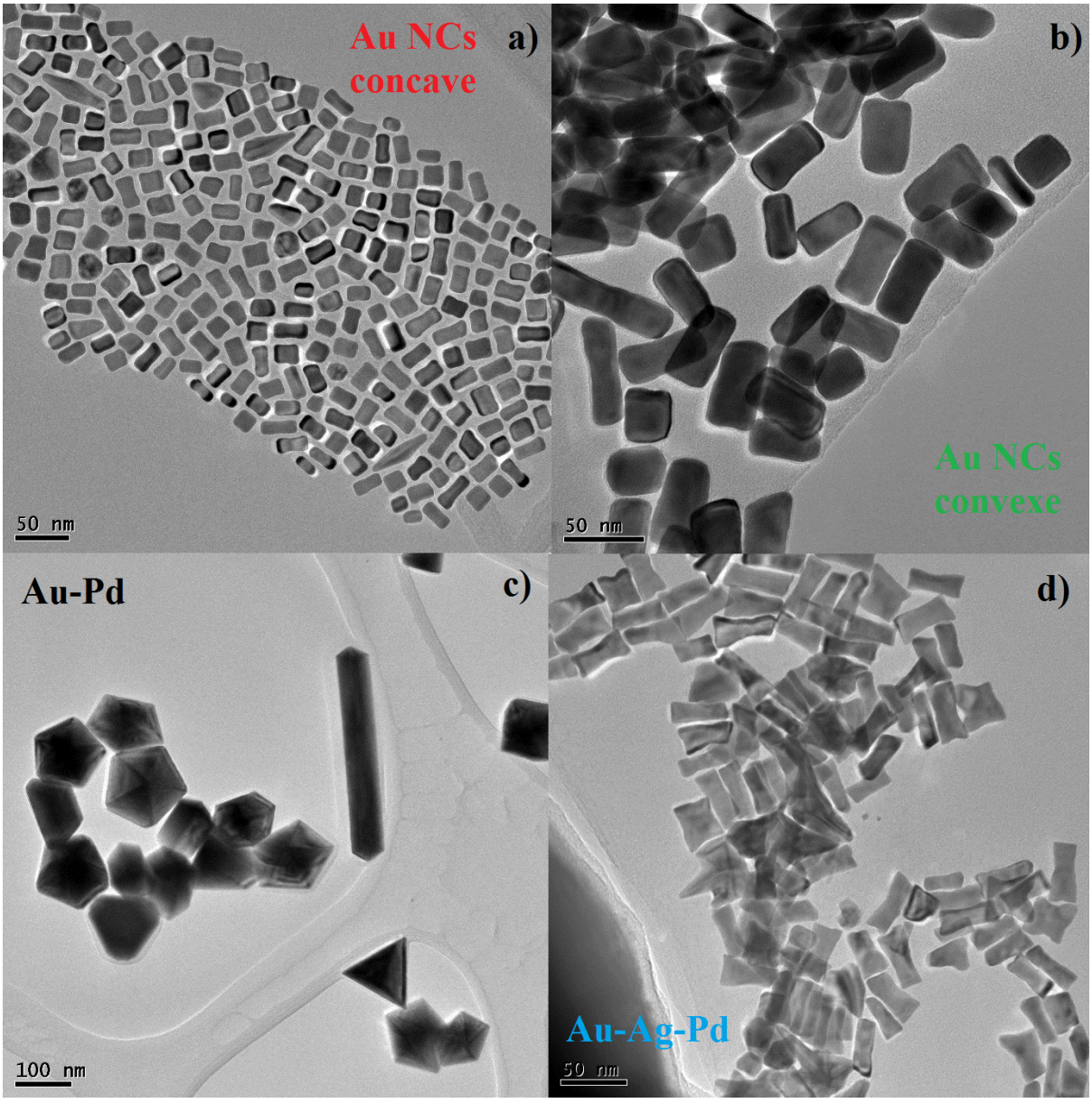


Figure VII.1: Transmission electron microscopy images of the nanoparticles: **a)** Au NCs concave, **b)** Au NCs convexe, **c)** Au–Pd NPs and **d)** Au–Ag–Pd NPs.

Figure VII.1 shows the transmission electron microscopy (TEM) images of the synthesized NPs. Au NCs convexe present an elongated shape by comparison to Au NCs concave. This is explained by the different interactions with the counter-anion of the surfactant. Indeed, silver interacts with the bromide anion of CTAB to block the lateral facets of gold nanoparticles and

favorize the anisotropic growth [263, 319]. The facets of the NCs are enclosed by high-index planes from the zone [110]–[100] as (720) and (520) which are a succession of (310) and (210) planes [97, 98, 273, 328]. Moreover, Au NCs concave present smaller sizes than Au NCs convexe. Au–Pd NPs shows twinned particles with no defined shapes (triangles, rods). Their size are higher than 100 nm. The trimetallic Au–Ag–Pd NPs displays elongated "dogbone" shape with length around 50 nm.

VII.2.1.2. Scanning electron microscopy

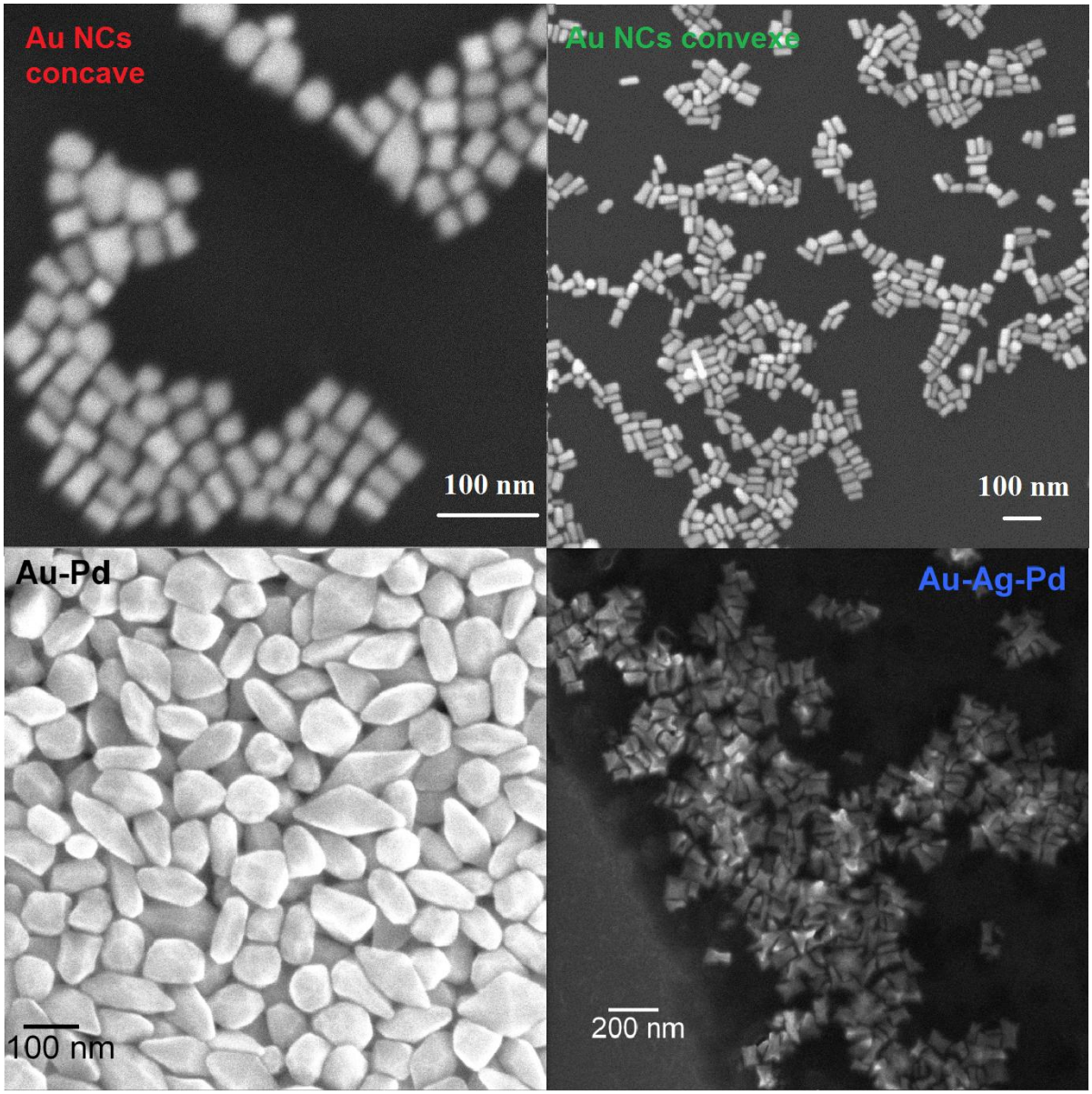


Figure VII.2: Scanning electron microscopy images of the nanoparticles: **a)** Au NCs concave, **b)** Au NCs convexe, **c)** Au–Pd NPs and **d)** Au–Ag–Pd NPs.

The scanning electron microscopy (SEM) images (figure VII.2) show the morphology of the nanoparticles. The cubic shape of Au NCs concave is observed, as well as the elongated shape on Au NCs convexe. Au–Pd are anisotropic and faceted nanoparticles without defined shape, as it is observed on TEM pictures. The shape of Au–Ag–Pd was obtained in the literature, which can be described as a "dogbone nanorod" [538]. These nanoparticles are mainly enclosed by high-index planes from the zone [110]–[100] [538].

VII.2.1.3. UV–visible measurements

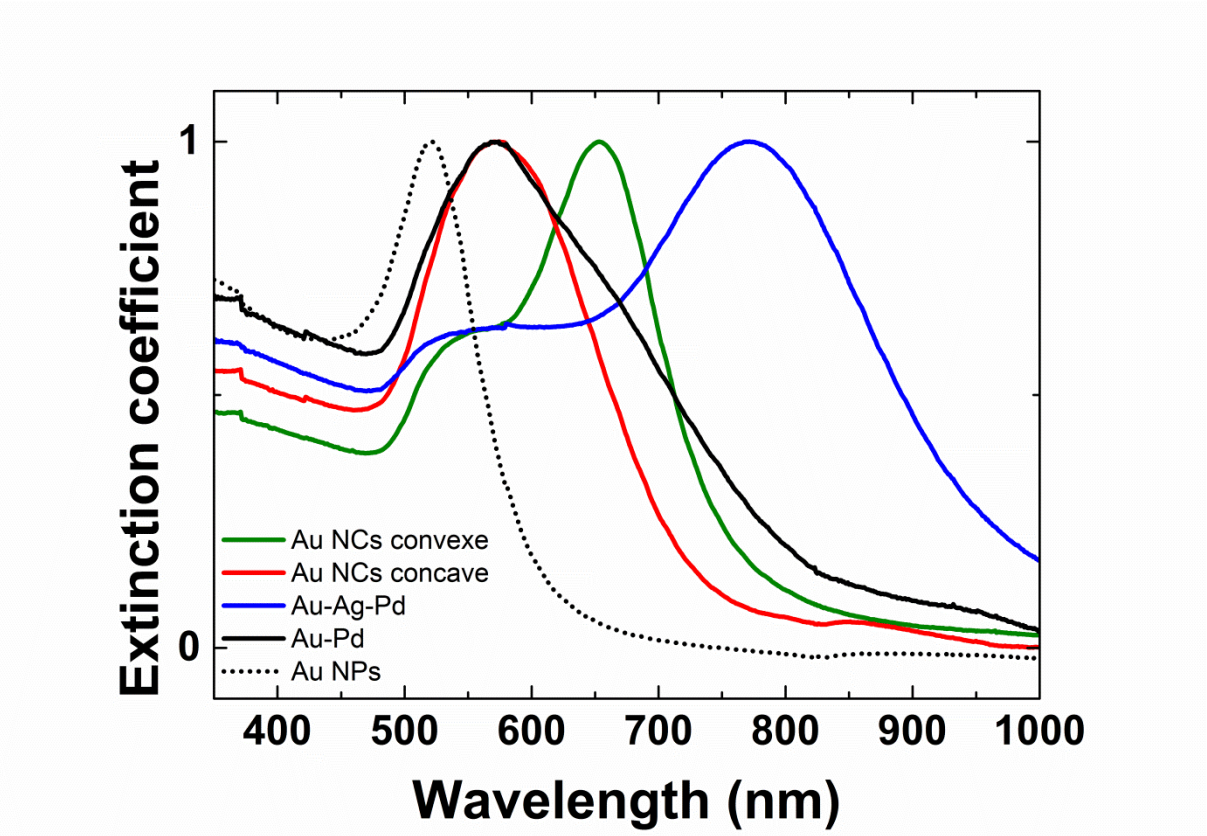


Figure VII.3: UV–visible spectra of the gold-based nanoparticles, dispersed in water.

Figure VII.3 shows the UV–visible spectra of the colloidal suspension containing the nanoparticles. Spherical gold nanoparticles possess a single plasmon peak at 520 nm. Au NCs concave possess a large single plasmon at 570 nm, which indicates an isotropy [341]. The nanoparticles Au–Pd display a large and asymetric peak. For anisotropic nanoparticles like nanorods (NRs), the bands correspond to the surface plasmon resonance (SPR) related to the transverse and longitudinal components, respectively. Longitudinal component band position depends on the aspect ratio and the diameter of NRs and can be easily tuned by varying parameters of synthesis [471, 472]. Transversal SPR band of Au–Ag–Pd is red-shifted

compared to Au NCs convexe, meaning that Au–Ag–Pd have a higher aspect ratio than Au NCs convexe, as it is seen on microscopy images.

VII.2.1.4. ICP–OES

Table VII.1: Summary of the molar percentages of Au, Ag and Pd determined by ICP−OES.

	%Au	**%Ag**	**%Pd**
Au NCs concave	91	9	–
Au NCs convexe	96	4	–
Au−Pd	82	–	18
Au−Ag−Pd	93	1	6

Table VII.1 shows the molar percentages of Au, Ag and Pd obtained by ICP–OES. For the nanoparticles synthesized in presence of $AgNO_3$, results show the presence of silver. Au NCs convexe contains 4 % of silver while Au NCs concave is richer in silver. According to the synthesis method, it is assumed that silver is mostly present at the surface through an "anti-galvanic" phenomena [531]. For the nanoparticles Au–Pd, a percentage of 18% of palladium is obtained which is higher than the silver content of Au NCs nanoparticles. Gold and palladium were reduced simultaneously without "anti-galvanic" reaction observed with Au NCs nanoparticles. In the case of the trimetallic nanoparticles, Au–Ag–Pd, a low percentage of 1% of silver is measured and 6 % of palladium, which is three times less than for Au–Pd nanoparticles.

VII.2.2. Electrochemical characterizations

VII.2.2.1. Cyclic voltammetry of Au NCs in alkaline medium

Figure VII.4 shows the cyclic voltammograms (CVs) of the nanoparticles synthesized in presence of silver, Au NCs, recorded at 50 mV s^{-1} in alkaline medium. The fingerprint of gold is observed on the CVs, with three main potential domains: the double layer, the oxides formation (oxidation of the surface) and the reduction of these oxides in a single peak. The CVs present the same feature than CVs of silver-assisted prepared nanoparticles in alkaline medium reported in the literature [9, 203, 250]. However, in previous works that present CVs of nanoparticles synthesized with silver, the latter is not considered remaining at the surface. The oxide region observed on voltammograms of gold acts as a fingerprint of the surface. Two oxidation peaks are observed at about 1.30 V and 1.50 V *vs.* RHE. The first peak at

1.30 V *vs.* RHE is less defined on concave nanoparticles than on convexe ones. That is explained by the highest percentage of silver, considering this peak is gold dependant. The oxidation peak at 1.50 V *vs.* RHE is observed on silver and silver-based electrodes [217, 218]. The low potential of this peak is due to the different compositions of the surface. During the cathodic scan, the oxides are reduced in a single peak at about 1.0 V *vs.* RHE, which is lower than the potential observed for pure gold (at about 1.20 V *vs.* RHE) [39, 442]. For Au NCs concave, a small shoulder is observed at 1.40 V *vs.* RHE, which is attributed to the reduction of Ag_2O [511, 527]. The presence of this peak suggests that Au NCs concave contains more silver at the surface.

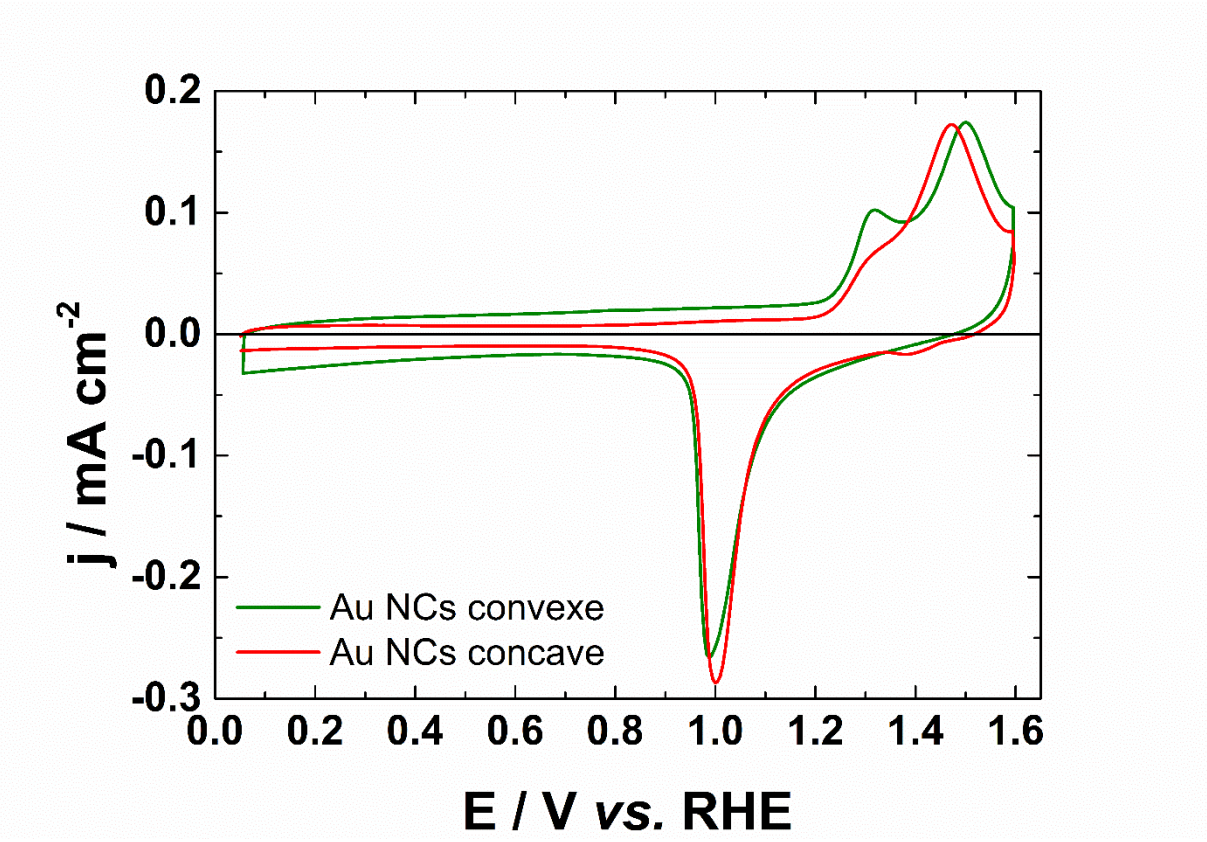


Figure VII.4: Cyclic voltammograms of Au NCs nanoparticles in 0.1 mol L^{-1} NaOH recorded at 50 mV s^{-1} at a temperature of 20°C.

VII.2.2.2. Oxidation of glucose on Au NCs in alkaline medium

Figure VII.5 shows the CVs (positive potential sweep) of glucose oxidation in alkaline medium on Au NCs nanoparticles prepared with a silver-assisted seeded growth method. Glucose oxidation on Au and Au–Ag materials has been widely shown in the literature [209, 210, 217, 218]. The first peak centered at about 0.50 V *vs.* RHE corresponds to dehydrogenation of the glucose molecule. The peaks at higher potential (1.30 V and

1.40 V *vs.* RHE for convexe and concave, respectively) are attributed to the oxidation of glucose and are observed on Au, Ag and Au–Ag electrodes and depend of the percentage of silver [217]. Au NCs convexe displays a two-times higher current density than the concave nanoparticles. This can be explained both by a size effect and by the different surface composition [209].

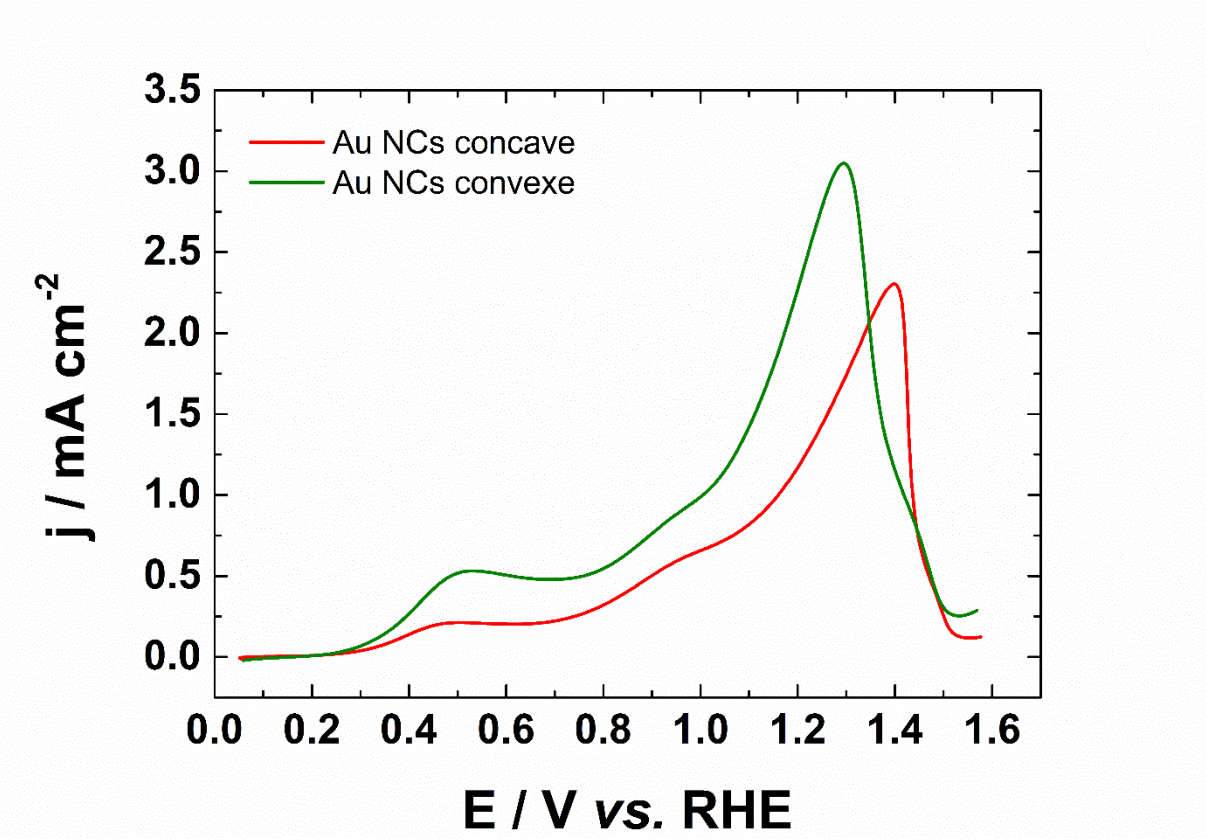


Figure VII.5: Cyclic voltammograms of Au NCs nanoparticles in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 10 mmol L^{-1} glucose recorded at 20 mV s^{-1} at a temperature of 20°C.

VII.2.2.3. Cyclic voltammetry of Au, Au NCs convexe, Au–Pd, Au–Ag–Pd in alkaline medium

Figure VII.6 shows the CVs of the nanoparticles in alkaline medium. The nanoparticles Au–Pd and Au–Ag–Pd present the fingerprint of palladium, with a reduction peak at 0.70 V *vs.* RHE. This peak is shifted towards higher potentials in comparison to pure palladium electrodes (0.65 V *vs.* RHE [504]). This shift indicates the formation of an alloy with gold [236]. The reduction peak observed for Au–Ag–Pd at higher potential than Au–Pd indicates that this latter is richer in palladium at its surface. A small and wide reduction peak at about 1.0 V *vs.* RHE is observed on these two electrodes, attributed to gold [118, 236]. A CV of spherical Au NPs was recorded to compare the material, the fingerprint is the one observed on polycrystalline gold [39, 442, 539, 540]. The Au NCs convexe nanoparticles

display a higher onset potential for the formation of oxides and then a reduction peak at lower potential by comparison to pure gold nanoparticles.

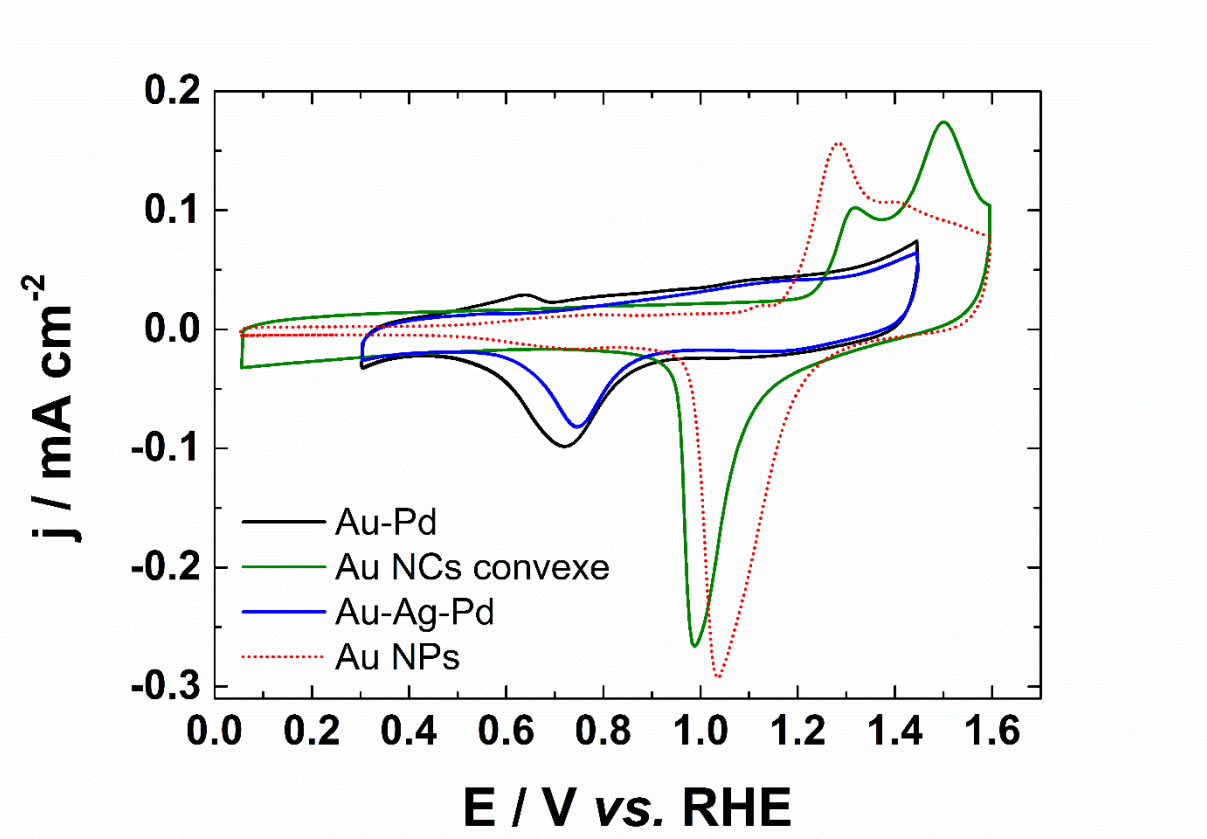


Figure VII.6: Cyclic voltammograms of gold and gold-based nanoparticles in 0.1 mol L^{-1} NaOH recorded at 50 mV s^{-1} at a temperature of 20°C.

VII.2.2.4. Oxidation of glucose on Au, Au NCs convexe, Au–Pd, Au–Ag–Pd in alkaline medium

To evaluate the electrocatalytic activity of the nanoparticles, the glucose oxidation reaction was investigated. Figure VII.7 shows the CVs (positive potential sweep) of glucose oxidation on gold and gold-based nanoparticles prepared in alkaline medium. Gold spherical nanoparticles were tested towards glucose oxidation to compare with the bi- and trimetallic nanoparticles. The first peak centered at 0.55 V *vs.* RHE corresponds to the dehydrogenation step of the glucose molecule. Glucose interacts with Au–OH sites to give a two-electron oxidation product: gluconolactone [195, 479]. This step occurs at lower potential for the Au–Ag surface than for Au [217]. The lower onset potential obtained for Au NCs convexe (about 0.3 V *vs.* RHE and 0.35 V *vs.* RHE for Au NPs) is explained by the presence of silver on the NP surface, which can enhance the adsorption of hydroxyl species [210, 217, 218]. However, the presence of silver displays a lower current density, the surface is poisoned,

except in the case of Au–Ag–Pd nanoparticles. The oxidation peaks at higher potential correspond to the oxidation of adsorbed gluconolactone or glucose molecules. In the case of Au–Pd NPs, the dehydrogenation step occurs at higher potential, as it is observed on palladium electrodes in the literature [541]. A shoulder which gets more and more defined when the number of cycle increases is observed at 0.70 V *vs.* RHE (here no shown). This shoulder can be attributed to the displacement of palladium and gold during cycling. In the case of Au–Ag–Pd NPs, the onset potential of dehydrogenation step is shifted 100 mV towards lower potentials. The oxidation process occurs on a single large peak, with no oxidation peaks observed at higher potentials as for the other materials. The current density of the peak reaches about 2 mA cm^{-2} which is two-times higher than on the gold electrode. The presence of silver and palladium into gold nanoparticles displays a synergetic effect. This behavior has not been reported in the literature for glucose oxidation. In the literature, synergetic effect was demonstrated on Au@AgPd and AuAgPd nanoparticles towards ethanol and glycerol oxidation [243, 542] as well as the alloy Pd–Ag for oxidation reactions [243, 499, 506]. Moreover, the presence of silver alloyed to palladium up-shift the d-band center of palladium, which provides a higher catalytic activity and stability [90]. The structure enclosed by high-index facets may have an important role into the reactivity towards glucose oxidation [10, 181, 543].

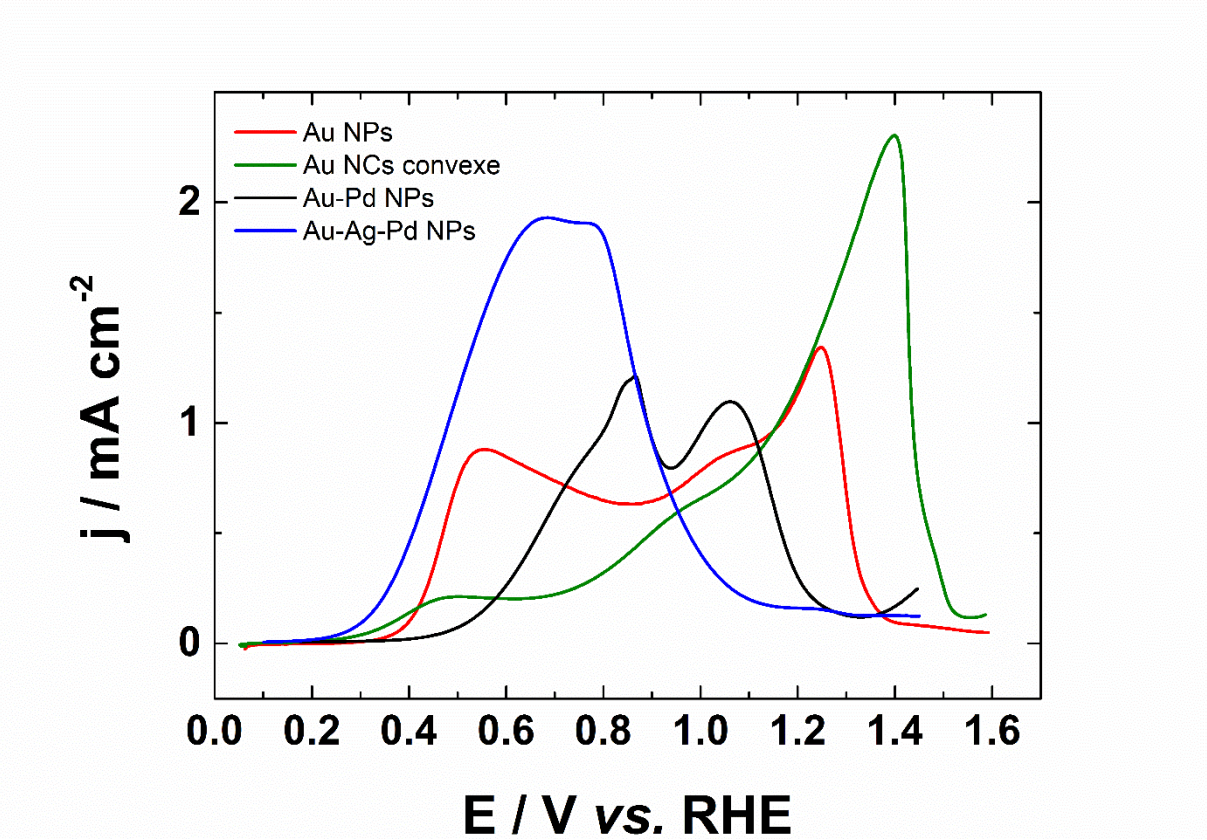


Figure VII.7: Cyclic voltammograms of gold and gold-based nanoparticles in 0.1 mol L^{-1} NaOH + 10 mmol L^{-1} glucose recorded at 20 mV s^{-1} at a temperature of 20°C.

VII.3. Conclusion

In this work, unsupported gold nanoparticles were prepared by seeded-growth method, by using different combination of metallic shape-directing agent, as silver and palladium. The effect of silver and palladium on the surface were evaluated by cyclic voltammetry. Glucose oxidation was performed to compare the electrocatalytic properties. Results showed that palladium is mostly segregated at the surface, as an alloy with gold. Moreover, the addition of small amount of silver and/or palladium during the synthesis has a great influence on the electrocatalytic properties. A small amount of silver permits to oxidize glucose at lower potential than on a pure gold electrode. Moreover, the presence of silver and palladium associated to gold shows a synergetic effect. Indeed, the oxidation starts 100 mV lower and shows a current density two-times higher than on a pure gold electrode.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les nanoparticules d'or, de par leurs propriétés exceptionnelles, ne cessent d'être étudiées dans divers domaines menant à de nombreuses applications. Leurs propriétés dépendent principalement de la taille, de la forme et de la structure de surface. L'objectif de ce travail est de comprendre l'effet de la forme, de l'orientation cristallographique et de la composition de nanoparticules non-supportées préparées par la méthode de croissance par les germes sur leur activité électrocatalytique.

La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone sur des nanoparticules d'or sphériques préparées par la méthode de Turkevich (réduction par le tricitrate de sodium) a été étudiée en milieu alcalin. Le rôle des oxydes, de la borne supérieure de potentiel et la caractérisation de surface de ces nanoparticules a été présenté. Les caractérisations physiques (microscopie électronique en transmission et diffraction des rayons X) montrent des formes quasi-sphériques et mâclées de tailles variées (inférieures à 40 nm) avec une prédominance des faces (111). Les caractérisations électrochimiques (voltammétrie cyclique et dépôt sous potentiel de plomb) ont montré que la réaction est sensible à la présence des espèces hydroxyles, et n'a pas lieu lorsque la surface est oxydée. Cependant, la reconstruction de surface, qui a lieu à des potentiels plus élevés (supérieurs à 1,0 V *vs.* ERH), promeut l'oxydation du monoxyde de carbone en terme de densité de courant et de potentiel de début d'oxydation. La réaction d'oxydation du CO est très peu étudiée sur les nanoparticules d'or non-supportées. Or, cet aspect non-supporté est indispensable pour la compréhension des propriétés intrinsèques du matériau. À cet effet, des nanoparticules d'or de forme, d'orientations cristallographiques (hauts indices de Miller) et de structures de surface variées pourraient être envisagés.

Deux types de nanobâtonnets ont été synthétisés en utilisant différents types de germes et agents de surface. Les bâtonnets monocristallins synthétisés en présence de nitrate d'argent (AuSC NRs) sont composés de huit faces latérales de hauts indices de Miller. Les bâtonnets pentamâclés (AuPTW NRs) sont eux composés de cinq faces latérales (100) et de faces (111) aux extrémités. Les caractérisations électrochimiques (voltammétrie cyclique et dépôt sous potentiel d'ad-atomes de plomb) et l'ICP−OES mettent en évidence la présence d'argent résiduel à l'issue de la synthèse (environ 3 %). Les nanoparticules AuPTW NRs montrent la présence des plans (100). Les nanooctaèdres d'or (AuSC Octa) préparés en employant AuSC NRs en tant que germes montrent clairement la présence des plans (111) en milieu acide ainsi que lors du dépôt sous potentiel de plomb. Cette dernière technique de caractérisation ne permet cependant que la détermination des bas indices de Miller et non la

détermination précise de hauts indices de Miller. La désorption réductive de la molécule d'acide 4−mercaptobenzoïque (4−MBA) permet de mettre en évidence la présence de plans de haute énergie tels que les hauts indices de Miller. Dans le cas de AuSC NRs, la désorption réductive d'une monocouche monoassemblée de 4−MBA a révélé les faces de hauts indices de Miller (520), ce qui confirme les caractérisations physiques présentées dans la littérature. Les résultats obtenus par cette technique sur AuPTW NRs et AuSC Octa confirment ceux obtenus par dépôt sous potentiel du plomb. L'activité électrocatalytique de ces nanoparticules est évaluée avec l'oxydation du glucose en milieu alcalin. L'étape de déshydrogénation de la molécule de glucose se fait à faible potentiel et requiert une énergie d'activation plus faible sur AuSC NRs. En comparant cette activité à celle de AuPTW NRs, les faces de hauts indices montrent une plus forte interaction avec la molécule de glucose et une plus grande activité que les faces de bas indices de Miller. Cependant, l'activité catalytique la plus élevée est obtenue sur AuSC Octa comportant les faces (111). Or, la littérature montre que les faces (100) sont les plus actives pour la réaction d'oxydation du glucose par rapport aux faces (111). Cette activité plus élevée peut être expliquée par une reconstruction de surface (entre 0,8 V et 1,0 V *vs.* ERH) qui favorise la formation de sites actifs Au−OH. D'autres nanoparticules de formes variées et composées de faces de hauts indices de Miller pourraient être préparées, sans ajout de sel d'argent lors de leur synthèse, afin de mieux comprendre le rôle des marches et terrasses de différentes largeurs sur l'activité éléctrocatalytique. De plus, les expériences de dépôt sous potentiel de plomb pourraient être aussi réalisées après la réaction d'oxydation du glucose afin d'observer les reconstructions de surfaces.

Des nanoparticules de morphologie cœur-coquille ont été préparées par la méthode de croissance par les germes. Celles-ci comportent un cœur d'or (AuPTW NRs) et une coquille de palladium (AuPTW@Pd) de croissance épitaxiale ou une coquille d'argent et de palladium réduits simultanément et présentant une structure dendritique due à la réaction de remplacement galvanique entre l'argent et le palladium (AuPTW@AgPd−70 et AuPTW@AgPd−140). Les caractérisations physiques (ICP−OES) et la voltammétrie cyclique en milieu alcalin montrent que les coquilles recouvrent entièrement le cœur AuPTW NRs et que AuPTW@AgPd−70 est plus riche en argent que AuPTW@AgPd−140. La réaction de réduction du dioxygène a été étudiée sur ces matériaux avec une électrode à disque tournant. L'or seul (AuPTW NRs) présente une faible activité, mais la présence d'une coquille de palladium améliore hautement son activité. La présence du cœur d'or abaisse la surtension requise et augmente les densités de courant de diffusion. L'étude de la réaction du dioxygène à

différentes vitesses de rotation d'électrode permet de calculer les paramètres cinétiques sur les différents matériaux d'électrode. En considérant la valeur de densité de courant d'échange à faible surtension pour comparer les matériaux, AuPTW@AgPd−140 est de loin le catalyseur le plus efficace. En effet, la présence d'argent dans la coquille, associé au palladium, présente un effet oxophilique qui favorise la rupture de la liaison O−O et donc exalte la réaction de réduction du dioxygène. De plus, le mécanisme impliquant quatre électrons est favorisé. La structure dendritique de la coquille joue également un rôle bénéfique dans l'activité. Par la suite, d'autres métaux pourraient être employés en tant que coquille mais aussi des alliages Pd−M (M = métaux de transition) ou Pt−M pour étudier la réaction de réduction du dioxygène. Ces mêmes matériaux ont été étudiés pour l'oxydation du glycérol en milieu alcalin. Comme précédemment, l'addition d'argent à la coquille de palladium augmente l'activité pour cette réaction, en comparaison au palladium pur. L'oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone montre que la présence d'argent conduit à une interaction plus faible avec cette molécule, d'où une tolérance plus élevée à l'empoisonnement de ces matériaux. Des électrolyses pourraient être réalisées afin de déterminer les produits de réaction obtenus sur chaque matériau et leur sélectivité.

L'effet des agents de forme métalliques utilisés lors de la méthode de croissance par les germes est ensuite étudié. L'utilisation d'une combinaison de sels d'argent et de palladium montre des formes de nanoparticules différentes. La voltammétrie cyclique et l'ICP−OES montre la présence d'argent et de palladium à la surface des nanoparticules. La réaction d'oxydation du glucose permet de comparer l'activité électrocatalytique de ces matériaux d'électrode. L'analyse de surface par voltammétrie cyclique montre que le palladium métallique est principalement présent à la surface des nanoparticules (ségrégation de surface) et forme un alliage avec l'or. En comparant les voltammogrammes d'oxydation du glucose sur ces nanoparticules à des nanoparticules d'or pur, l'effet de l'ajout d'agents de surface métalliques est visible. En effet, l'addition d'argent ou d'un mélange argent/palladium pendant la synthèse permet l'amélioration des propriétés électrocatalytiques. La présence d'argent en petite quantité permet la déshydrogénation de la molécule de glucose à des potentiels moins élevés que sur une électrode d'or pur. L'utilisation d'un mélange de sels d'argent et de palladium au cours de la synthèse montre également une très bonne activité électrocatalytique. Dans ce cas, l'oxydation débute à un potentiel plus faible d'environ 100 mV bas et montre une densité de courant deux fois plus élevée que sur une électrode d'or pur. Dans la littérature, l'utilisation de sels d'argent ou de cuivre a été rapportée en tant qu'agents de forme.

L'utilisation d'une association cuivre/palladium ou l'utilisation de sel de platine seul ou associé pourrait être envisagée afin de préparer des nanoparticules à base d'or très actives pour l'oxydation du glucose ou d'autres réactions électrocatalytiques.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] M.C. Daniel, D. Astruc, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, Chem. Rev., 104 (2004) 293-346.
[2] C. Burda, X.B. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes, Chem. Rev., 105 (2005) 1025-1102.
[3] P.K. Jain, X.H. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine, Accounts Chem. Res., 41 (2008) 1578-1586.
[4] M.A. El-Sayed, Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes, Accounts Chem. Res., 34 (2001) 257-264.
[5] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, The Journal of Physical Chemistry B, 107 (2003) 668-677.
[6] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods, The Journal of Physical Chemistry B, 105 (2001) 4065-4067.
[7] J.E. Millstone, G.S. Metraux, C.A. Mirkin, Controlling the edge length of gold nanoprisms via a seed-mediated approach, Adv. Funct. Mater., 16 (2006) 1209-1214.
[8] A.R. Tao, S. Habas, P.D. Yang, Shape control of colloidal metal nanocrystals, Small, 4 (2008) 310-325.
[9] C.J. Orendorff, C.J. Murphy, Quantitation of metal content in the silver-assisted growth of gold nanorods, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 3990-3994.
[10] H. Wang, L.L. Zhu, L.L. Yang, F. Liao, M.Q. Sheng, B.B. Jiang, M.W. Shao, Prominent electrocatalytic methanol oxidation from cauli-flower shape gold with high-index facets, Mater. Chem. Phys., 186 (2017) 301-304.
[11] M. Xu, Y.M. Sui, G.J. Xiao, X.Y. Yang, Y.J. Wei, B. Zou, Kinetically controlled synthesis of nanoporous Au and its enhanced electrocatalytic activity for glucose-based biofuel cells, Nanoscale, 9 (2017) 2514-2520.
[12] F.-H. Cho, Y.-C. Lin, Y.-H. Lai, Electrochemically fabricated gold dendrites with high-index facets for use as surface-enhanced Raman-scattering-active substrates, Appl. Surf. Sci., 402 (2017) 147-153.
[13] A. Brouzgou, P. Tsiakaras, Electrocatalysts for glucose electrooxidation reaction: a review, Top. Catal., 58 (2015) 1311-1327.
[14] J. Monzo, Y. Malewski, F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, Electrochemical oxidation of small organic molecules on Au nanoparticles with preferential surface orientation, ChemElectroChem, 2 (2015) 958-962.
[15] Y. Zhang, F. Lu, S. Liu, D. Lu, D. Su, M. Liu, Y. Zhang, P. Liu, J.X. Wang, R.R. Adzic, Oxygen reduction on gold nanocrystal surfaces in alkaline electrolyte: evidence for surface proton transfer effects, ECS Transactions, 85 (2018) 93-110.
[16] U. Harten, A.M. Lahee, J.P. Toennies, C. Woll, Observation of a soliton reconstruction of Au(111) by high-resolution helium-atom diffraction, Phys. Rev. Lett., 54 (1985) 2619-2622.
[17] A.H. Guerrero, H.J. Fasoli, J.L. Costa, Why gold and copper are colored but silver is not, J. Chem. Educ., 76 (1999) 200-200.
[18] C. Corti, R. Holliday, Gold: Science and Applications, 2010.
[19] H. Schmidbaur, S. Cronje, B. Djordjevic, O. Schuster, Understanding gold chemistry through relativity, Chemical Physics, 311 (2005) 151-161.
[20] B. Hammer, J.K. Norskov, Why gold is the noblest of all the metals, Nature, 376 (1995) 238-240.
[21] A.D. Maynard, Don't define nanomaterials, Nature, 475 (2011) 31-31.
[22] A. Iwakoshi, T. Nanke, T. Kobayashi, Coating materials containing gold nanoparticles, Gold Bull., 38 (2005) 107-112.
[23] B. Hvolbæk, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, H. Falsig, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, Catalytic activity of Au nanoparticles, Nano Today, 2 (2007) 14-18.
[24] S.W. Zeng, K.T. Yong, I. Roy, X.Q. Dinh, X. Yu, F. Luan, A review on functionalized gold nanoparticles for biosensing applications, Plasmonics, 6 (2011) 491-506.

[25] E. da Silva, D.E.P. Souto, J.T.C. Barragan, J.D. Giarola, A.C.M. de Moraes, L.T. Kubota, Electrochemical biosensors in point-of-care devices: recent advances and future trends, ChemElectroChem, 4 (2017) 778-794.
[26] N.P. Truong, M.R. Whittaker, C.W. Mak, T.P. Davis, The importance of nanoparticle shape in cancer drug delivery, Expert Opin. Drug Deliv., 12 (2015) 129-142.
[27] J.Y. Zhang, M. Wang, T.J. Webster, Growth process and anticancer properties of gold nanorods, J. Biomed. Mater. Res. Part A, 105 (2017) 2616-2621.
[28] K. Kinoshita, Small-particle effects and structural considerations for electrocatalysis, Modern Aspects of Electrochemistry 1982, pp. 557-637.
[29] J.T. Miller, A.J. Kropf, Y. Zha, J.R. Regalbuto, L. Delannoy, C. Louis, E. Bus, J.A. van Bokhoven, The effect of gold particle size on Au–Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts, J. Catal., 240 (2006) 222-234.
[30] T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, B. Hvolbaek, H. Falsig, C.H. Christensen, T. Bligaard, J.K. Norskov, Insights into the reactivity of supported Au nanoparticles: combining theory and experiments, Top. Catal., 44 (2007) 15-26.
[31] G.C. Bond, Gold: a relatively new catalyst, Gold Bull., 34 (2001) 117-140.
[32] L.M. Liz-Marzan, Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles, Langmuir, 22 (2006) 32-41.
[33] M. Treguer-Delapierre, J. Majimel, S. Mornet, E. Duguet, S. Ravaine, Synthesis of non-spherical gold nanoparticles, Gold Bull., 41 (2008) 195-207.
[34] V. Sharma, K. Park, M. Srinivasarao, Colloidal dispersion of gold nanorods: historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly, Materials Science & Engineering R - Reports, 65 (2009) 1-38.
[35] S. Schlucker, Surface-enhanced raman spectroscopy: concepts and chemical applications, Angew. Chem.-Int. Edit., 53 (2014) 4756-4795.
[36] B. Sharma, R.R. Frontiera, A.I. Henry, E. Ringe, R.P. Van Duyne, SERS: Materials, applications, and the future, Mater. Today, 15 (2012) 16-25.
[37] S.Y. Tee, C.P. Teng, E.Y. Ye, Metal nanostructures for non-enzymatic glucose sensing, Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl., 70 (2017) 1018-1030.
[38] N. Tian, Z.Y. Zhou, S.G. Sun, Platinum metal catalysts of high-index surfaces: from single-crystal planes to electrochemically shape-controlled nanoparticles, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 19801-19817.
[39] A. Hamelin, Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces .1. Behaviour at low–index faces, J. Electroanal. Chem., 407 (1996) 1-11.
[40] B. Lang, R.W. Joyner, G.A. Somorjai, Low energy electron diffraction studies of chemisorbed gases on stepped surfaces of platinum, Surf. Sci., 30 (1972) 454-474.
[41] N. Takeuchi, C.T. Chan, K.M. Ho, Au(111) – A theoretical-study of the surface reconstruction and the surface electronic-structure, Phys. Rev. B, 43 (1991) 13899-13906.
[42] A.Y. Lozovoi, A. Alavi, Reconstruction of charged surfaces: general trends and a case study of Pt(110) and Au(110), Phys. Rev. B, 68 (2003) 1-18.
[43] Z. Crljen, P. Lazic, D. Sokcevic, R. Brako, Relaxation and reconstruction on (111) surfaces of Au, Pt, and Cu, Phys. Rev. B, 68 (2003) 1-8.
[44] H. Hakkinen, M. Moseler, U. Landman, Bonding in Cu, Ag, and Au clusters: relativistic effects, trends, and surprises, Phys. Rev. Lett., 89 (2002) 1-4.
[45] Y. Grunder, C.A. Lucas, Surface X-ray diffraction studies of single crystal electrocatalysts, Nano Energy, 29 (2016) 378-393.
[46] Y. Hasegawa, P. Avouris, Manipulation of the reconstruction of the Au(111) surface with the STM, Science, 258 (1992) 1763-1765.
[47] R. Meyer, C. Lemire, S.K. Shaikhutdinov, H. Freund, Surface chemistry of catalysis by gold, Gold Bull., 37 (2004) 72-124.
[48] A. Hamelin, Underpotential deposition of lead on single-crystal faces of gold .1. The influence of crystallographic orientation of the substrate, J. Electroanal. Chem., 165 (1984) 167-180.
[49] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, Chem. Rev., 105 (2005) 1103-1169.

[50] A. Hamelin, Note on the behaviour of the (111) gold face in electrolytic solutions, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 210 (1986) 303-309.
[51] D.M. Kolb, J. Schneider, Surface reconstruction in electrochemistry: Au(100)–(5 × 20), Au(111)–(1 × 23) and Au(110)–(1 × 2), Electrochim. Acta, 31 (1986) 929-936.
[52] Z.L. Wang, R.P. Gao, B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed, Surface reconstruction of the unstable {110} surface in gold nanorods, The Journal of Physical Chemistry B, 104 (2000) 5417-5420.
[53] M.J. Yacaman, J.A. Ascencio, G. Canizal, Observation of surface relaxation surface steps and surface reconstruction in gold nanorods, Surf. Sci., 486 (2001) L449-L453.
[54] G.Z. Li, Y.J. Jiang, D.L. Chen, J. Li, S.X. Lu, Increased silver activity as a result of controllable reaction-driven reconstruction for high-index facets, J. Catal., 317 (2014) 83-90.
[55] G.J. Brug, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, A. Hemelin, The kinetics of the reduction of protons at polycrystalline and monocrystalline gold electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 181 (1984) 245-266.
[56] L.A. Kibler, Hydrogen electrocatalysis, ChemPhysChem, 7 (2006) 985-991.
[57] S. Štrbac, R.R. Adzic, The influence of OH^- chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions, J. Electroanal. Chem., 403 (1996) 169-181.
[58] S. Štrbac, R.R. Adžić, A. Hamelin, Oxide formation on gold single crystal stepped surfaces, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 249 (1988) 291-310.
[59] N. Markovic, M. Hanson, G. McDougall, E. Yeager, The effects of anions on hydrogen electrosorption on platinum single-crystal electrodes, J. Electroanal. Chem., 214 (1986) 555-566.
[60] R. de Levie, A simple empirical correlation between the potential of zero charge and the density of broken bonds, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 280 (1990) 179-183.
[61] L. Wei, T. Sheng, J.Y. Ye, B.A. Lu, N. Tian, Z.Y. Zhou, X.S. Zhao, S.G. Sun, Seeds and potentials mediated synthesis of high-index faceted gold nanocrystals with enhanced electrocatalytic activities, Langmuir, 33 (2017) 6991-6998.
[62] M.H. Holzle, V. Zwing, D.M. Kolb, The influence of steps on the deposition of Cu onto Au(111), Electrochim. Acta, 40 (1995) 1237-1247.
[63] A. Kuzume, E. Herrero, J.M. Feliu, R.J. Nichols, D.J. Schiffrin, Copper underpotential deposition at high index single crystal surfaces of Au, J. Electroanal. Chem., 570 (2004) 157-161.
[64] S. Garcia, D. Salinas, C. Mayer, E. Schmidt, G. Staikov, W.J. Lorenz, Ag UPD on Au(100) and Au(111), Electrochim. Acta, 43 (1998) 3007-3019.
[65] L.A. Kibler, M. Kleinert, D.M. Kolb, Initial stages of Pd deposition on Au(hkl) part II: Pd on Au(100), Surf. Sci., 461 (2000) 155-167.
[66] Z. Dursun, S. Ben Aoun, I. Taniguchi, Electrocatalytic oxidation of D–glucose using a Cd ad-atom-modified Au(111) electrode in alkaline solution, Turk. J. Chem., 32 (2008) 423-430.
[67] A. Rodes, E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz, Structure sensitivity of irreversibly adsorbed tin on gold single-crystal electrodes in acid media, J. Chem. Soc.-Faraday Trans., 92 (1996) 3769-3776.
[68] Y. Chen, L.S. Wang, A. Pradel, A. Merlen, M. Ribes, M.C. Record, Underpotential deposition of selenium and antimony on gold, J. Solid State Electrochem., 19 (2015) 2399-2411.
[69] A. Hamelin, Lead adsorption on gold single-crystal stepped surfaces, J. Electroanal. Chem., 101 (1979) 285-290.
[70] A. Hamelin, A. Katayama, G. Picq, P. Vennereau, Surface characterization by underpotential deposition – Lead on gold surfaces, J. Electroanal. Chem., 113 (1980) 293-300.
[71] K. Engelsmann, W.J. Lorenz, E. Schmidt, Underpotential deposition of lead on polycrystalline and single-crystal gold surfaces: Part I. Thermodynamics, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 114 (1980) 1-10.
[72] S. Moniwa, A. Aramata, Underpotential deposition of Zn^{2+} ions on Au(111), Au(100) and Au(110) electrodes, J. Electroanal. Chem., 376 (1994) 203-206.
[73] R.R. Adžić, J.X. Wang, Bromide adsorption induced formation of thallium bromide adlayers with varying composition and structure on the Au(111) electrode surface, The Journal of Physical Chemistry B, 102 (1998) 6305-6308.

[74] R. Amadelli, N. Marković, R. Adžić, E. Yeager, Oxygen reduction on electrode surfaces modified by underpotential deposited species: thallium on gold, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 159 (1983) 391-412.
[75] S. Abaci, L. Zhang, C. Shannon, The influence of counter anions on the underpotential deposition of mercury(II) on Au(111): temperature-dependent studies, J. Electroanal. Chem., 571 (2004) 169-176.
[76] J.P. Ganon, J. Clavilier, Electrical resistance measurement in electrochemical adsorption experiments of lead and bismuth on thin films of gold. II, Surf. Sci., 147 (1984) 583-598.
[77] R. Adžić, V. Jovančićević, M. Podlavicky, Optical and electrochemical study of underpotential deposition of bismuth on gold electrode, Electrochim. Acta, 25 (1980) 1143-1146.
[78] J. Gooyoung, R. Choong Kyun, Two electrochemical processes for the deposition of Sb on Au(100) and Au(111): irreversible adsorption and underpotential deposition, J. Electroanal. Chem., 436 (1997) 277-280.
[79] A. Vaskevich, F. Sinapi, Z. Mekhalif, J. Delhalle, I. Rubinstein, Underpotential deposition of nickel on {111}-textured gold electrodes in dimethyl sulfoxide, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) C744-C750.
[80] J.L. Bubendorff, L. Cagnon, V. CostaKieling, J.P. Bucher, P. Allongue, Anion promoted Ni-underpotential deposition on Au(111), Surf. Sci., 384 (1997) L836-L843.
[81] Y. Chen, L.S. Wang, A. Pradel, M. Ribes, M.C. Record, A voltammetric study of the underpotential deposition of cobalt and antimony on gold, J. Electroanal. Chem., 724 (2014) 55-61.
[82] L.H. Mendoza-Huizar, C.H. Rios-Reyes, Cobalt electrodeposition onto polycrystalline gold from ammoniacal solutions, Cent. Eur. J. Chem, 11 (2013) 1381-1392.
[83] M. Fayette, U. Bertocci, G.R. Stafford, In situ stress measurements during cobalt electrodeposition on (111)-textured Au, J. Electrochem. Soc., 163 (2016) D146-D153.
[84] W.P. Li, S.T. Zhang, L.T. Yang, Z.D. Wei, Study on underpotential deposition of manganese by density functional calculation and cyclic voltammetry, Acta Chim. Sin., 67 (2009) 529-534.
[85] A. Hamelin, J. Lipkowski, Underpotential deposition of lead on gold single-crystal faces .2. General discussion, J. Electroanal. Chem., 171 (1984) 317-330.
[86] A. Hamelin, A. Katayama, Lead underpotential deposition on gold single-crystal surfaces – The (100) face and its vicinal faces, J. Electroanal. Chem., 117 (1981) 221-232.
[87] R. Adžić, E. Yeager, B.D. Cahan, Optical and electrochemical studies of underpotential deposition of lead on gold evaporated and single-crystal electrodes, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 474-484.
[88] E. Schmidt, N. Wuthrich, R. Adzic, E. Yeager, B.D. Cahan, Optical and electrochemical studies of underpotential deposition of lead on gold evaporated and single-crystal electrodes, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 1610-1612.
[89] Y. Yu, Q.B. Zhang, B. Liu, J.Y. Lee, Synthesis of nanocrystals with variable high-index Pd facets through the controlled heteroepitaxial growth of trisoctahedral Au templates, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 18258-18265.
[90] B. Hammer, J.K. Norskov, Theoretical surface science and catalysis – Calculations and concepts, in: B.C. Gates, H. Knozinger (Eds.) Advances in Catalysis, Elsevier Academic Press Inc, San Diego, 2000, pp. 71-129.
[91] G.D. Barmparis, I.N. Remediakis, First-principles atomistic Wulff constructions for gold nanoparticles, (2011).
[92] E. Ringe, R. Van Duyne, L. Marks, Wulff construction for alloy nanoparticles, Nano Lett., 11 (2011) 3399-3403.
[93] W.X. Niu, S.L. Zheng, D.W. Wang, X.Q. Liu, H.J. Li, S.A. Han, J. Chen, Z.Y. Tang, G.B. Xu, Selective synthesis of single-crystalline rhombic dodecahedral, octahedral, and cubic gold nanocrystals, J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 697-703.
[94] S. Bandyopadhyay, G. Singh, W.R. Glomm, Shape tunable synthesis of anisotropic gold nanostructures through binary surfactant mixtures, Materials Today Chemistry, 3 (2017) 1-9.
[95] J. Li, M.M. Chang, H. Peng, X.M. Zhou, D.P. Li, Y.X. Li, Growth of elongated tetrahexahedral gold nanoparticles with high-index facets and their enhanced electrocatalytic properties, Mater. Lett., 120 (2014) 216-218.

[96] Z.W. Quan, Y.X. Wang, J.Y. Fang, High-index faceted noble metal nanocrystals, Accounts Chem. Res., 46 (2013) 191-202.
[97] J. Li, L.H. Wang, L. Liu, L. Guo, X.D. Han, Z. Zhang, Synthesis of tetrahexahedral Au nanocrystals with exposed high-index surfaces, Chem. Commun., 46 (2010) 5109-5111.
[98] T. Ming, W. Feng, Q. Tang, F. Wang, L.D. Sun, J.F. Wang, C.H. Yan, Growth of tetrahexahedral gold nanocrystals with high-index facets, J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 16350-16351.
[99] H.L. Wang, S. Zhou, K.D. Gilroy, Z.S. Cai, Y.N. Xia, Icosahedral nanocrystals of noble metals: synthesis and applications, Nano Today, 15 (2017) 121-144.
[100] S. Nyembe, S. Mpelane, P. Shumbula, R. Harris, N. Moloto, L. Sikhwivhilu, Platonic gold nanocrystals: formation of icosahedron and decahedron nanostructures through twining mechanism, J. Nanosci. Nanotechnol., 16 (2016) 9832-9837.
[101] Y.T. Wang, S. Teitel, C. Dellago, Melting and equilibrium shape of icosahedral gold nanoparticles, Chemical Physics Letters, 394 (2004) 257-261.
[102] H.B. Zhang, Y.G. Lu, C.L. Guan, N. Song, Y.Y. Zhang, H. Liu, J.Z. Fang, One-pot controllable synthesis of the missing uniform icosidodecahedral gold nanocrystals with high-index facets and their plasmonic properties, J. Mater. Chem. C, 5 (2017) 645-653.
[103] Y.N. Xia, Y.J. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak, Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?, Angew. Chem.-Int. Edit., 48 (2009) 60-103.
[104] L. Shao, A.S. Susha, L.S. Cheung, T.K. Sau, A.L. Rogach, J. Wang, Plasmonic properties of single multispiked gold nanostars: correlating modeling with experiments, Langmuir, 28 (2012) 8979-8984.
[105] J.Y. Xiao, L.M. Qi, Surfactant-assisted, shape-controlled synthesis of gold nanocrystals, Nanoscale, 3 (2011) 1383-1396.
[106] K. Chandra, K.S.B. Culver, S.E. Werner, R.C. Lee, T.W. Odom, Manipulating the anisotropic structure of gold nanostars using Good's buffers, Chem. Mat., 28 (2016) 6763-6769.
[107] W.X. Niu, Y.A.A. Chua, W.Q. Zhang, H.J. Huang, X.M. Lu, Highly symmetric gold nanostars: crystallographic control and surface-enhanced raman scattering property, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 10460-10463.
[108] S.V.S. Mers, S. Umadevi, V. Ganesh, Controlled growth of gold nanostars: effect of spike length on SERS signal enhancement, ChemPhysChem, 18 (2017) 1358-1369.
[109] C. Hrelescu, T.K. Sau, A.L. Rogach, F. Jackel, J. Feldmann, Single gold nanostars enhance Raman scattering, Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 402-407.
[110] K.D. Gilroy, A. Ruditskiy, H.C. Peng, D. Qin, Y.N. Xia, Bimetallic nanocrystals: syntheses, properties, and applications, Chem. Rev., 116 (2016) 10414-10472.
[111] L. Zhang, Z.X. Xie, J.L. Gong, Shape-controlled synthesis of Au–Pd bimetallic nanocrystals for catalytic applications, Chem. Soc. Rev., 45 (2016) 3916-3934.
[112] L. Zhang, Q.L. Chen, X. Wang, Z.Y. Jiang, Nucleation-mediated synthesis and enhanced catalytic properties of Au–Pd bimetallic tripods and bipyramids with twinned structures and high-energy facets, Nanoscale, 8 (2016) 2819-2825.
[113] L. Zhang, Q.L. Chen, Z.Y. Jiang, Z.X. Xie, L.S. Zheng, Cu^{2+} underpotential-deposition assisted synthesis of Au and Au–Pd alloy nanocrystals with systematic shape evolution, Crystengcomm, 17 (2015) 5556-5561.
[114] L. Sun, Q. Zhang, G.G. Li, E. Villarreal, X. Fu, H. Wang, Multifaceted gold–palladium bimetallic nanorods and their geometric, compositional, and catalytic tunabilities, ACS Nano, 11 (2017) 3213-3228.
[115] T. Ma, F. Liang, R.S. Chen, S.M. Liu, H.J. Zhang, Synthesis of Au–Pd bimetallic nanoflowers for catalytic reduction of 4–nitrophenol, Nanomaterials, 7 (2017) 239-248.
[116] F.Y. Liu, J. Ni, H. Hao, W. Wang, W. Chen, L.J. Zhang, C. Zou, Y. Yang, S.M. Huang, Rational selection of halide ions for synthesizing highly active Au@Pd nanobipyramids, RSC Adv., 7 (2017) 36867-36875.
[117] N.S.R. Satyavolu, L.H. Tan, Y. Lu, DNA-mediated morphological control of Pd–Au bimetallic nanoparticles, J. Am. Chem. Soc., 138 (2016) 16542-16548.
[118] L.B. Wang, Y.C. Wang, H.Y. Guo, J.L. Huang, Y.L. Zhao, Q.Y. Liu, X. Wu, J. Zeng, Au–Pd alloy octapods with high electrocatalytic activity for the oxidation of formic acid, Part. Part. Syst. Charact., 32 (2015) 295-300.

[119] L. Zhang, W.X. Niu, W.Y. Gao, L.M. Qi, J.P. Lai, J.M. Zhao, G.B. Xu, Synthesis of convex hexoctahedral palladium@gold core-shell nanocrystals with {431} high-index facets with remarkable electrochemiluminescence activities, ACS Nano, 8 (2014) 5953-5958.
[120] C. Koenigsmann, E. Sutter, R.R. Adzic, S.S. Wong, Size- and composition-dependent enhancement of electrocatalytic oxygen reduction performance in ultrathin palladium–gold ($Pd_{1-x}Au_x$) nanowires, The Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012) 15297-15306.
[121] C.L. Lu, K.S. Prasad, H.L. Wu, J.A.A. Ho, M.H. Huang, Au nanocube-directed fabrication of Au–Pd core-shell nanocrystals with tetrahexahedral, concave octahedral, and octahedral structures and their electrocatalytic activity, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 14546-14553.
[122] M. Chen, D. Kumar, C.W. Yi, D.W. Goodman, The promotional effect of gold in catalysis by palladium–gold, Science, 310 (2005) 291-293.
[123] J.J. Wei, C.X. Kan, Y.K. Lou, Y. Ni, H.Y. Xu, C.S. Wang, Synthesis and stability of bimetallic Au@Ag nanorods, Superlattices Microstruct., 100 (2016) 315-323.
[124] L.S. Zhang, F. Zhao, Z.P. Li, Y. Fang, P.J. Wang, Tailoring of localized surface plasmon resonances of core-shell Au@Ag nanorods by changing the thickness of Ag shell, Plasmonics, 11 (2016) 1511-1517.
[125] A. Londono-Calderon, D. Bahena, M.J. Yacaman, Controlled synthesis of Au@AgAu yolk-shell cuboctahedra with well-defined facets, Langmuir, 32 (2016) 7572-7581.
[126] Y. Yang, W.F. Wang, X.L. Li, W. Chen, N.N. Fan, C. Zou, X. Chen, X.J. Xu, L.J. Zhang, S.M. Huang, Controlled growth of Ag/Au bimetallic nanorods through kinetics control, Chem. Mat., 25 (2013) 34-41.
[127] D. Seo, C. Il Yoo, J. Jung, H. Song, Ag–Au–Ag heterometallic nanorods formed through directed anisotropic growth, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 2940-2941.
[128] P. Raveendran, J. Fu, S.L. Wallen, A simple and "green" method for the synthesis of Au, Ag, and Au–Ag alloy nanoparticles, Green Chem., 8 (2006) 34-38.
[129] B. Rodriguez-Gonzalez, A. Burrows, M. Watanabe, C.J. Kiely, L.M. Liz-Marzan, Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: synthesis, structure and optical properties, J. Mater. Chem., 15 (2005) 1755-1759.
[130] M.Z. Liu, P. Guyot-Sionnest, Synthesis and optical characterization of Au/Ag core/shell nanorods, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 5882-5888.
[131] X.B. Xie, G.H. Gao, S.D. Kang, Y.H. Lei, Z.Y. Pan, T. Shibayama, L.T. Cai, Toward hybrid Au nanorods @ M (Au, Ag, Pd and Pt) core-shell heterostructures for ultrasensitive SERS probes, Nanotechnology, 28 (2017) 1-7.
[132] L. Zhang, S.N. Yu, J.J. Zhang, J.L. Gong, Porous single-crystalline AuPt@Pt bimetallic nanocrystals with high mass electrocatalytic activities, Chem. Sci., 7 (2016) 3500-3505.
[133] Y. Holade, A. Lehoux, H. Remita, K.B. Kokoh, T.W. Napporn, Au@Pt core-shell mesoporous nanoballs and nanoparticles as efficient electrocatalysts toward formic acid and glucose oxidation, The Journal of Physical Chemistry C, 119 (2015) 27529-27539.
[134] A. Habrioux, W. Vogel, M. Guinel, L. Guetaz, K. Servat, B. Kokoh, N. Alonso-Vante, Structural and electrochemical studies of Au–Pt nanoalloys, Phys. Chem. Chem. Phys., 11 (2009) 3573-3579.
[135] A. Habrioux, E. Sibert, K. Servat, W. Vogel, K.B. Kokoh, N. Alonso-Vante, Activity of platinum–gold alloys for glucose electrooxidation in biofuel cells, The Journal of Physical Chemistry B, 111 (2007) 10329-10333.
[136] A. Henglein, Preparation and optical aborption spectra of $Au_{core}Pt_{shell}$ and $Pt_{core}Au_{shell}$ colloidal nanoparticles in aqueous solution, The Journal of Physical Chemistry B, 104 (2000) 2201-2203.
[137] D. Mott, J. Luo, P.N. Njoki, Y. Lin, L.Y. Wang, C.J. Zhong, Synergistic activity of gold-platinum alloy nanoparticle catalysts, Catal. Today, 122 (2007) 378-385.
[138] S. Back, J.H. Kim, Y.T. Kim, Y. Jung, Bifunctional interface of Au and Cu for improved CO_2 electroreduction, ACS applied materials & interfaces, 8 (2016) 23022-23027.
[139] L. Bazan-Diaz, R. Mendoza-Cruz, J.J. Velazquez-Salazar, G. Plascencia-Villa, D. Romeu, J. Reyes-Gasga, R. Herrera-Becerra, M. Jose-Yacaman, G. Guisbiers, Gold–copper nanostars as photo-thermal agents: synthesis and advanced electron microscopy characterization, Nanoscale, 7 (2015) 20734-20742.

[140] S.Y. Tee, E.Y. Ye, P.H. Pan, C.J.J. Lee, H.K. Hui, S.Y. Zhang, L.D. Koh, Z.L. Dong, M.Y. Han, Fabrication of bimetallic Cu/Au nanotubes and their sensitive, selective, reproducible and reusable electrochemical sensing of glucose, Nanoscale, 7 (2015) 11190-11198.
[141] J. Christophe, T. Doneux, C. Buess-Herman, Electroreduction of carbon dioxide on copper-based electrodes: activity of copper single crystals and copper-gold alloys, Electrocatalysis, 3 (2012) 139-146.
[142] L.Y. Chen, T. Fujita, Y. Ding, M.W. Chen, A three-dimensional gold-decorated nanoporous copper core-shell composite for electrocatalysis and nonenzymatic biosensing, Adv. Funct. Mater., 20 (2010) 2279-2285.
[143] R. Mendoza-Cruz, L. Bazan-Diaz, J.J. Velazquez-Salazar, J.E. Samaniego-Benitez, F.M. Ascencio-Aguirre, R. Herrera-Becerra, M. Jose-Yacaman, G. Guisbiers, Order-disorder phase transitions in Au–Cu nanocubes: from nano-thermodynamics to synthesis, Nanoscale, 9 (2017) 9267-9274.
[144] C.L. Bracey, P.R. Ellis, G.J. Hutchings, Application of copper–gold alloys in catalysis: current status and future perspectives, Chem. Soc. Rev., 38 (2009) 2231-2243.
[145] F. Bao, J.F. Li, B. Ren, J.L. Yao, R.A. Gu, Z.Q. Tian, Synthesis and characterization of Au@Co and Au@Ni core-shell nanoparticles and their applications in surface-enhanced Raman Spectroscopy, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 345-350.
[146] R. Negishi, S.-i. Naya, H. Kobayashi, H. Tada, Gold(core)–lead(shell) nanoparticle-loaded titanium(IV) oxide prepared by underpotential photodeposition: plasmonic water oxidation, Angew. Chem.-Int. Edit., 56 (2017) 10347-10351.
[147] D.S. Wang, Y.D. Li, Bimetallic nanocrystals: liquid-phase synthesis and catalytic applications, Adv. Mater., 23 (2011) 1044-1060.
[148] R.G. Weiner, A.F. Smith, S.E. Skrabalak, Synthesis of hollow and trimetallic nanostructures by seed-mediated co-reduction, Chem. Commun., 51 (2015) 8872-8875.
[149] P. Mulvaney, M. Giersig, A. Henglein, Surface-chemistry of colloidal gold – Deposition of lead and accompanying optical effects, The Journal of Physical Chemistry, 96 (1992) 10419-10424.
[150] R. Huang, G.F. Shao, Y.H. Wen, S.G. Sun, Tunable thermodynamic stability of Au–CuPt core-shell trimetallic nanoparticles by controlling the alloy composition: insights from atomistic simulations, Phys. Chem. Chem. Phys., 16 (2014) 22754-22761.
[151] S. Ghosh, Y. Holade, H. Remita, K. Servat, P. Beaunier, A. Hagege, K.B. Kokoh, T.W. Napporn, One-pot synthesis of reduced graphene oxide supported gold-based nanomaterials as robust nanocatalysts for glucose electrooxidation, Electrochim. Acta, 212 (2016) 864-875.
[152] R.G. Weiner, S.E. Skrabalak, Seed-mediated co-reduction as a route to shape-controlled trimetallic nanocrystals, Chem. Mat., 28 (2016) 4139-4142.
[153] M. Lin, G.H. Kim, J.H. Kim, J.W. Oh, J.M. Nam, Transformative heterointerface evolution and plasmonic tuning of anisotropic trimetallic nanoparticles, J. Am. Chem. Soc., 139 (2017) 10180-10183.
[154] J.X. Kang, T.W. Chen, D.F. Zhang, L. Guo, PtNiAu trimetallic nanoalloys enabled by a digestive-assisted process as highly efficient catalyst for hydrogen generation, Nano Energy, 23 (2016) 145-152.
[155] B.K. Patra, S. Khilari, D. Pradhan, N. Pradhan, Monodisperse AuCuSn trimetallic nanocube catalysts, Chem. Commun., 52 (2016) 1614-1617.
[156] J. Li, H.M. Yin, X.B. Li, E. Okunishi, Y.L. Shen, J. He, Z.K. Tang, W.X. Wang, E. Yucelen, C. Li, Y. Gong, L. Gu, S. Miao, L.M. Liu, J. Luo, Y. Ding, Surface evolution of a Pt–Pd–Au electrocatalyst for stable oxygen reduction, Nat. Energy, 2 (2017) 1-9.
[157] L. Wan, Y. Qin, J. Xiang, Rapid electrochemical fabrication of porous gold nanoparticles for high-performance electrocatalysis towards oxygen reduction, Electrochim. Acta, 238 (2017) 220-226.
[158] J. Plummer, Nanoporous gold single crystals, Nat. Mater., 15 (2016) 3-3.
[159] L.C. Wang, M.L. Personick, S. Karakalos, R. Fushimi, C.M. Friend, R.J. Madix, Active sites for methanol partial oxidation on nanoporous gold catalysts, J. Catal., 344 (2016) 778-783.
[160] J.Y. Sun, F. Wang, Y.A. Liu, Y.H. Ni, H.Q. Zhou, C.F. Guo, S. Chen, Gold micromeshes as highly active electrocatalysts for methanol oxidation reaction, RSC Adv., 7 (2017) 22479-22484.

[161] G. Sanzo, I. Taurino, R. Antiochia, L. Gorton, G. Favero, F. Mazzei, G. De Michell, S. Carrara, Bubble electrodeposition of gold porous nanocorals for the enzymatic and non-enzymatic detection of glucose, Bioelectrochemistry, 112 (2016) 125-131.
[162] S. Pedireddy, H.K. Lee, C.S.L. Koh, J.M.R. Tan, W.W. Tjiu, X.Y. Ling, Nanoporous gold bowls: a kinetic approach to control open shell structures and size-tunable lattice strain for electrocatalytic applications, Small, 12 (2016) 4531-4540.
[163] A. Sharma, J.K. Bhattarai, A.J. Alla, A.V. Demchenko, K.J. Stine, Electrochemical annealing of nanoporous gold by application of cyclic potential sweeps, Nanotechnology, 26 (2015) 1-11.
[164] A. Wittstock, M. Baumer, Catalysis by unsupported skeletal gold catalysts, Accounts Chem. Res., 47 (2014) 731-739.
[165] M.K. Khristosov, L. Bloch, M. Burghammer, Y. Kauffmann, A. Katsman, B. Pokroy, Sponge-like nanoporous single crystals of gold, Nat. Commun., 6 (2015) 1-7.
[166] M.K. Khristosov, L. Bloch, M. Burghammer, P. Zaslansky, Y. Kauffmann, A. Katsman, B. Pokroy, A gold complex single crystal comprising nanoporosity and curved surfaces, Cryst. Growth Des., 17 (2017) 221-227.
[167] M.K. Khristosov, S. Dishon, I. Noi, A. Katsman, B. Pokroy, Pore and ligament size control, thermal stability and mechanical properties of nanoporous single crystals of gold, Nanoscale, 9 (2017) 14458-14466.
[168] A. Wittstock, B. Neumann, A. Schaefer, K. Dumbuya, C. Kubel, M.M. Biener, V. Zielasek, H.P. Steinruck, J.M. Gottfried, J. Biener, A. Hamza, M. Baumer, Nanoporous Au: an unsupported pure gold catalyst?, The Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 5593-5600.
[169] J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz, In situ surface characterization and oxygen reduction reaction on shape-controlled gold nanoparticles, J. Nanosci. Nanotechnol., 9 (2009) 2256-2273.
[170] M.T.M. Koper, Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis, Nanoscale, 3 (2011) 2054-2073.
[171] F. Zaera, Shape-controlled nanostructures in heterogeneous catalysis, ChemSusChem, 6 (2013) 1797-1820.
[172] B. Ni, X. Wang, Face the edges: catalytic active sites of nanomaterials, Adv. Sci., 2 (2015) 1-22.
[173] J.K. Norskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C.H. Christensen, Towards the computational design of solid catalysts, Nat. Chem., 1 (2009) 37-46.
[174] T. Cheng, Y.F. Huang, H. Xiao, W.A. Goddard, Predicted structures of the active sites responsible for the improved reduction of carbon dioxide by gold nanoparticles, The journal of physical chemistry letters, 8 (2017) 3317-3320.
[175] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Norskov, Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals, J. Mol. Catal. A-Chem., 115 (1997) 421-429.
[176] J.W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in catalysis, John Wiley & Sons 2007.
[177] S. Hebie, T.W. Napporn, C. Morais, K.B. Kokoh, Size-dependent electrocatalytic activity of free gold nanoparticles for the glucose oxidation reaction, ChemPhysChem, 17 (2016) 1454-1462.
[178] P.N. Zhang, Y.J. Xiahou, J. Wang, L.H. Hang, D.Y. Wang, H.B. Xia, Revitalizing spherical Au@Pd nanoparticles with controlled surface-defect density as high performance electrocatalysts, J. Mater. Chem. A, 5 (2017) 6992-7000.
[179] X.L. Xu, X. Zhang, H. Sun, Y. Yang, X.P. Dai, J.S. Gao, X.Y. Li, P.F. Zhang, H.H. Wang, N.F. Yu, S.G. Sun, Synthesis of Pt–Ni alloy nanocrystals with high-index facets and enhanced electrocatalytic properties, Angew. Chem.-Int. Edit., 53 (2014) 12522-12527.
[180] Y. Wu, X. Sun, Y. Yang, J. Li, Y. Zhang, D. Qin, Enriching silver nanocrystals with a second noble metal, Accounts Chem. Res., 50 (2017) 1774-1784.
[181] J.W. Hong, Y. Kim, Y. Kwon, S.W. Han, Noble-metal nanocrystals with controlled facets for electrocatalysis, Chem.-Asian J., 11 (2016) 2224-2239.
[182] L. Huang, X.P. Zhang, Y.J. Hang, Q.Q. Wang, Y.X. Fang, S.J. Dong, High-index facets bounded platinum–lead concave nanocubes with enhanced electrocatalytic properties, Chem. Mat., 29 (2017) 4557-4562.
[183] H. Moller, P.C. Pistorius, The electrochemistry of gold–platinum alloys, J. Electroanal. Chem., 570 (2004) 243-255.

[184] Y.J. Kang, J. Snyder, M.F. Chi, D.G. Li, K.L. More, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, Multimetallic core/interlayer/shell nanostructures as advanced electrocatalysts, Nano Lett., 14 (2014) 6361-6367.
[185] Y.H. Song, C.X. Bi, C.S. Wu, H.P. He, L.H. Huang, D.Y. Wang, H.B. Xia, Promoting charge transfer in hyperbranched, trisoctahedral-shaped core-shell Au@PdPt nanoparticles by facet–dependent construction of transition layers as high performance electrocatalysts, J. Mater. Chem. A, 5 (2017) 18878-18887.
[186] Y.C. Xing, Y. Cai, M.B. Vukmirovic, W.P. Zhou, H. Karan, J.X. Wang, R.R. Adzic, Enhancing oxygen reduction reaction activity via Pd–Au alloy sublayer mediation of Pt monolayer electrocatalysts, The journal of physical chemistry letters, 1 (2010) 3238-3242.
[187] A. Heller, B. Feldman, Electrochemical glucose sensors and their applications in diabetes management, Chem. Rev., 108 (2008) 2482-2505.
[188] S. Kerzenmacher, J. Ducrée, R. Zengerle, F. von Stetten, Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells, J. Power Sources, 182 (2008) 1-17.
[189] S. Ben Aoun, Z. Dursun, T. Koga, G.S. Bang, T. Sotomura, I. Taniguchi, Effect of metal ad-layers on Au(111) electrodes on electrocatalytic oxidation of glucose in an alkaline solution, J. Electroanal. Chem., 567 (2004) 175-183.
[190] M. Pasta, F. La Mantia, Y. Cui, Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface, Electrochim. Acta, 55 (2010) 5561-5568.
[191] L.D. Burke, Premonolayer oxidation and its role in electrocatalysis, Electrochim. Acta, 39 (1994) 1841-1848.
[192] N.N. Nikolaeva, O.A. Khazova, Y.B. Vasilev, Main principles of the electrooxidation of glucose on a gold electrode, Soviet Electrochemistry, 19 (1983) 934-940.
[193] M.W. Hsiao, R.R. Adzic, E.B. Yeager, The effects of adsorbed anions on the oxidation of deuterium–glucose on gold single-crystal electrodes, Electrochim. Acta, 37 (1992) 357-363.
[194] T. Juřík, P. Podešva, Z. Farka, D. Kováľ, P. Skládal, F. Foret, Nanostructured gold deposited in gelatin template applied for electrochemical assay of glucose in serum, Electrochim. Acta, 188 (2016) 277-285.
[195] M.W. Hsiao, R.R. Adzic, E.B. Yeager, Electrochemical oxidation of glucose on single crystal and polycrystalline gold surfaces in phosphate buffer, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 759-767.
[196] K.E. Toghill, R.G. Compton, Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: a perspective and an evaluation, Int. J. Electrochem. Sci., 5 (2010) 1246-1301.
[197] P. Parpot, N. Nunes, A.P. Bettencourt, Electrocatalytic oxidation of monosaccharides on gold electrode in alkaline medium: structure-reactivity relationship, J. Electroanal. Chem., 596 (2006) 65-73.
[198] J.W. Zhao, X.G. Kong, W.Y. Shi, M.F. Shao, J.B. Han, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Self-assembly of layered double hydroxide nanosheets/Au nanoparticles ultrathin films for enzyme-free electrocatalysis of glucose, J. Mater. Chem., 21 (2011) 13926-13933.
[199] Y. Bai, W. Yang, Y. Sun, C. Sun, Enzyme-free glucose sensor based on a three-dimensional gold film electrode, Sensors and Actuators B: Chemical, 134 (2008) 471-476.
[200] R.R. Adžić, M.W. Hsiao, E.B. Yeager, Electrochemical oxidation of glucose on single crystal gold surfaces, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 260 (1989) 475-485.
[201] R.R. Adžić, M. Avramovivic, Structural effects in electrocatalysis – oxidation of ethylene-glycol on single-crystal gold electrodes in alkaline-solutions, J. Catal., 101 (1986) 532-535.
[202] A.M. Pessoa, J.L.C. Fajín, J.R.B. Gomes, M.N.D.S. Cordeiro, Cluster and periodic DFT calculations of adsorption of hydroxyl on the Au(hkl) surfaces, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 946 (2010) 43-50.
[203] S. Hebie, L. Cornu, T.W. Napporn, J. Rousseau, B.K. Kokoh, Insight on the surface structure effect of free gold nanorods on glucose electrooxidation, The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013) 9872-9880.
[204] A. Habrioux, K. Servat, T. Girardeau, P. Guerin, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, Activity of sputtered gold particles layers towards glucose electrochemical oxidation in alkaline medium, Curr. Appl. Phys., 11 (2011) 1149-1152.

[205] S. Hebie, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, Beneficial promotion of underpotentially deposited lead adatoms on gold nanorods toward glucose electrooxidation, Electrocatalysis, 8 (2017) 67-73.
[206] I.G. Casella, M. Gatta, M.R. Guascito, T.R.I. Cataldi, Highly-dispersed copper microparticles on the active gold substrate as an amperometric sensor for glucose, Anal. Chim. Acta, 357 (1997) 63-71.
[207] K. Kokoh, J.-M. Léger, B. Beden, C. Lamy, "On line" chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D–glucose on Pt, Au and adatoms modified Pt electrodes – Part I. Acid and neutral media, Electrochim. Acta, 37 (1992) 1333-1342.
[208] F. Matsumoto, M. Harada, N. Koura, S. Uesugi, Electrochemical oxidation of glucose at Hg adatom-modified Au electrode in alkaline aqueous solution, Electrochemistry Communications, 5 (2003) 42-46.
[209] S.B. Aoun, G.S. Bang, T. Koga, Y. Nonaka, T. Sotomura, I. Taniguchi, Electrocatalytic oxidation of sugars on silver-UPD single crystal gold electrodes in alkaline solutions, Electrochemistry Communications, 5 (2003) 317-320.
[210] L. Yu, R. Akolkar, Lead underpotential deposition for the surface characterization of silver ad-atom modified gold electrocatalysts for glucose oxidation, J. Electroanal. Chem., 792 (2017) 61-65.
[211] M. Tominaga, M. Nagashima, K. Nishiyama, I. Taniguchi, Surface poisoning during electrocatalytic monosaccharide oxidation reactions at gold electrodes in alkaline medium, Electrochemistry Communications, 9 (2007) 1892-1898.
[212] P. Kanninen, T. Kallio, Activation of commercial Pt/C catalyst towards glucose electro-oxidation by irreversible Bi adsorption, J. Energy Chem., 27 (2017) 1446-1452.
[213] Y. Holade, K. Servat, J. Rousseau, C. Canaff, S. Poulin, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, Electrochemical and physicochemical characterizations of gold-based nanomaterials: correlation between surface composition and electrocatalytic activity, J. Electrochem. Soc., 162 (2015) H929-H937.
[214] M. Zhang, F.L. Cheng, Z.Q. Cai, H.J. Yao, Glucose biosensor based on highly dispersed Au nanoparticles supported on palladium nanowire arrays, Int. J. Electrochem. Sci., 5 (2010) 1026-1031.
[215] C.C. Shen, J. Su, X.Z. Li, J.J. Luo, M.H. Yang, Electrochemical sensing platform based on Pd–Au bimetallic cluster for non-enzymatic detection of glucose, Sens. Actuator B-Chem., 209 (2015) 695-700.
[216] K.J. Chen, W.N. Su, C.J. Pan, S.Y. Cheng, J. Rick, S.H. Wang, C.C. Liu, C.C. Chang, Y.W. Yang, C.H. Wang, B.J. Hwang, Dendritic platinum-decorated gold nanoparticles for non-enzymatic glucose biosensing, J. Mat. Chem. B, 1 (2013) 5925-5932.
[217] M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, H. Kusuda, A. Kubo, Y. Kuwahara, I. Taniguchi, Electrocatalytic oxidation of glucose at gold–silver alloy, silver and gold nanoparticles in an alkaline solution, J. Electroanal. Chem., 590 (2006) 37-46.
[218] Z. Liu, L. Huang, L. Zhang, H. Ma, Y. Ding, Electrocatalytic oxidation of D–glucose at nanoporous Au and Au–Ag alloy electrodes in alkaline aqueous solutions, Electrochim. Acta, 54 (2009) 7286-7293.
[219] C. Xu, J. Su, X. Xu, P. Liu, H. Zhao, F. Tian, Y. Ding, Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous gold, J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 42-43.
[220] S. Lai, N. Lebedeva, T. Housmans, M. Koper, Mechanisms of carbon monoxide and methanol oxidation at single-crystal electrodes, Top. Catal., 46 (2007) 320-333.
[221] B.B. Blizanac, M. Arenz, P.N. Ross, N.M. Markovic, Surface electrochemistry of CO on reconstructed gold single crystal surfaces studied by infrared reflection absorption spectroscopy and rotating disk electrode, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 10130-10141.
[222] G.J. Edens, A. Hamelin, M.J. Weaver, Mechanism of carbon monoxide electrooxidation on monocrystalline gold surfaces: identification of a hydroxycarbonyl intermediate, The Journal of Physical Chemistry, 100 (1996) 2322-2329.
[223] S.C. Chang, A. Hamelin, M.J. Weaver, Dependence of the electrooxidation rates of carbon monoxide at gold on the surface crystallographic orientation: A combined kinetic-surface infrared spectroscopic study, The Journal of Physical Chemistry, 95 (1991) 5560-5567.
[224] P. Rodriguez, N. Garcia-Araez, M.T.M. Koper, Self-promotion mechanism for CO electrooxidation on gold, Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 9373-9380.

[225] N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J.K. Norskov, On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation, J. Catal., 223 (2004) 232-235.
[226] I.N. Remediakis, N. Lopez, J.K. Norskov, CO oxidation on gold nanoparticles: theoretical studies, Applied Catalysis A: General, 291 (2005) 13-20.
[227] P. Rodriguez, D. Plana, D.J. Fermin, M.T.M. Koper, New insights into the catalytic activity of gold nanoparticles for CO oxidation in electrochemical media, J. Catal., 311 (2014) 182-189.
[228] P. Rodriguez, J.M. Feliu, M.T. Koper, Unusual adsorption state of carbon monoxide on single-crystalline gold electrodes in alkaline media, Electrochemistry Communications, 11 (2009) 1105-1108.
[229] D. Geng, G. Lu, Size effect of gold nanoparticles on the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide in alkaline solution, Journal of Nanoparticle Research, 9 (2007) 1145-1151.
[230] J.-h. Zhang, Y.-j. Liang, N. Li, Z.-y. Li, C.-w. Xu, S.P. Jiang, A remarkable activity of glycerol electrooxidation on gold in alkaline medium, Electrochim. Acta, 59 (2012) 156-159.
[231] A. Hamelin, Y.H. Ho, S.C. Chang, X.P. Gao, M.J. Weaver, Surface crystallographic dependence of voltammetric oxidation of polyhydric alcohols and related systems at monocrystalline gold acidic aqueous interfaces, Langmuir, 8 (1992) 975-981.
[232] M. Avramov-Ivić, J. Leger, C. Lamy, V. Jović, S. Petrović, The electro-oxidation of glycerol on the gold (100)-oriented single-crystal surface and poly crystalline surface in 0.1 M NaOH, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 308 (1991) 309-317.
[233] M. Valter, M. Busch, B. Wickman, H. Gronbeck, J. Baltrusaitis, A. Hellman, Electrooxidation of glycerol on gold in acidic medium: a combined experimental and DFT study, The Journal of Physical Chemistry C, 122 (2018) 10489-10494.
[234] C.C. Jin, J.H. Zhu, R.L. Dong, Z.D. Chen, Q.S. Huo, Modification of Ag nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites with a small amount of Au for glycerol oxidation, Int. J. Hydrog. Energy, 41 (2016) 16851-16857.
[235] J.F. Gomes, A.C. Garcia, L.H.S. Gasparotto, N.E. de Souza, E.B. Ferreira, C. Pires, G. Tremiliosi-Filho, Influence of silver on the glycerol electro-oxidation over AuAg/C catalysts in alkaline medium: a cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study, Electrochim. Acta, 144 (2014) 361-368.
[236] Y. Holade, K. Servat, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, Electrocatalytic properties of nanomaterials synthesized from "Bromide Anion Exchange" method – Investigations of glucose and glycerol oxidation, Electrochim. Acta, 162 (2015) 205-214.
[237] H. Xu, J. Wang, B. Yan, S. Li, C. Wang, Y. Shiraishi, P. Yang, Y. Du, Facile construction of fascinating trimetallic PdAuAg nanocages with exceptional ethylene glycol and glycerol oxidation activity, Nanoscale, 9 (2017) 17004-17012.
[238] Y. Kwon, K.J.P. Schouten, M.T. Koper, Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes, ChemCatChem, 3 (2011) 1176-1185.
[239] A.Q. Li, Y.J. Chen, W.Y. Duan, C.Y. Wang, K.L. Zhuo, Shape-controlled electrochemical synthesis of Au nanocrystals in reline: control conditions and electrocatalytic oxidation of ethylene glycol, RSC Adv., 7 (2017) 19694-19700.
[240] J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, Methanol oxidation on gold nanoparticles in alkaline media: unusual electrocatalytic activity, Electrochim. Acta, 52 (2006) 1662-1669.
[241] Z. Borkowska, A. Tymosiak-Zielinska, G. Shul, Electrooxidation of methanol on polycrystalline and single crystal gold electrodes, Electrochim. Acta, 49 (2004) 1209-1220.
[242] B.K. Jena, C.R. Raj, Synthesis of flower-like gold nanoparticles and their electrocatalytic activity towards the oxidation of methanol and the reduction of oxygen, Langmuir, 23 (2007) 4064-4070.
[243] L. Zhang, H. Wang, X.C. Li, F.L. Xia, Y. Liu, X.Y. Xu, J.P. Gao, F.B. Xing, One-step synthesis of palladium–gold–silver ternary nanoparticles supported on reduced graphene oxide for the electrooxidation of methanol and ethanol, Electrochim. Acta, 172 (2015) 42-51.
[244] P. Rodriguez, Y. Kwon, M.T.M. Koper, The promoting effect of adsorbed carbon monoxide on the oxidation of alcohols on a gold catalyst, Nat. Chem., 4 (2012) 177-182.

[245] P. Rodríguez, A.A. Koverga, M.T. Koper, Carbon monoxide as a promoter for its own oxidation on a gold electrode, Angewandte Chemie International Edition, 49 (2010) 1241-1243.
[246] A. Capon, R. Parson, The oxidation of formic acid at noble metal electrodes: I. Review of previous work, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 44 (1973) 1-7.
[247] N. Kristian, Y.S. Yan, X. Wang, Highly efficient submonolayer Pt-decorated Au nano-catalysts for formic acid oxidation, Chem. Commun., (2008) 353-355.
[248] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction, Chem. Rev., 116 (2016) 3594-3657.
[249] X. Ge, A. Sumboja, D. Wuu, T. An, B. Li, F.T. Goh, T.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts, ACS Catal., 5 (2015) 4643-4667.
[250] F. Lu, Y. Zhang, S.Z. Liu, D.Y. Lu, D. Su, M.Z. Liu, Y.G. Zhang, P. Liu, J.X. Wang, R.R. Adzic, O. Gang, Surface proton transfer promotes four-electron oxygen reduction on gold nanocrystal surfaces in alkaline solution, J. Am. Chem. Soc., 139 (2017) 7310-7317.
[251] P. Quaino, N. Luque, R. Nazmutdinov, E. Santos, W. Schmickler, Why is gold such a good catalyst for oxygen reduction in alkaline media?, Angewandte Chemie International Edition, 51 (2012) 12997-13000.
[252] J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, Electrochemistry of shape-controlled catalysts: oxygen reduction reaction on cubic gold nanoparticles, The Journal of Physical Chemistry C, 111 (2007) 14078-14083.
[253] J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, Gold nanoparticles synthesized in a water-in-oil microemulsion: electrochemical characterization and effect of the surface structure on the oxygen reduction reaction, J. Electroanal. Chem., 574 (2004) 185-196.
[254] Z. Zong, K. Xu, D.L. Li, Z.H. Tang, W. He, Z. Liu, X.F. Wang, Y. Tian, Peptide templated Au@Pd core-shell structures as efficient bi-functional electrocatalysts for both oxygen reduction and hydrogen evolution reactions, J. Catal., 361 (2018) 168-176.
[255] A.R. Hernandez, M.E. Manriquez, A.E. Mejia, E.M.A. Estrada, Shape effect of AuPd core–shell nanostructures on the electrocatalytical activity for oxygen reduction reaction in acid medium, Electrocatalysis, 9 (2018) 752-761.
[256] D. Sawyer, R. Day, Kinetics for oxygen reduction at platinum, palladium and silver electrodes, Electrochim. Acta, 8 (1963) 589-594.
[257] H. Erikson, A. Sarapuu, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J. Feliu, Electrochemical reduction of oxygen on palladium nanocubes in acid and alkaline solutions, Electrochim. Acta, 59 (2012) 329-335.
[258] N. Li, C.H. Wang, T.Z. Li, B. Latimer, Z. Liu, Z.H. Tang, Au@Ag core-shell nanoparticles supported on carbon nanotubes as promising catalysts for oxygen electroreduction, Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) 6756-6770.
[259] R. Wang, J.J. Feng, W.D. Liu, L.Y. Jiang, A.J. Wang, A novel label-free electrochemical immunosensor based on the enhanced catalytic currents of oxygen reduction by AuAg hollow nanocrystals for detecting carbohydrate antigen 199, Biosensors and Bioelectronics, 96 (2017) 152-158.
[260] C.R. Laramy, L.K. Fong, M.R. Jones, M.N. O'Brien, G.C. Schatz, C.A. Mirkin, Understanding nanoparticle-mediated nucleation pathways of anisotropic nanoparticles, Chemical Physics Letters, 683 (2017) 389-392.
[261] P. Cubillas, M.W. Anderson, Synthesis mechanism: crystal growth and nucleation, Zeolites and Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2010, pp. 1-55.
[262] V.K. Lamer, R.H. Dinegar, Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols, J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 4847-4854.
[263] N.D. Burrows, A.M. Vartanian, N.S. Abadeer, E.M. Grzincic, L.M. Jacob, W.N. Lin, J. Li, J.M. Dennison, J.G. Hinman, C.J. Murphy, Anisotropic nanoparticles and anisotropic surface chemistry, The journal of physical chemistry letters, 7 (2016) 632-641.
[264] M.X. Yang, K.D. Gilroy, Y.N. Xia, A general approach to the synthesis of M@Au/Ag(M = Au, Pd, and Pt) nanorattles with ultrathin shells less than 2.5 nm thick, Part. Part. Syst. Charact., 34 (2017) 1-8.

[265] Y. Zhao, Y. Yang, Y. Sun, L. Cui, F. Zheng, J. Zhang, Q. Song, C. Xu, Shell-encoded Au nanoparticles with tunable electroactivity for specific dual disease biomarkers detection, Biosensors and Bioelectronics, 99 (2018) 193-200.
[266] M.L. Personick, C.A. Mirkin, Making sense of the mayhem behind shape control in the synthesis of gold nanoparticles, J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 18238-18247.
[267] T.K. Sau, C.J. Murphy, Seeded high yield synthesis of short Au nanorods in aqueous solution, Langmuir, 20 (2004) 6414-6420.
[268] M.R. Langille, M.L. Personick, J. Zhang, C.A. Mirkin, Defining rules for the shape evolution of gold nanoparticles, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 14542-14554.
[269] A. Gole, C.J. Murphy, Seed-mediated synthesis of gold nanorods: role of the size and nature of the seed, Chem. Mat., 16 (2004) 3633-3640.
[270] B.J. Wiley, Y.J. Xiong, Z.Y. Li, Y.D. Yin, Y.N. Xia, Right bipyramids of silver: a new shape derived from single twinned seeds, Nano Lett., 6 (2006) 765-768.
[271] Q.F. Zhang, L.L. Han, H. Jing, D.A. Blom, Y. Lin, H.L.L. Xing, H. Wang, Facet control of gold nanorods, ACS Nano, 10 (2016) 2960-2974.
[272] A. Umar, J. Lee, J. Dey, S.M. Choi, Seedless synthesis of monodisperse cuboctahedral gold nanoparticles with tunable sizes, Chem. Mat., 28 (2016) 4962-4970.
[273] J.H. Zhang, C.X. Xi, C. Feng, H.B. Xia, D.Y. Wang, X.T. Tao, High yield seedless synthesis of high-quality gold nanocrystals with various shapes, Langmuir, 30 (2014) 2480-2489.
[274] P.C. Angelomé, H. Heidari Mezerji, B. Goris, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, S. Bals, L.M. Liz-Marzán, Seedless synthesis of single crystalline Au nanoparticles with unusual shapes and tunable LSPR in the near-IR, Chem. Mat., 24 (2012) 1393-1399.
[275] P. Zijlstra, C. Bullen, J.W.M. Chon, M. Gu, High-temperature seedless synthesis of gold nanorods, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 19315-19318.
[276] L. Wei, B.A. Lu, M.J. Sun, N. Tian, Z.Y. Zhou, B.B. Xu, X.S. Zhao, S.G. Sun, Overpotential-dependent shape evolution of gold nanocrystals grown in a deep eutectic solvent, Nano Res., 9 (2016) 3547-3557.
[277] A.G.M. da Silva, T.S. Rodrigues, S.J. Haigh, P.H.C. Camargo, Galvanic replacement reaction: recent developments for engineering metal nanostructures towards catalytic applications, Chem. Commun., 53 (2017) 7135-7148.
[278] Z.C. Xu, C.M. Shen, C.W. Xiao, T.Z. Yang, H.R. Zhang, J.Q. Li, H.L. Li, H.J. Gao, Wet chemical synthesis of gold nanoparticles using silver seeds: a shape control from nanorods to hollow spherical nanoparticles, Nanotechnology, 18 (2007) 1-5.
[279] D.H. Wan, X.H. Xia, Y.C. Wang, Y.N. Xia, Robust synthesis of gold cubic nanoframes through a combination of galvanic replacement, gold deposition, and silver dealloying, Small, 9 (2013) 3111-3117.
[280] M.A. Mahmoud, M.A. El-Sayed, Metallic double shell hollow nanocages: the challenges of their synthetic techniques, Langmuir, 28 (2012) 4051-4059.
[281] X.H. Xia, Y. Wang, A. Ruditskiy, Y.N. Xia, Galvanic replacement: a simple and versatile route to hollow nanostructures with tunable and well-controlled properties, Adv. Mater., 25 (2013) 6313-6333.
[282] Y.G. Sun, Y.N. Xia, Mechanistic study on the replacement reaction between silver nanostructures and chloroauric acid in aqueous medium, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 3892-3901.
[283] S.E. Skrabalak, L. Au, X.D. Li, Y.N. Xia, Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages, Nat. Protoc., 2 (2007) 2182-2190.
[284] K.Y. Niu, S.A. Kulinich, J. Yang, A.L. Zhu, X.W. Du, Galvanic replacement reactions of active-metal nanoparticles, Chem.-Eur. J., 18 (2012) 4234-4241.
[285] X.W. Liu, Cu_2O microcrystals: a versatile class of self-templates for the synthesis of porous Au nanocages with various morphologies, RSC Adv., 1 (2011) 1119-1125.
[286] Y.D. Yin, R.M. Rioux, C.K. Erdonmez, S. Hughes, G.A. Somorjai, A.P. Alivisatos, Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall Effect, Science, 304 (2004) 711-714.
[287] L.M. Moreau, C.A. Schurman, S. Kewalramani, M.M. Shahjamali, C.A. Mirkin, M.J. Bedzyk, How Ag nanospheres are transformed into AgAu nanocages, J. Am. Chem. Soc., 139 (2017) 12291-12298.

[288] G. Palazzo, G. Valenza, M. Dell'Aglio, A. De Giacomo, On the stability of gold nanoparticles synthesized by laser ablation in liquids, J. Colloid Interface Sci., 489 (2017) 47-56.
[289] Y. Liu, B.J.J. Austen, T. Cornwell, R.D. Tilbury, M.A. Buntine, A.P. O'Mullane, D.W.M. Arrigan, Collisional electrochemistry of laser-ablated gold nanoparticles by electrocatalytic oxidation of glucose, Electrochemistry Communications, 77 (2017) 24-27.
[290] D.S. Zhang, B. Goekce, S. Barcikowski, Laser synthesis and processing of colloids: fundamentals and applications, Chem. Rev., 117 (2017) 3990-4103.
[291] G. Gonzalez-Rubio, A. Guerrero-Martinez, L.M. Liz-Marzan, Reshaping, fragmentation, and assembly of gold nanoparticles assisted by pulse lasers, Accounts Chem. Res., 49 (2016) 678-686.
[292] K. Maximova, A. Aristov, M. Sentis, A.V. Kabashin, Size-controllable synthesis of bare gold nanoparticles by femtosecond laser fragmentation in water, Nanotechnology, 26 (2015) 1-8.
[293] J.P. Sylvestre, S. Poulin, A.V. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, J.H.T. Luong, Surface chemistry of gold nanoparticles produced by laser ablation in aqueous media, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 16864-16869.
[294] J.P. Sylvestre, A.V. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, J.H.T. Luong, Stabilization and size control of gold nanoparticles during laser ablation in aqueous cyclodextrins, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 7176-7177.
[295] A.V. Kabashin, M. Meunier, Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water, J. Appl. Phys., 94 (2003) 7941-7943.
[296] A.V. Kabashin, M. Meunier, C. Kingston, J.H.T. Luong, Fabrication and characterization of gold nanoparticles by femtosecond laser ablation in an aqueous solution of cyclodextrins, The Journal of Physical Chemistry B, 107 (2003) 4527-4531.
[297] M.E. Meyre, M. Treguer-Delapierre, C. Faure, Radiation-induced synthesis of gold nanoparticles within lamellar phases. Formation of aligned colloidal gold by radiolysis, Langmuir, 24 (2008) 4421-4425.
[298] A. Kowal, S.L. Gojkovic, K.S. Lee, P. Olszewski, Y.E. Sung, Synthesis, characterization and electrocatalytic activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt, Pt–Rh, Pt–SnO_2 and Pt–Rh–SnO_2 nanoclusters, Electrochemistry Communications, 11 (2009) 724-727.
[299] T. Tang, I.W. Hamley, Multiple morphologies of gold nano-plates by high-temperature polyol syntheses, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 336 (2009) 1-7.
[300] Z.Y. Zhou, G.J. Bedwel, R. Li, S. Palchoudhury, P.E. Prevelige, A. Gupta, Pathways for gold nucleation and growth over protein cages, Langmuir, 33 (2017) 5925-5931.
[301] E.H. Hill, N. Claes, S. Bals, L.M. Liz-Marzán, Layered silicate clays as templates for anisotropic gold nanoparticle growth, Chem. Mat., 28 (2016) 5131-5139.
[302] C. Chomette, E. Duguet, S. Mornet, E. Yammine, V.N. Manoharan, N.B. Schade, C. Hubert, S. Ravaine, A. Perro, M. Treguer-Delapierre, Templated growth of gold satellites on dimpled silica cores, Faraday Discuss., 191 (2016) 105-116.
[303] J.H. Lee, K.J. Gibson, G. Chen, Y. Weizmann, Bipyramid-templated synthesis of monodisperse anisotropic gold nanocrystals, Nat. Commun., 6 (2015) 1-9.
[304] M.R. Jones, K.D. Osberg, R.J. Macfarlane, M.R. Langille, C.A. Mirkin, Templated techniques for the synthesis and assembly of plasmonic nanostructures, Chem. Rev., 111 (2011) 3736-3827.
[305] G. Sriram, P. Patil, M.P. Bhat, R.M. Hegde, K.V. Ajeya, I. Udachyan, M.B. Bhavya, M.G. Gatti, U.T. Uthappa, G.M. Neelgund, H.Y. Jung, T. Altalhi, Madhuprasad, M.D. Kurkuri, Current trends in nanoporous anodized alumina platforms for biosensing applications, J. Nanomater., (2016) 24.
[306] G. Riveros, S. Green, A. Cortes, H. Gomez, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, Silver nanowire arrays electrochemically grown into nanoporous anodic alumina templates, Nanotechnology, 17 (2006) 561-570.
[307] X. Zhou, Q. Zhao, G.Q. Liu, H.W. Zhang, Y. Li, W.P. Cai, Temperature regulation growth of Au nanocrystals: from concave trisoctahedron to dendritic structures and their ultrasensitive SERS-based detection of lindane, J. Mater. Chem. C, 5 (2017) 10399-10405.
[308] M.S. Bakshi, How surfactants control crystal growth of nanomaterials, Cryst. Growth Des., 16 (2016) 1104-1133.
[309] W. Wang, B. Gu, L. Liang, W.A. Hamilton, Adsorption and structural arrangement of cetyltrimethylammonium cations at the silica nanoparticle− water interface, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 17477-17483.

[310] C.J. Johnson, E. Dujardin, S.A. Davis, C.J. Murphy, S. Mann, Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant–directed synthesis, J. Mater. Chem., 12 (2002) 1765-1770.
[311] B.M. Kim, S.H. Seo, A. Joe, K.D. Shim, E.S. Jang, Growth mechanism of gold nanorods in binary surfactant system, Bull. Korean Chem. Soc., 37 (2016) 931-937.
[312] P. Kaur, B. Chudasama, Seedless co-surfactant-based dimensional and optical tunability of gold nanorods with simultaneous pH regulation, J. Mater. Sci., 52 (2017) 11675-11687.
[313] X.C. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y.Z. Gao, C.B. Murray, Using binary surfactant mixtures to simultaneously improve the dimensional tunability and monodispersity in the seeded growth of gold nanorods, Nano Lett., 13 (2013) 765-771.
[314] T.W. Napporn, A. Habrioux, J. Rousseau, K. Servat, J.M. Leger, B.K. Kokoh, Effect of the cleaning step on the morphology of gold nanoparticles, Electrocatalysis, 2 (2011) 24-27.
[315] M. Boksebeld, N.P. Blanchard, A. Jaffal, Y. Chevolot, V. Monnier, Shape-selective purification of gold nanorods with low aspect ratio using a simple centrifugation method, Gold Bull., 50 (2017) 69-76.
[316] K. Nishida, H. Kawasaki, Effective removal of surface-bound cetyltrimethylammonium ions from thiolmonolayer–protected Au nanorods by treatment with dimethyl sulfoxide/citric acid, RSC Adv., 7 (2017) 18041-18045.
[317] J.G. Mehtala, D.Y. Zemlyanov, J.P. Max, N. Kadasala, S. Zhao, A. Wei, Citrate-stabilized gold nanorods, Langmuir, 30 (2014) 13727-13730.
[318] M.A. Wall, S. Harmsen, S. Pal, L.H. Zhang, G. Arianna, J.R. Lombardi, C.M. Drain, M.F. Kircher, Surfactant-free shape control of gold nanoparticles enabled by unified theoretical framework of nanocrystal synthesis, Adv. Mater., 29 (2017) 1-8.
[319] S.E. Lohse, N.D. Burrows, L. Scarabelli, L.M. Liz-Marzan, C.J. Murphy, Anisotropic noble metal nanocrystal growth: the role of halides, Chem. Mat., 26 (2014) 34-43.
[320] M.E. King, M.L. Personick, Bimetallic nanoparticles with exotic facet structures via iodide-assisted reduction of palladium, Part. Part. Syst. Charact., 34 (2017) 1-8.
[321] N.T. Tran, A.R. Li, P. Chen, Y. Wang, S.Z. Li, B. Liedberg, Gold mesoflowers with a high density of multilevel long sharp tips: synthesis and characterization, J. Mater. Chem. C, 5 (2017) 4884-4891.
[322] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template, Adv. Mater., 13 (2001) 1389-1393.
[323] M.Z. Liu, P. Guyot-Sionnest, Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 22192-22200.
[324] M.J. Walsh, S.J. Barrow, W.M. Tong, A.M. Funston, J. Etheridge, Symmetry breaking and silver in gold nanorod growth, ACS Nano, 9 (2015) 715-724.
[325] S.R. Jackson, J.R. McBride, S.J. Rosenthal, D.W. Wright, Where's the silver? Imaging trace silver coverage on the surface of gold nanorods, J. Am. Chem. Soc., 136 (2014) 5261-5263.
[326] J.A. Edgar, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, Formation of gold nanorods by a stochastic "popcorn" mechanism, ACS Nano, 6 (2012) 1116-1125.
[327] M.L. Personick, M.R. Langille, J. Zhang, C.A. Mirkin, Shape control of gold nanoparticles by silver underpotential deposition, Nano Lett., 11 (2011) 3394-3398.
[328] J.A. Zhang, M.R. Langille, M.L. Personick, K. Zhang, S.Y. Li, C.A. Mirkin, Concave cubic gold nanocrystals with high-index facets, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 14012-14014.
[329] F. Lu, Y. Zhang, L.H. Zhang, Y.G. Zhang, J.X. Wang, R.R. Adzic, E.A. Stach, O. Gang, Truncated ditetragonal gold prisms as nanofacet activators of catalytic platinum, J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 18074-18077.
[330] E. Carbo-Argibay, B. Rodriguez-Gonzalez, S. Gomez-Grana, A. Guerrero-Martinez, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, L.M. Liz-Marzan, The crystalline structure of gold nanorods revisited: evidence for higher-index lateral facets, Angew. Chem.-Int. Edit., 49 (2010) 9397-9400.
[331] E. Carbo-Argibay, B. Rodriguez-Gonzalez, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, L.M. Liz-Marzan, Growth of pentatwinned gold nanorods into truncated decahedra, Nanoscale, 2 (2010) 2377-2383.

[332] Y. Xu, L. Chen, X.C. Ye, X.C. Wang, J.Q. Yu, Y. Zhao, M.H. Cao, Z.H. Xia, B.Q. Sun, Q. Zhang, Cooperative interactions among CTA^+, Br^- and Ag^+ during seeded growth of gold nanorods, Nano Res., 10 (2017) 2146-2155.
[333] M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzan, Shape control in gold nanoparticle synthesis, Chem. Soc. Rev., 37 (2008) 1783-1791.
[334] J.H. Sun, M.Y. Guan, T.M. Shang, C.L. Gao, Z. Xu, J.M. Zhu, Selective synthesis of gold cuboid and decahedral nanoparticles regulated and controlled by Cu^{2+} ions, Cryst. Growth Des., 8 (2008) 906-910.
[335] T.T. Tran, X.M. Lu, Synergistic effect of Ag and Pd ions on shape-selective growth of polyhedral Au nanocrystals with high-index facets, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 3638-3645.
[336] Z.N. Wang, G. Yang, Z.R. Zhang, M.S. Jin, Y.D. Yin, Selectivity on etching: creation of high-energy facets on copper nanocrystals for CO_2 electrochemical reduction, ACS Nano, 10 (2016) 4559-4564.
[337] H. Jing, Q.F. Zhang, N. Large, C.M. Yu, D.A. Blom, P. Nordlander, H. Wang, Tunable plasmonic nanoparticles with catalytically active high-index facets, Nano Lett., 14 (2014) 3674-3682.
[338] A. Carattino, S. Khatua, M. Orrit, In situ tuning of gold nanorod plasmon through oxidative cyanide etching, Phys. Chem. Chem. Phys., 18 (2016) 15619-15624.
[339] X.A. Yang, K.D. Gilroy, M. Vara, M. Zhao, S. Zhou, Y.N. Xia, Gold icosahedral nanocages: facile synthesis, optical properties, and fragmentation under ultrasonication, Chemical Physics Letters, 683 (2017) 613-618.
[340] J. Sneddon, M.D. Vincent, ICP–OES and ICP–MS for the determination of metals: Application to oysters, Anal. Lett., 41 (2008) 1291-1303.
[341] W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV–Vis spectra, Anal. Chem., 79 (2007) 4215-4221.
[342] S. Trasatti, O. Petrii, Real surface area measurements in electrochemistry, Pure and Applied Chemistry, 63 (1991) 711-734.
[343] U. Oesch, J. Janata, Electrochemical study of gold electrodes with anodic oxide-films .1. Formation and reduction behavior of anodic oxides on gold, Electrochim. Acta, 28 (1983) 1237-1246.
[344] M.O. Finot, G.D. Braybrook, M.T. McDermott, Characterization of electrochemically deposited gold nanocrystals on glassy carbon electrodes, J. Electroanal. Chem., 466 (1999) 234-241.
[345] D. Rand, R. Woods, The nature of adsorbed oxygen on rhodium, palladium and gold electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 31 (1971) 29-38.
[346] M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwiński, Electrochemical behaviour of palladium electrode: oxidation, electrodissolution and ionic adsorption, Electrochim. Acta, 53 (2008) 7583-7598.
[347] S. Maheswari, P. Sridhar, S. Pitchumani, Carbon-supported silver as cathode electrocatalyst for alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells, Electrocatalysis, 3 (2012) 13-21.
[348] T. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher, The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization, Electrochim. Acta, 52 (2007) 5606-5613.
[349] L.H.E. Yei, B. Beden, C. Lamy, Electrocatalytic oxidation of glucose at platinum in alkaline medium: on the role of temperature, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 246 (1988) 349-362.
[350] K. Arihara, T. Ariga, N. Takashima, K. Arihara, T. Okajima, F. Kitamura, K. Tokuda, T. Ohsaka, Multiple voltammetric waves for reductive desorption of cysteine and 4–mercaptobenzoic acid monolayers self-assembled on gold substrates, Phys. Chem. Chem. Phys., 5 (2003) 3758-3761.
[351] T. Doneux, M. Steichen, A. De Rache, C. Buess-Herman, Influence of the crystallographic orientation on the reductive desorption of self-assembled monolayers on gold electrodes, J. Electroanal. Chem., 649 (2010) 164-170.
[352] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, Discussions of the Faraday Society, 11 (1951) 55-75.
[353] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 15700-15707.

[354] M. Wuithschick, A. Birnbaum, S. Witte, M. Sztucki, U. Vainio, N. Pinna, K. Rademann, F. Emmerling, R. Kraehnert, J. Polte, Turkevich in new robes: key questions answered for the most common gold nanoparticle synthesis, ACS Nano, 9 (2015) 7052-7071.
[355] J. Perez-Juste, L.M. Liz-Marzan, S. Carnie, D.Y.C. Chan, P. Mulvaney, Electric-field-directed growth of gold nanorods in aqueous surfactant solutions, Adv. Funct. Mater., 14 (2004) 571-579.
[356] S. Gómez-Graña, C. Fernández-López, L. Polavarapu, J.-B. Salmon, J. Leng, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, Gold nanooctahedra with tunable size and microfluidic-induced 3D assembly for highly uniform SERS-active supercrystals, Chem. Mat., 27 (2015) 8310-8317.
[357] S. Rodal-Cedeira, V. Montes-García, L. Polavarapu, D.M. Solís, H. Heidari, A. La Porta, M. Angiola, A. Martucci, J.M. Taboada, F. Obelleiro, Plasmonic Au@ Pd nanorods with boosted refractive index susceptibility and SERS efficiency: A multifunctional platform for hydrogen sensing and monitoring of catalytic reactions, Chem. Mat., 28 (2016) 9169-9180.
[358] W. Niu, Z.-Y. Li, L. Shi, X. Liu, H. Li, S. Han, J. Chen, G. Xu, Seed-mediated growth of nearly monodisperse palladium nanocubes with controllable sizes, Crystal Growth and Design, 8 (2008) 4440-4444.
[359] C.L. Scortichnini, C.N. Reilley, Surface characterization of Pt electrodes using underpotential deposition of H and Cu: Part I. Pt(100), Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 139 (1982) 233-245.
[360] J.M. Bockris, Z. Nagy, A. Damjanovic, On the deposition and dissolution of zinc in alkaline solutions, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 285-295.
[361] D. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, Underpotential deposition of metals and work function differences, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 54 (1974) 25-38.
[362] E. Kirowa-Eisner, Y. Bonfil, D. Tzur, E. Gileadi, Thermodynamics and kinetics of UPD of lead on polycrystalline silver and gold, J. Electroanal. Chem., 552 (2003) 171-183.
[363] S. Szabó, Underpotential deposition of metals on foreign metal substrates, Int. Rev. Phys. Chem., 10 (1991) 207-248.
[364] S. Swathirajan, S. Bruckenstein, Thermodynamics and kinetics of underpotential deposition of metal monolayers on polycrystalline substrates, Electrochim. Acta, 28 (1983) 865-877.
[365] O.A. Oviedo, L. Reinaudi, S.G. García, E.P.M. Leiva, Experimental techniques and structure of the underpotential deposition phase, in: F. Scholz (Ed.) Underpotential Deposition, Springer, Switzerland, 2016, pp. 17-89.
[366] S. Szabó, I. Bakos, F. Nagy, T. Mallát, Study of the underpotential deposition of copper onto polycrystalline palladium surfaces, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 263 (1989) 137-146.
[367] V. Rooryck, F. Reniers, C. Buess-Herman, G.A. Attard, X. Yang, The silver UPD on gold(111) revisited, J. Electroanal. Chem., 482 (2000) 93-101.
[368] T. Hachiya, H. Honbo, K. Itaya, Detailed underpotential deposition of copper on gold(111) in aqueous-solutions, J. Electroanal. Chem., 315 (1991) 275-291.
[369] H. Uchida, M. Hiei, M. Watanabe, Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper adatoms on Au(111) electrodes in solutions of perchloric and sulfuric acid, J. Electroanal. Chem., 452 (1998) 97-106.
[370] E. Herrero, S. Glazier, L.J. Buller, H.D. Abruña, X-ray and electrochemical studies of Cu upd on single crystal electrodes in the presence of bromide: comparison between Au(111) and Pt(111) electrodes, J. Electroanal. Chem., 461 (1999) 121-130.
[371] M. Nakamura, O. Endo, T. Ohta, M. Ito, Y. Yoda, Surface X-ray diffraction study of Cu UPD on Au (111) electrode in 0.5 M H_2SO_4 solution: the coadsorption structure of UPD copper, hydration water molecule and bisulfate anion on Au (111), Surf. Sci., 514 (2002) 227-233.
[372] A.I. Danilov, E.B. Molodkina, A.V. Rudnev, Y.M. Polukarov, J.M. Feliu, Kinetics of copper deposition on Pt(111) and Au(111) electrodes in solutions of different acidities, Electrochim. Acta, 50 (2005) 5032-5043.
[373] B. Madry, K. Wandelt, M. Nowicki, Deposition of copper and sulfate on Au(111): New insights, Appl. Surf. Sci., 388 (2016) 678-683.
[374] B. Madry, K. Wandelt, M. Nowicki, Sulfate structures on copper deposits on Au(111): In situ STM investigations, Electrochim. Acta, 217 (2016) 249-261.

[375] P. Sebastián, E. Gómez, V. Climent, J.M. Feliu, Copper underpotential deposition at gold surfaces in contact with a deep eutectic solvent: new insights, Electrochemistry Communications, 78 (2017) 51-55.
[376] M.Z. Yang, H.X. Zhang, Q.B. Deng, Understanding the copper underpotential deposition process at strained gold surface, Electrochemistry Communications, 82 (2017) 125-128.
[377] M.G. Samant, M.F. Toney, G.L. Borges, L. Blum, O.R. Melroy, Grazing incidence X-ray diffraction of lead monolayers at a silver (111) and gold (111) electrode/electrolyte interface, The Journal of Physical Chemistry, 92 (1988) 220-225.
[378] J. Feliu, A. Fernandez-Vega, J. Orts, A. Aldaz, The behaviour of lead and bismuth adatoms on well-defined platinum surfaces, Journal De Chimie Physique, 88 (1991) 1493-1518.
[379] J.X. Wang, R.R. Adzic, B.M. Ocko, X-ray scattering study of Tl adlayers on the Au(111) electrode in alkaline solutions: metal monolayer, OH^- coadsorption, and oxide formation, The Journal of Physical Chemistry, 98 (1994) 7182-7190.
[380] D.R. Wheeler, J.X. Wang, R.R. Adžić, The effects of anions on the underpotential deposition of Tl on Pt(111): a voltammetric study, J. Electroanal. Chem., 387 (1995) 115-119.
[381] C. Batchelor-McAuley, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, The contrasting behaviour of polycrystalline bulk gold and gold nanoparticle modified electrodes towards the underpotential deposition of thallium, New J. Chem., 32 (2008) 941-946.
[382] P. Rodriguez, N. García-Aráez, E. Herrero, J.M. Feliu, New insight on the behavior of the irreversible adsorption and underpotential deposition of thallium on platinum (111) and vicinal surfaces in acid electrolytes, Electrochim. Acta, 151 (2015) 319-325.
[383] Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, Characteristics of subtractive anodic stripping voltammetry of lead, cadmium and thallium at silver–gold alloy electrodes, Electroanalysis, 15 (2003) 1369-1376.
[384] M. Brust, S.A. Ramirez, G.J. Gordillo, Site-specific modification of gold nanoparticles by underpotential deposition of cadmium atoms, ChemElectroChem, 5 (2018) 1586-1590.
[385] L.A. Meier, D.R. Salinas, J.M. Feliu, S.G. García, Spontaneous deposition of Sn on Au(1 1 1). An in situ STM study, Electrochemistry Communications, 10 (2008) 1583-1586.
[386] S. Szabo, Investigations of copper, silver and bismuth deposition on palladium in perchloric acid media, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 77 (1977) 193-203.
[387] J.P. Ganon, J. Clavilier, Electrochemical adsorption of lead and bismuth at gold single crystal surfaces with vicinal (111) orientations. I, Surf. Sci., 145 (1984) 487-518.
[388] J. Clavilier, J. Feliu, A. Aldaz, An irreversible structure sensitive adsorption step in bismuth underpotential deposition at platinum electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 243 (1988) 419-433.
[389] K.-O. Thiel, M. Hintze, A. Vollmer, C. Donner, Bismuth UPD on the modified Au (1 1 1) electrode, J. Electroanal. Chem., 638 (2010) 143-150.
[390] R. Gómez, M. Llorca, J. Feliu, A. Aldaz, The behaviour of germanium adatoms irreversibly adsorbed on platinum single crystals, J. Electroanal. Chem., 340 (1992) 349-355.
[391] P. Rodriguez, E. Herrero, J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, J.M. Feliu, Specific surface reactions for identification of platinum surface domains – Surface characterization and electrocatalytic tests, Electrochim. Acta, 50 (2005) 4308-4317.
[392] P. Rodríguez, E. Herrero, J. Solla-Gullón, F. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, J. Feliu, Electrochemical characterization of irreversibly adsorbed germanium on platinum stepped surfaces vicinal to Pt (1 0 0), Electrochim. Acta, 50 (2005) 3111-3121.
[393] M. Alvarez-Rizatti, K. Jüttner, Electrocatalysis of oxygen reduction by UPD of lead on gold single-crystal surfaces, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 144 (1983) 351-363.
[394] P. Parpot, K.B. Kokoh, B. Beden, E.M. Belgsir, J.M. Leger, C. Lamy, Selective electrocatalytic oxidation of sucrose on smooth and upd-lead modified platinum electrodes in alkaline medium, Studies in Surface Science and Catalysis, 78 (1993) 439-445.
[395] H.M. Chen, Z.L. Xing, S.Q. Zhu, L.L. Zhang, Q.W. Chang, J.L. Huang, W.B. Cai, N. Kang, C.J. Zhong, M.H. Shao, Palladium modified gold nanoparticles as electrocatalysts for ethanol electrooxidation, J. Power Sources, 321 (2016) 264-269.

[396] P. Vélez, A. Cuesta, E.P.M. Leiva, V.A. Macagno, The underpotential deposition that should not be: Cu(1 × 1) on Au(111), Electrochemistry Communications, 25 (2012) 54-57.
[397] F. Möller, O.M. Magnussen, R.J. Behm, CuCl adlayer formation and Cl induced surface alloying: an in situ STM study on Cu underpotential deposition on Au(110) electrode surfaces, Electrochim. Acta, 40 (1995) 1259-1265.
[398] R.J. Nichols, D.M. Kolb, R.J. Behm, STM observations of the initial stages of copper deposition on gold single-crystal electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 313 (1991) 109-119.
[399] O.M. Magnussen, J. Hotlos, R.J. Nichols, D.M. Kolb, R.J. Behm, Atomic structure of Cu adlayers on Au(100) and Au(111) electrodes observed by in situ scanning tunneling microscopy, Phys. Rev. Lett., 64 (1990) 2929-2932.
[400] O.E. Kongstein, U. Bertocci, G.R. Stafford, In situ stress measurements during copper electrodeposition on (111)-textured Au, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) C116-C123.
[401] H. Hagenström, M.A. Schneeweiss, D.M. Kolb, Copper underpotential deposition on ethanethiol-modified Au(111) electrodes: kinetic effects, Electrochim. Acta, 45 (1999) 1141-1145.
[402] Q. Deng, M. Smetanin, J. Weissmüller, Mechanical modulation of reaction rates in electrocatalysis, J. Catal., 309 (2014) 351-361.
[403] S.A. Akhade, I.T. McCrum, M.J. Janik, The impact of specifically adsorbed ions on the copper-catalyzed electroreduction of CO_2, J. Electrochem. Soc., 163 (2016) F477-F484.
[404] P. Mrozek, Y.-e. Sung, M. Han, M. Gamboa-Aldeco, A. Wieckowski, C.-h. Chen, A.A. Gewirth, Coadsorption of sulfate anions and silver adatoms on the Au (111) single crystal electrode. Ex situ and in situ comparison, Electrochim. Acta, 40 (1995) 17-28.
[405] E. Rouya, S. Cattarin, M.L. Reed, R.G. Kelly, G. Zangari, Electrochemical characterization of the surface area of nanoporous gold films, J. Electrochem. Soc., 159 (2012) K97-K102.
[406] F. Hernandez, H. Baltruschat, Hydrogen evolution and CuUPD at stepped gold single crystals modified with Pd, J. Solid State Electrochem., 11 (2007) 877-885.
[407] S. Hebie, K.B. Kokoh, K. Servat, T.W. Napporn, Shape-dependent electrocatalytic activity of free gold nanoparticles toward glucose oxidation, Gold Bull., 46 (2013) 311-318.
[408] C. Jeyabharathi, M. Zander, F. Scholz, Underpotential deposition of lead on quasi-spherical and faceted gold nanoparticles, J. Electroanal. Chem., 819 (2017) 159-162.
[409] J. Schultze, D. Dickertmann, Potentiodynamic desorption spectra of metallic monolayers of Cu, Bi, Pb, Tl, and Sb adsorbed at (111),(100), and (110) planes of gold electrodes, Surf. Sci., 54 (1976) 489-505.
[410] B. Conway, H. Angerstein-Kozlowska, W. Sharp, E. Criddle, Ultrapurification of water for electrochemical and surface chemical work by catalytic pyrodistillation, Anal. Chem., 45 (1973) 1331-1336.
[411] A. Zolfaghari, M. Chayer, G. Jerkiewicz, Energetics of the underpotential deposition of hydrogen on platinum electrodes I. Absence of coadsorbed species, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 3034-3041.
[412] J. Clavilier, J.M. Orts, R. Gómez, J.M. Feliu, A. Aldaz, Comparison of electrosorption at activated polycrystalline and Pt(531) kinked platinum electrodes: surface voltammetry and charge displacement on potentiostatic CO adsorption, J. Electroanal. Chem., 404 (1996) 281-289.
[413] Q.-S. Chen, J. Solla-Gullón, S.-G. Sun, J.M. Feliu, The potential of zero total charge of Pt nanoparticles and polycrystalline electrodes with different surface structure: The role of anion adsorption in fundamental electrocatalysis, Electrochim. Acta, 55 (2010) 7982-7994.
[414] F. Maillard, E.R. Savinova, U. Stimming, CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects, J. Electroanal. Chem., 599 (2007) 221-232.
[415] C.L. Green, A. Kucernak, Determination of the platinum and ruthenium surface areas in platinum−ruthenium alloy electrocatalysts by underpotential deposition of copper. I. Unsupported catalysts, The Journal of Physical Chemistry B, 106 (2002) 1036-1047.
[416] E. Herrero, V.c. Climent, J.M. Feliu, On the different adsorption behavior of bismuth, sulfur, selenium and tellurium on a Pt (775) stepped surface, Electrochemistry communications, 2 (2000) 636-640.
[417] E. Molodkina, A. Danilov, J.M. Feliu, Cu UPD at Pt (100) and stepped faces Pt (610), Pt (410) of platinum single crystal electrodes, Russ. J. Electrochem., 52 (2016) 890-900.

[418] N. Markovic, P. Ross, Effect of anions on the underpotential deposition of copper on platinum (111) and platinum (100) surfaces, Langmuir, 9 (1993) 580-590.
[419] F. Fiçicioğlu, F. Kadirgan, Characterization of a Pt+ Pd alloy electrode by underpotential deposition of copper, J. Electroanal. Chem., 346 (1993) 187-196.
[420] J. Solla-Gullón, F. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J. Feliu, A. Aldaz, CO monolayer oxidation on semi-spherical and preferentially oriented (100) and (111) platinum nanoparticles, Electrochemistry Communications, 8 (2006) 189-194.
[421] J. Solla-Gullón, P. Rodríguez, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, Surface characterization of platinum electrodes, Phys. Chem. Chem. Phys., 10 (2008) 1359-1373.
[422] C. Coutanceau, P. Urchaga, S. Baranton, Diffusion of adsorbed CO on platinum (100) and (111) oriented nanosurfaces, Electrochemistry Communications, 22 (2012) 109-112.
[423] J. Solla-Gullón, F. Vidal-Iglesias, P. Rodriguez, E. Herrero, J. Feliu, J. Clavilier, A. Aldaz, In situ surface characterization of preferentially oriented platinum nanoparticles by using electrochemical structure sensitive adsorption reactions, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 13573-13575.
[424] T. Chierchie, C. Mayer, W. Lorenz, Structural changes of surface oxide layers on palladium, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 135 (1982) 211-220.
[425] T. Chierchie, C. Mayer, Voltammetric study of the underpotential deposition of copper on polycrystalline and single crystal palladium surfaces, Electrochim. Acta, 33 (1988) 341-345.
[426] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO_2, α-Fe_2O_3, and Co_3O_4, J. Catal., 144 (1993) 175-192.
[427] G.L. Beltramo, T.E. Shubina, M.T. Koper, Oxidation of formic acid and carbon monoxide on gold electrodes studied by surface-enhanced Raman spectroscopy and DFT, ChemPhysChem, 6 (2005) 2597-2606.
[428] L.W. Guo, P.P. Du, X.P. Fu, C. Ma, J. Zeng, R. Si, Y.Y. Huang, C.J. Jia, Y.W. Zhang, C.H. Yan, Contributions of distinct gold species to catalytic reactivity for carbon monoxide oxidation, Nat. Commun., 7 (2016) 1-8.
[429] S.C. Chang, A. Hamelin, M.J. Weaver, Dependence of the electrooxidation rates of carbon monoxide at gold on the surface crystallographic orientation – A combined kinetic-surface infrared spectroscopic study, The Journal of Physical Chemistry, 95 (1991) 5560-5567.
[430] S.D. Senanayake, D. Stacchiola, P. Liu, C.B. Mullins, J. Hrbek, J.A. Rodriguez, Interaction of CO with OH on Au(111): HCOO, CO_3, and HOCO as key intermediates in the water-gas shift reaction, The Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 19536-19544.
[431] S. Kumar, S. Zou, Electrooxidation of carbon monoxide on gold nanoparticle ensemble electrodes: effects of particle coverage, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 15707-15713.
[432] M.M. Maye, Y. Lou, C.-J. Zhong, Core-shell gold nanoparticle assembly as novel electrocatalyst of CO oxidation, Langmuir, 16 (2000) 7520-7523.
[433] A. Piednoir, M. Languille, L. Piccolo, A. Valcarcel, F.C.S. Aires, J. Bertolini, Pd (111) versus Pd–Au (111) in carbon monoxide oxidation under elevated pressures, Catal. Lett., 114 (2007) 110-114.
[434] J.-H. Liu, A.-Q. Wang, Y.-S. Chi, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, Synergistic effect in an Au− Ag alloy nanocatalyst: CO oxidation, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 40-43.
[435] A. Czerwiński, J. Sobkowski, The adsorption of carbon monoxide on a platinum electrode, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 91 (1978) 47-53.
[436] A.J. Trouiller, S. Hebie, F. El Bahhaj, T.W. Napporn, P. Bertrand, Chemistry for oncotheranostic gold nanoparticles, Eur. J. Med. Chem., 99 (2015) 92-112.
[437] H. Erikson, A. Sarapuu, J. Solla-Gullón, K. Tammeveski, Recent progress in oxygen reduction electrocatalysis on Pd-based catalysts, J. Electroanal. Chem., 780 (2016) 327-336.
[438] S. Hebie, Y. Holade, K. Maximova, M. Sentis, P. Delaporte, K.B. Kokoh, T.W. Napporn, A.V. Kabashin, Advanced electrocatalysts on the basis of bare Au nanomaterials for biofuel cell applications, ACS Catal., 5 (2015) 6489-6496.
[439] S. Link, M.A. El-Sayed, Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods, The Journal of Physical Chemistry B, 103 (1999) 8410-8426.

[440] C.C. Li, K.L. Shuford, Q.H. Park, W.P. Cai, Y. Li, E.J. Lee, S.O. Cho, High-yield synthesis of single-crystalline gold nano-octahedra, Angew. Chem.-Int. Edit., 46 (2007) 3264-3268.
[441] Y. Chen, A.A. Fernandes, A. Erbe, Control of shape and surface crystallography of gold nanocrystals for electrochemical applications, Electrochim. Acta, 113 (2013) 810-816.
[442] A. Hamelin, A.M. Martins, Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces .2. Behaviour of high–index faces, J. Electroanal. Chem., 407 (1996) 13-21.
[443] C. Alegre, A. Stassi, E. Modica, C.L. Vecchio, A. Aricò, V. Baglio, Investigation of the activity and stability of Pd-based catalysts towards the oxygen reduction (ORR) and evolution reactions (OER) in iron–air batteries, RSC Adv., 5 (2015) 25424-25427.
[444] E. Herrero, L.J. Buller, H.D. Abruna, Underpotential deposition at single crystal surfaces of Au, Pt, Ag and other materials, Chem. Rev., 101 (2001) 1897-1930.
[445] S. Hebie, L. Cornu, T.W. Napporn, J. Rousseau, B.K. Kokoh, Insight on the surface structure effect of free gold nanorods on glucose electrooxidation, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 9872-9880.
[446] G. Tremiliosi-Filho, L.H. Dall'Antonia, G. Jerkiewicz, Growth of surface oxides on gold electrodes under well-defined potential, time and temperature conditions, J. Electroanal. Chem., 578 (2005) 1-8.
[447] G. Tremiliosi-Filho, L.H. DallAntonia, G. Jerkiewicz, Limit to extent of formation of the quasi-two-dimensional oxide state on Au electrodes, J. Electroanal. Chem., 422 (1997) 149-159.
[448] B.E. Conway, B. Barnett, H. Angerstein-Kozlowska, B.V. Tilak, A surface-electrochemical basis for the direct logarithmic growth law for initial stages of extension of anodic oxide films formed at noble metals, The Journal of chemical physics, 93 (1990) 8361-8373.
[449] L.D. Burke, M. McRANN, Thick oxide growth on gold in base, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 125 (1981) 387-399.
[450] L. Burke, P. Nugent, The electrochemistry of gold: I the redox behaviour of the metal in aqueous media, Gold Bull., 30 (1997) 43-53.
[451] S. Štrbac, A. Hamelin, R.R. Adzić, Electrochemical indication of surface reconstruction of (100), (311) and (111) gold faces in alkaline solutions, J. Electroanal. Chem., 362 (1993) 47-53.
[452] J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, Characterization of the surface structure of gold nanoparticles and nanorods using structure sensitive reactions, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 12651-12654.
[453] W. Napporn, J.-M. Léger, C. Lamy, Electrocatalytic oxidation of carbon monoxide at lower potentials on platinum-based alloys incorporated in polyaniline, J. Electroanal. Chem., 408 (1996) 141-147.
[454] Y. Lourié, A. Krjijevski, Aide-mémoire de chimie analytique: à l'usage des chimistes, ingénieurs, élèves des écoles techniques, Mir, Moscou, 1975.
[455] S. Karra, M. Wooten, W. Griffith, W. Gorski, Morphology of gold nanoparticles and electrocatalysis of glucose oxidation, Electrochim. Acta, 218 (2016) 8-14.
[456] S. Beyhan, Electrocatalytic properties of Au(hkl) electrodes towards oxidation of ethanol in alkaline media, Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 3259-3268.
[457] X.L. Kang, Q.F. Ruan, H. Zhang, F. Bao, J. Guo, M.H. Tang, S. Cheng, J.F. Wang, Concave gold bipyramids bound with multiple high-index facets: improved Raman and catalytic activities, Nanoscale, 9 (2017) 5879-5886.
[458] H.E. Lee, K.D. Yang, S.M. Yoon, H.Y. Ahn, Y.Y. Lee, H.J. Chang, D.H. Jeong, Y.S. Lee, M.Y. Kim, K.T. Nam, Concave rhombic dodecahedral Au nanocatalyst with multiple high-index facets for CO_2 reduction, ACS Nano, 9 (2015) 8384-8393.
[459] L.D. Li, Y. Peng, Y.H. Yue, Y. Hu, X. Liang, P.G. Yin, L. Guo, Synthesis of concave gold nanocuboids with high-index facets and their enhanced catalytic activity, Chem. Commun., 51 (2015) 11591-11594.
[460] A. Hamelin, L. Stoicoviciu, G.J. Edens, X. Gao, M.J. Weaver, Some electrochemical consequences of potential-induced surface reconstruction on Au(100): double-layer nonuniformity and electrode kinetics, J. Electroanal. Chem., 365 (1994) 47-57.
[461] X. Gao, A. Hamelin, M.J. Weaver, Reconstruction at ordered Au(110)–aqueous interfaces as probed by atomic-resolution scanning tunneling microscopy, Phys. Rev. B, 44 (1991) 10983-10986.
[462] Z.Y. Zhou, N. Tian, J.T. Li, I. Broadwell, S.G. Sun, Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage, Chem. Soc. Rev., 40 (2011) 4167-4185.

[463] G. Paramasivam, N. Kayambu, A.M. Rabel, A.K. Sundramoorthy, A. Sundaramurthy, Anisotropic noble metal nanoparticles: synthesis, surface functionalization and applications in biosensing, bioimaging, drug delivery and theranostics, Acta Biomater., 49 (2017) 45-65.
[464] K.B. Zhou, Y.D. Li, Catalysis based on nanocrystals with well-defined facets, Angew. Chem.-Int. Edit., 51 (2012) 602-613.
[465] R.R. Adžić, M.W. Hsiao, E.B. Yeager, G. Pruett, Scanning tunneling microscopy of stepped single crystal surfaces of gold, Surf. Sci., 273 (1992) L425-L429.
[466] R.R. Adžić, S. Strbac, N. Anastasijević, Electrocatalysis of oxygen on single crystal gold electrodes, Mater. Chem. Phys., 22 (1989) 349-375.
[467] Q.C. Wang, Y.Q. Wang, P.Z. Guo, Q. Li, R.X. Ding, B.Y. Wang, H.L. Li, J.Q. Liu, X.S. Zhao, Formic acid-assisted synthesis of palladium nanocrystals and their electrocatalytic properties, Langmuir, 30 (2014) 440-446.
[468] S. Gomez-Grana, C. Fernandez-Lopez, L. Polavarapu, J.B. Salmon, J. Leng, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, Gold Nanooctahedra with Tunable Size and Microfluidic-Induced 3D Assembly for Highly Uniform SERS-Active Supercrystals, Chem. Mat., 27 (2015) 8310-8317.
[469] X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao, C.B. Murray, Using Binary Surfactant Mixtures To Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods, Nano Letters, 13 (2013) 765-771.
[470] J. Pérez-Juste, L.M. Liz-Marzán, S. Carnie, D.Y.C. Chan, P. Mulvaney, Electric-Field-Directed Growth of Gold Nanorods in Aqueous Surfactant Solutions, Advanced Functional Materials, 14 (2004) 571-579.
[471] X.Y. Wen, H. Shuai, L. Min, Precise modulation of gold nanorods aspect ratio based on localized surface plasmon resonance, Opt. Mater., 60 (2016) 324-330.
[472] S. Eustis, M.A. El-Sayed, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, Chem. Soc. Rev., 35 (2006) 209-217.
[473] H. Katz-Boon, C.J. Rossouw, M. Weyland, A.M. Funston, P. Mulvaney, J. Etheridge, Three-Dimensional Morphology and Crystallography of Gold Nanorods, Nano Letters, 11 (2011) 273-278.
[474] A. Hamelin, M.J. Sottomayor, F. Silva, S.C. Chang, M.J. Weaver, Cyclic voltammetric characterization of oriented monocrystalline gold surfaces in aqueous alkaline-solution, J. Electroanal. Chem., 295 (1990) 291-300.
[475] H. Angerstein-Kozlowska, B. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au—I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces, Electrochim. Acta, 31 (1986) 1051-1061.
[476] F.-S. Ke, B. Solomon, Y. Ding, G.-L. Xu, S.-G. Sun, Z.L. Wang, X.-D. Zhou, Enhanced electrocatalytic activity on gold nanocrystals enclosed by high-index facets for oxygen reduction, Nano Energy, 7 (2014) 179-188.
[477] J.F. Wang, J.X. Gong, Y.S. Xiong, J.D. Yang, Y. Gao, Y.L. Liu, X.Q. Lu, Z.Y. Tang, Shape-dependent electrocatalytic activity of monodispersed gold nanocrystals toward glucose oxidation, Chem. Commun., 47 (2011) 6894-6896.
[478] J.V. Maya Girón, E. Zelaya, A. Rubert, G. Benítez, P. Carro, R.C. Salvarezza, M.E. Vela, Surface Chemistry of 4-Mercaptobenzoic Acid Self-Assembled on Ag(111) and Ag Nanoparticles, The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013) 24967-24974.
[479] R.R. Adžić, N.M. Marković, Structural effects in electrocatalysis: oxygen and hydrogen peroxide reduction on single crystal gold electrodes and the effects of lead ad-atoms, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 138 (1982) 443-447.
[480] P. Parpot, K.B. Kokoh, B. Beden, C. Lamy, Electrocatalytic oxidation of saccharose in alkaline-medium, Electrochim. Acta, 38 (1993) 1679-1683.
[481] P. Parpot, K.B. Kokoh, E.M. Belgsir, J.M. Leger, B. Beden, C. Lamy, Electrocatalytic oxidation of sucrose: analysis of the reaction products, J. Appl. Electrochem., 27 (1997) 25-33.
[482] Y. Tang, W.L. Cheng, Key parameters governing metallic nanoparticle electrocatalysis, Nanoscale, 7 (2015) 16151-16164.
[483] S. Jones, A. Pramanik, C. Sweet, A. Keyes, S. Begum, A. Vangra, H. Yu, P.P. Fu, P.C. Ray, Recent progress on the development of anisotropic gold nanoparticles: design strategies and growth mechanism, J. Environ. Sci. Health Pt. C-Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev., 35 (2017) 47-66.

[484] P. Priecel, H.A. Salami, R.H. Padilla, Z.Y. Zhong, J.A. Lopez-Sanchez, Anisotropic gold nanoparticles: preparation and applications in catalysis, Chin. J. Catal., 37 (2016) 1619-1650.
[485] Y. Liu, S.L. Liu, Z.W. Che, S.C. Zhao, X.X. Sheng, M. Han, J.C. Bao, Concave octahedral Pd@PdPt electrocatalysts integrating core-shell, alloy and concave structures for high-efficiency oxygen reduction and hydrogen evolution reactions, J. Mater. Chem. A, 4 (2016) 16690-16697.
[486] N.N. Du, C.M. Wang, X.J. Wang, Y. Lin, J. Jiang, Y.J. Xiong, Trimetallic tristar nanostructures: tuning electronic and surface structures for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution, Adv. Mater., 28 (2016) 2077-+.
[487] C.N. Brodsky, A.P. Young, K.C. Ng, C.H. Kuo, C.K. Tsung, Electrochemically induced surface metal migration in well-defined core-shell nanoparticles and its general influence on electrocatalytic reactions, ACS Nano, 8 (2014) 9368-9378.
[488] V. Celorrio, P.M. Quaino, E. Santos, J. Flórez-Montaño, J.J.L. Humphrey, O. Guillén-Villafuerte, D. Plana, M.J. Lázaro, E. Pastor, D.J. Fermín, Strain effects on the oxidation of CO and HCOOH on Au–Pd core–shell nanoparticles, ACS Catal., 7 (2017) 1673-1680.
[489] V. Colic, A.S. Bandarenka, Pt alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: from model surfaces to nanostructured systems, ACS Catal., 6 (2016) 5378-5385.
[490] A. Kulkarni, S. Siahrostami, A. Patel, J.K. Norskov, Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction, Chem. Rev., 118 (2018) 2302-2312.
[491] S. Sui, X.Y. Wang, X.T. Zhou, Y.H. Su, S. Riffatc, C.J. Liu, A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells, J. Mater. Chem. A, 5 (2017) 1808-1825.
[492] F. Jaouen, J. Herranz, M. Lefevre, J.-P. Dodelet, U.I. Kramm, I. Herrmann, P. Bogdanoff, J. Maruyama, T. Nagaoka, A. Garsuch, Cross-laboratory experimental study of non-noble-metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, ACS applied materials & interfaces, 1 (2009) 1623-1639.
[493] B. Wang, Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction, J. Power Sources, 152 (2005) 1-15.
[494] M.S. El-Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, Oxygen reduction at electrochemically deposited crystallographically oriented Au(100)-like gold nanoparticles, Electrochemistry Communications, 7 (2005) 29-34.
[495] Q. Xue, J. Bai, C. Han, P. Chen, J.-X. Jiang, Y. Chen, Au nanowires@ Pd–polyethylenimine nanohybrids as highly active and methanol-tolerant electrocatalysts toward oxygen reduction reaction in alkaline media, ACS Catal., 8 (2018) 11287-11295.
[496] Y. Zhao, W.Q. Zhang, H.M. Yin, J. He, Y. Ding, Surface alloying of Pt monolayer on nanoporous gold for enhanced oxygen reduction, Electrochim. Acta, 274 (2018) 9-15.
[497] M. Shao, T. Yu, J.H. Odell, M. Jin, Y. Xia, Structural dependence of oxygen reduction reaction on palladium nanocrystals, Chem. Commun., 47 (2011) 6566-6568.
[498] S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, Active sites for the oxygen reduction reaction on the low and high index planes of palladium, The Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 12625-12628.
[499] J.L. Fernández, V. Raghuveer, A. Manthiram, A.J. Bard, Pd− Ti and Pd− Co− Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 13100-13101.
[500] J.L. Fernández, D.A. Walsh, A.J. Bard, Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M− Co (M: Pd, Ag, Au), J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 357-365.
[501] M. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M. Vukmirovic, R. Adzic, Palladium monolayer and palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction, Langmuir, 22 (2006) 10409-10415.
[502] Y. Holade, R.G. da Silva, K. Servat, T.W. Napporn, C. Canaff, A.R. de Andrade, K.B. Kokoh, Facile synthesis of highly active and durable PdM/C (M= Fe, Mn) nanocatalysts for the oxygen reduction reaction in an alkaline medium, J. Mater. Chem. A, 4 (2016) 8337-8349.
[503] W.E. Mustain, J. Prakash, Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt–palladium electrocatalysts in acid media, J. Power Sources, 170 (2007) 28-37.

[504] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-I. Ota, New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium, Electrochemistry communications, 6 (2004) 105-109.
[505] T. Gunji, R.H. Wakabayashi, S.H. Noh, B. Han, F. Matsumoto, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, The effect of alloying of transition metals (M= Fe, Co, Ni) with palladium catalysts on the electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in alkaline media, Electrochim. Acta, 283 (2018) 1045-1052.
[506] T. Jurzinsky, C. Cremers, K. Pinkwart, J. Tubke, On the influence of Ag on Pd–based electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline media: a comparative differential electrochemical mass spectrometry study, Electrochim. Acta, 199 (2016) 270-279.
[507] Q.H. Cui, Y.L. Zhang, Z.Q. Peng, Dealloyed silver nanoparticles as efficient catalyst towards oxygen reduction in alkaline solution, Chem. Res. Chin. Univ., 32 (2016) 106-111.
[508] Q. Wang, C. Xiaoqiang, W. Guan, L. Zhang, X. Fan, Z. Shi, W. Zheng, Shape-dependent catalytic activity of oxygen reduction reaction (ORR) on silver nanodecahedra and nanocubes, J. Power Sources, 269 (2014) 152-157.
[509] N. Hoshi, M. Nakamura, N. Maki, S. Yamaguchi, A. Kitajima, Structural effects on voltammograms of the low index planes of palladium and Pd(S)–[n(100)×(111)] surfaces in alkaline solution, J. Electroanal. Chem., 624 (2008) 134-138.
[510] A. Zalineeva, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz, Electrochemical behavior of unsupported shaped palladium nanoparticles, Langmuir, 31 (2015) 1605-1609.
[511] S.L. Horswell, A.L.N. Pinheiro, E.R. Savinova, M. Danckwerts, B. Pettinger, M.S. Zei, G. Ertl, A comparative study of hydroxide adsorption on the (111), (110), and (100) faces of silver with cyclic voltammetry, ex situ electron diffraction, and in situ second harmonic generation, Langmuir, 20 (2004) 10970-10981.
[512] Y. Holade, C. Morais, S. Arrii-Clacens, K. Servat, T. Napporn, K. Kokoh, New preparation of PdNi/C and PdAg/C nanocatalysts for glycerol electrooxidation in alkaline medium, Electrocatalysis, 4 (2013) 167-178.
[513] M. Li, P. Liu, R.R. Adzic, Platinum monolayer electrocatalysts for anodic oxidation of alcohols, The journal of physical chemistry letters, 3 (2012) 3480-3485.
[514] L. Kibler, Dependence of electrocatalytic activity on film thickness for the hydrogen evolution reaction of Pd overlayers on Au (1 1 1), Electrochim. Acta, 53 (2008) 6824-6828.
[515] L. Demarconnay, C. Coutanceau, J.-M. Léger, Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts—effect of the presence of methanol, Electrochim. Acta, 49 (2004) 4513-4521.
[516] C. Ghiabi, A. Ghaffarinejad, H. Kazemi, R. Salahandish, In situ, one-step and co-electrodeposition of graphene supported dendritic and spherical nano-palladium-silver bimetallic catalyst on carbon cloth for electrooxidation of methanol in alkaline media, Renewable energy, 126 (2018) 1085-1092.
[517] C. Wang, L. Ma, L. Liao, S. Bai, R. Long, M. Zuo, Y. Xiong, A unique platinum-graphene hybrid structure for high activity and durability in oxygen reduction reaction, Scientific reports, 3 (2013) 2580.
[518] D. Sepa, M. Vojnovic, L.M. Vracar, A. Damjanovic, Apparent enthalpies of activation of electrodic oxygen reduction at platinum in different current density regions—II. Alkaline solution, Electrochim. Acta, 31 (1986) 97-101.
[519] A. Holewinski, S. Linic, Elementary mechanisms in electrocatalysis: revisiting the ORR Tafel slope, J. Electrochem. Soc., 159 (2012) H864-H870.
[520] C. Coutanceau, S. Baranton, R.S.B. Kouamé, Selective electrooxidation of glycerol into value-added chemicals: a short overview, Frontiers in chemistry, 7 (2019) 1-15.
[521] Y. Wang, L. Li, L. Hu, L. Zhuang, J. Lu, B. Xu, A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages, Electrochemistry Communications, 5 (2003) 662-666.
[522] E. Antolini, Palladium in fuel cell catalysis, Energy Environ. Sci., 2 (2009) 915-931.
[523] M. Tadayyoni, M.J. Weaver, Adsorption and electrooxidation of carbon monoxide at the gold-aqueous interface studied by surface-enhanced Raman spectroscopy, Langmuir, 2 (1986) 179-183.

[524] N. Li, W.-Y. Xia, C.-W. Xu, S. Chen, Pt/C and Pd/C catalysts promoted by Au for glycerol and CO electrooxidation in alkaline medium, Journal of the Energy Institute, 90 (2017) 725-733.
[525] A. Cuesta, N. Lopez, C. Gutierrez, Electrolyte electroreflectance study of carbon monoxide adsorption on polycrystalline silver and gold electrodes, Electrochim. Acta, 48 (2003) 2949-2956.
[526] A.J. Ahern, L.C. Nagle, L.D. Burke, Electrocatalysis at polycrystalline silver in base: an example of the complexity of surface active state behaviour, J. Solid State Electrochem., 6 (2002) 451-462.
[527] G. Orozco, M.C. Perez, A. Rincon, C. Gutierrez, Adsorption and electrooxidation of carbon monoxide on silver, Langmuir, 14 (1998) 6297-6306.
[528] S. Sreedhala, V. Sudheeshkumar, C.P. Vinod, CO oxidation on large high-index faceted Pd nanostructures, J. Catal., 337 (2016) 138-144.
[529] N. Li, P.X. Zhao, D. Astruc, Anisotropic gold nanoparticles: synthesis, properties, applications, and toxicity, Angew. Chem.-Int. Edit., 53 (2014) 1756-1789.
[530] J. Perezjuste, I. Pastorizasantos, L. Lizmarzan, P. Mulvaney, Gold nanorods: synthesis, characterization and applications, Coord. Chem. Rev., 249 (2005) 1870-1901.
[531] H. Kang, B.G. Kim, H.B. Na, S. Hwang, Anti-galvanic reduction of silver ion on gold and its role in anisotropic growth of gold nanomaterials, The Journal of Physical Chemistry C, 119 (2015) 25974-25982.
[532] L. Zhang, J.W. Zhang, Q. Kuang, S.F. Xie, Z.Y. Jiang, Z.X. Xie, L.S. Zheng, Cu^{2+}-assisted synthesis of hexoctahedral Au–Pd alloy nanocrystals with high-index facets, J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 17114-17117.
[533] S.J. Guo, E.K. Wang, Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles, Anal. Chim. Acta, 598 (2007) 181-192.
[534] H.J. Zhang, N. Toshima, Glucose oxidation using Au-containing bimetallic and trimetallic nanoparticles, Catal. Sci. Technol., 3 (2013) 268-278.
[535] Y. Holade, S. Tingry, K. Servat, T.W. Napporn, D. Cornu, K.B. Kokoh, Nanostructured inorganic materials at work in electrochemical sensing and biofuel cells, Catalysts, 7 (2017) 42.
[536] M. Tominaga, Y. Taema, I. Taniguchi, Electrocatalytic glucose oxidation at bimetallic gold–copper nanoparticle-modified carbon electrodes in alkaline solution, J. Electroanal. Chem., 624 (2008) 1-8.
[537] Y.L. Cao, S. Iqbal, P.J. Miedziak, D.R. Jones, D.J. Morgan, X. Liu, J.W. Wang, G.J. Hutchings, An investigation into bimetallic catalysts for base free oxidation of cellobiose and glucose, J. Chem. Technol. Biotechnol., 92 (2017) 2246-2253.
[538] Q.F. Zhang, H. Jing, G.G. Li, Y. Lin, D.A. Bloni, H. Wang, Intertwining roles of silver ions, surfactants, and reducing agents in gold nanorod overgrowth: pathway switch between silver underpotential deposition and gold–silver codeposition, Chem. Mat., 28 (2016) 2728-2741.
[539] S. Beyhan, K. Uosaki, J.M. Feliu, E. Herrero, Electrochemical and in situ FTIR studies of ethanol adsorption and oxidation on gold single crystal electrodes in alkaline media, J. Electroanal. Chem., 707 (2013) 89-94.
[540] D. Dias, U. Hasse, K. Fricke, P.C.d. Nascimento, F. Scholz, The interaction of a polycrystalline gold electrode with ethanethiol in alkaline solution, J. Electroanal. Chem., 690 (2013) 121-126.
[541] I. Becerik, F. Kadirgan, The electrocatalytic properties of palladium electrodes for the oxidation of D–glucose in alkaline medium, Electrochim. Acta, 37 (1992) 2651-2657.
[542] Q.R. Shi, P.N. Zhang, Y.J. Li, H.B. Xia, D.Y. Wang, X.T. Tao, Synthesis of open-mouthed, yolk-shell Au@AgPd nanoparticles with access to interior surfaces for enhanced electrocatalysis, Chem. Sci., 6 (2015) 4350-4357.
[543] R. Rajendra, P.K. Gangadharan, S. Tripathi, S. Kurungot, N. Ballav, High-index faceted Au nanocrystals with highly controllable optical properties and electro-catalytic activity, Nanoscale, 8 (2016) 19224-19228.

Résumé :

Les propriétés interfaciales des nanoparticules métalliques dépendent de leur taille, leur forme, leur composition et du milieu réactionnel. Ces propriétés inhabituelles offrent de nombreuses applications notamment en électrocatalyse. L'utilisation de nanoparticules non supportées est nécessaire pour comprendre la réactivité de surface intrinsèque des nanocatalyseurs en présence de différentes molécules comme le glucose, le glycérol, le monoxyde de carbone ou l'oxygène. Des nanoparticules à base d'or non supportées et de formes contrôlées (bâtonnets, octaèdres, etc.) ont été préparées par la méthode de croissance des germes. Des caractérisations physicochimiques (UV–visible, microscopie électronique, etc.) ont permis d'observer des nanoparticules de forme et de taille souhaitées. Les caractérisations électrochimiques telles que le dépôt sous potentiel de plomb par voltammétrie cyclique ont révélé l'orientation cristallographique et la présence des faces à hauts indices de Miller (par désorption réductrice d'acide 4–mercaptobenzoïque). L'oxydation de surface de ces nanoparticules en milieu électrolytique support dépend des différentes orientations cristallographiques. L'oxydation du CO sur des nanosphères d'or de 24 nm de diamètre a été observée dès 0.2 V *vs.* ERH. Les nanomatériaux d'or préparés en présence d'argent et de palladium montrent la meilleure activité en matière de potentiel de début d'oxydation du glucose (0.2 V *vs.* ERH soit 100 mV de moins que l'or tout seul). En milieu basique, la réduction du dioxygène et l'oxydation du glycérol sur les nanomatériaux cœur-coquilles (Au@Pd et Au@AgPd) montrent respectivement une densité de courant d'échange de 0.65×10^{-3} mA.cm^{-2} et un potentiel de début d'oxydation de 0.55 V *vs.* ERH. Le cœur à base d'or ainsi que la coquille d'argent ont ainsi un effet bénéfique sur ces deux réactions avec la diminution des surtensions respectives.

Mots clés : Electrocatalyse, nanoparticules d'or à forme contrôlée, structure cristallographique, cœur-coquille, oxydation, monoxyde de carbone, glucose, glycérol, réduction du dioxygène, dépôt sous potentiel

Abstract:

Interfacial properties of metallic nanoparticles depend on their size, morphology, composition and the reaction medium. These unexpected properties offer numerous applications as in electrocatalysis. Unsupported nanoparticles are required for studying and understanding the intrinsic surface reactivity of nanocatalysts in interaction with various molecules such as carbon monoxide, glucose, glycerol and oxygen. Unsupported gold based shape controlled nanoparticles (nanorods, octahedral, etc.) were prepared by the seed mediated method. Physico-chemistry characterizations (UV–visible, transmission electron microscopy, etc.) permitted to observe nanoparticles with expected shape and size. Electrochemical characterizations as underpotential deposition of lead by cyclic voltammetry revealed the crystallographic surface orientation and the presence of high Miller index (by a reductive desorption of 4–mercaptobenzoic acid). Surface oxidation of such nanoparticles in supporting electrolyte depends on the surface crystallographic orientations. The oxidation of carbon monoxide on gold nanospheres with a mean diameter size of 24 nm was observed at a low potential as 0.2 V *vs.* RHE. Gold nanomaterials prepared in presence of silver and palladium showed a low onset potential of glucose oxidation (0.2 V *vs.* RHE, 100 mV lower than a pure gold nanomaterials). In alkaline medium, oxygen reduction and glucose oxidation reactions on core-shell (Au@Pd and Au@PdAg) showed 0.65×10^{-3} mA cm^{-2} and 0.55 V *vs.* RHE as an exchange current density and onset oxidation potential respectively. The gold core as well as the silver shell have thereby a benefit effect on these two reactions by decreasing the respective overpotential.

Key words: Electrocatalysis, shape controlled gold nanoparticles, crystallographic structure, core-shell, oxidation, carbon monoxide, glucose, glycerol, oxygen reduction reaction, underpotential deposition.