

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications

**DÉVELOPPEMENT D'ÉLECTROCATALYSEURS À BASE DE PLATINE
POUR LA DÉTECTION DE
L'AMMONIAQUE**

Par
Nzone Fomena Nadège

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
de Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en Sciences de l'Énergie et des Matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury	Pr. Ana Tavares, INRS-EMT
Examineur externe	Pr. Gessie Brisard Université de Sherbrooke
Examineur externe	Pr. Dominic Rochefort Université de Montréal
Directeur de recherche	Pr. Daniel Guay INRS-EMT
Co-directeur de Recherche	Pr. Lionel Roué INRS-EMT

REMERCIEMENTS

Je veux tout d'abord adresser mes remerciements à l'endroit de mon directeur de recherche, le Pr Daniel Guay : ta disponibilité, ton encadrement et aussi ta rigueur m'ont permis de mener ce projet de thèse à terme. Je remercie également mon codirecteur de thèse, le Pr Lionel Roué pour sa contribution et son encadrement durant cette thèse.

Dr Donald Segall de la société Armstrong Monitoring Corporation®, merci pour votre collaboration et le soutien financier pour l'avancement de cette thèse. Je tiens à dire merci à mon encadreur direct Sébastien Garbarino. Merci pour ton encadrement, ta disponibilité et aussi tous tes conseils qui m'ont permis de creuser encore plus afin de trouver les pistes à suivre pour mener à terme ce projet de recherche. Je pense également à Mme Julie Gaudet. Merci pour ta patience aussi pour tout le temps que tu as pris pour m'aider à continuer le projet dans les moments les plus difficiles. Christophe Chabanier, merci pour ton encadrement, ta disponibilité et les formations données pour pouvoir accéder à l'utilisation des équipements. Merci pour ta patience, car cela n'a pas toujours été évident pour moi de retenir toutes les démarches à suivre. David Finkelstein, ancien post doctorant au sein de l'INRS je te remercie de m'avoir accompagné au début du projet afin de pouvoir faire connaissance avec le monde de la recherche. Erwan Bertin, ancien doctorant au sein de l'INRS, merci pour ta disponibilité, pour ton aide, tes conseils pratiques qui m'ont aidée à avancer dans mes travaux. Jules Galipaud, ancien doctorant au sein de l'INRS, merci pour ta disponibilité et ton aide. Mes collègues d'équipe, Nicolas sacré, Claudie, Régis, Térésa, Maria, Bruno, Cybelle, Nidhal, Mengyang, Soraya. Merci pour tous vos encouragements. Ma collègue de bureau, Youling. Je te remercie d'avoir pris le temps de m'encourager et de m'aider à garder le sourire malgré les mauvaises journées au laboratoire.

Je remercie tous les membres de mon groupe impact et mentors de l'église Nouvelle Vie (Floriane et Chanel, Nancy, Michael, Maranatha, Jackson et Lizanne, Jocelyn, Kim, Ludwose, Laeticia...etc.). Vous avez été pour moi d'un immense soutien dans les

moments les plus bas. Merci de m'avoir aidée à m'intégrer au Québec, à recadrer mes priorités, faire ressortir le meilleur de moi-même pour continuer la course et profiter de la vie.

Enfin, toute ma reconnaissance s'adresse également à ma grande famille, mes frères et sœurs Céline, Mireille, Roméo, Harman et Léonie. Merci d'avoir cru en moi, en mon potentiel, merci pour vos conseils, votre soutien et votre présence qui m'a été plus que bénéfique. Je pense particulièrement à ma mère et mon père qui malgré les temps difficiles, vous avez toujours pris le temps de m'encourager. Vous avez toujours été des modèles pour moi et m'avez aidé à ne jamais abandonner quoi qu'il arrive, car le meilleur est à venir.

RÉSUMÉ

L'ammoniac (NH_3) est gaz issu en grande partie de l'activité agricole. Celui-ci est considéré comme un polluant atmosphérique à l'origine de la destruction de la couche d'ozone. L'organisme NIOSH (de l'anglais *National Institute For Occupational Safety and Health*) a fixé le seuil de concentration en NH_3 à 300 ppm. Par ailleurs, il existe sur le marché différents types de capteurs gazeux permettant de détecter l'ammoniac. Ce sont : les capteurs infrarouges, les capteurs à l'état solide et les capteurs électrochimiques. Pour ce qui est des capteurs électrochimiques, l'ammoniac détecté est oxydé en azote moléculaire (gaz volatil qui est non nocif pour l'environnement). En milieu aqueux, l'ammoniac peut réagir suivant deux voies principales : la voie indirecte et la voie directe. En ce qui concerne la voie indirecte, la présence d'un médiateur initie l'électro-oxydation de NH_3 , alors que dans la méthode directe le NH_3 est directement oxydé à la surface de l'électrode. Depuis le 20^e siècle, le platine (Pt) a été utilisé comme catalyseur pour la réaction d'électro-oxydation directe de NH_3 . Il a été démontré que le Pt préférentiellement orienté (100) présente la meilleure activité catalytique pour l'électro-oxydation de NH_3 . Cependant, celui-ci présente une grande sensibilité en présence d'espèces comme N_{ads} , ce qui entraîne une diminution de l'activité catalytique du Pt(100).

Il a été montré que les métaux appartenant au groupe du Pt (Ir ; Rh ; Pd ; Ni...etc.) présentent une bonne affinité chimique pour le Pt. En outre, ces derniers sont moins coûteux que le Pt. L'ajout de ces métaux dans le processus d'élaboration des catalyseurs à base de Pt constitue une voie prometteuse pour la réaction d'électro-oxydation de NH_3 . C'est le cas de l'iridium (Ir) et du rhodium (Rh).

L'objectif de cette thèse était de synthétiser des nanostructures à base de Pt (Pt-Ir, Pt-Rh) afin d'améliorer sa résistance à l'empoisonnement, voire même l'activité à faible surtension au cours de la réaction d'électro-oxydation de NH_3 en milieu alcalin. Toutefois, il était tout aussi important de conserver l'orientation préférentielle (100), car les terrasses (100) constituent les sites favorables pour la déshydrogénation des molécules de NH_3 .

Nous avons dans un premier temps élaboré des films minces de Pt par la méthode d'électrodéposition à potentiel contrôlé. Celle-ci consistait à plonger un substrat de Ti dans une solution contenant un sel de Pt, et ensuite d'y appliquer un potentiel donné. La valeur du potentiel influe sur la cristallinité du film de Pt obtenu. C'est ainsi que pour $E_d = -0,28$ V vs SCE, nous avons un Pt préférentiellement orienté (100), tandis que pour $E_d = -0,15$ V vs SCE, le film de Pt formé sera polycristallin. La caractérisation en milieu acide de ces films a permis de mettre en évidence les différents sites d'adsorption/désorption de l'hydrogène. La deuxième étape du projet consistait à incorporer ou ajouter d'autres métaux (Ir, Rh) à l'intérieur ou en surface de la matrice cristalline du Pt en utilisant les méthodes de co-électrodéposition ou électrodéposition pulsée.

L'électrodéposition de l'iridium sur le Pt a été effectuée par la méthode de déposition pulsée. En effet, par le biais de celle-ci, on obtient des cristallites de taille plus réduite et uniforme que ceux qui seraient obtenus par électrodéposition à potentiel fixe. Nous avons fait varier le nombre de pulses entre 5 et 2000. Le potentiel de dépôt de l'Ir a été choisi en tenant compte du fait que la région d'adsorption/désorption de l'hydrogène sur Pt (de $-0,14$ V à $0,09$ V vs SCE) est favorable pour l'électrodéposition de Ir. Les films de Pt-Ir ont été caractérisés en milieu acide pour déterminer leur surface active. D'autres techniques physico-chimiques ont également été utilisées pour évaluer la morphologie, la structure cristalline ainsi que la composition des films.

L'étude du comportement des films de Pt-Ir en milieu NH_3 montre une augmentation de l'activité et de la résistance à l'empoisonnement sur $\text{Pt}_{94}\text{Ir}_6$. Le fait que la formation d'oxyde/hydroxyde a lieu à de faible potentiel va occasionner la mise en place d'un mécanisme bifonctionnel entre le

Pt et Ir. Au cours de ce processus, l'espèce empoisonnée N_{ads} présente à la surface du Pt va créer une liaison avec un oxygène de l'oxyde/hydroxyde d'iridium. De cela va découler la formation un gaz volatil (NO_x). Ainsi en présence d'une faible quantité d'iridium, on a plus de sites actifs (100) libres pour participer à l'électrooxydation de NH_3 en N_2 .

Les films de Pt-Rh ont été synthétisés selon deux méthodes : l'électrodéposition pulsée et la co-électrodéposition. La première technique nous a permis d'élaborer les films de Pt-Rh, le nombre de pulses variant entre 0 et 200 pulses. Le potentiel de déposition du rhodium était le même que celui du Pt(100) soit $E_d = -0,28$ V vs SCE. On assiste à la formation d'une monocouche de Rh sur Pt pour $x < 15$ (croissance 2D) présentant une structure orientée (100). Cependant à partir de $x \geq 15$, on assiste à la formation d'une deuxième et d'une troisième couche de Rh sur Rh suivant une structure polycristalline (mode 3D). Dans ce dernier cas, le Rh se dépose sous formes d'îlots sur les sites de Pt qui demeurent encore disponibles à la suite de la formation de la monocouche. Pour $x = 200$ pulses, environ 65% de la surface du Pt est recouverte par le Rh. Ces différents modes de nucléation du Rh contrôlés par le nombre de pulses vont donc influencer sur l'activité catalytique du Pt(100) en milieu NH_3 . Nous obtenons une meilleure stabilité à faible nombre de pulses ($x \leq 2$).

Les films de Pt-Rh co-électrodéposés ont été élaborés par électrodéposition simultanée de Pt et de Rh. Le ratio molaire de Pt et de Rh en solution était respectivement de 17 : 1. Lorsque le potentiel de dépôt diminue, la composition atomique de Rh augmente. En outre, on a la formation d'un alliage de Pt-Rh. Les tests des différents alliages de Pt-Rh en milieu NH_3 nous révèlent que le Pt(100) détient la plus grande densité de courant dans la fenêtre de balayage allant de -0,9 V à -0,275 V vs Ag/AgCl. Cependant, lorsqu'on étend celle-ci à la région des potentiels plus positifs (-0,075 V), les espèces empoisonnées telles que N_{ads} vont se former. Ceci va donc affecter l'activité du Pt (100) avec une diminution de plus de 50 % de son signal. Par ailleurs, le $Pt_{89}Rh_{11}$ (100), $E_d = -0,35$ V vs SCE présente une amélioration de la stabilité et activité de Pt(100) dû au mécanisme bifonctionnel qui prend place dans cette région (0,9 V à -0,075 V vs Ag/AgCl).

Les résultats obtenus au cours de cette thèse montrent que l'on assiste à l'augmentation de l'activité et de la stabilité du Pt(100) en présence d'une faible quantité d'Ir ou de Rh. Ceci serait intéressant pour l'application dans les industries de développement des capteurs électrochimiques.

ABSTRACT

Ammonia gas (NH_3) is originated in major part from agricultural activity. It is considered as atmospheric pollutant which contributes to the destruction of ozone layer. NIOSH's organism (National Institute for Occupational Safety and Health) had fixed the threshold of ammonia at 300ppm. At this concentration human being is at risk. On the Market, there are different type of ammonia sensors, which are: Infrared sensors, MOS's sensors (Metal Oxide state) and electrochemical sensors. According to electrochemical sensors, NH_3 that had been captured is oxidized into Nitrogen (N_2). In fact, in aqueous medium, there is two pathways of ammonia oxidation: direct and indirect path of ammonia electrooxidation. During the latter one, the presence of mediator enhances the oxidation of ammonia at the surface of the electrode. According to direct way, NH_3 is immediately oxidized in N_2 at the surface of the electrode. Since last century, platinum (Pt) had been known as a catalyst for direct ammonia electrooxidation reaction. Indeed, this metal presents different crystallographic surface, which are: (110), (111) and (100). The preferential orientated Pt (100) is considered as the best catalyst for ammonia electrooxidation far more superior before polycrystalline Pt. However, Pt (100) surface is prone to be empoisoned by intermediate nitrogen species such as N_{ads} . We assist to the decreasing of its catalysis activity.

It has been shown that the platinum group' metals (Ir; Rh; Pd ; Ni...etc.) has a chemical affinity with Pt (corrosion résistance; high melting point with...etc.). Besides, the most of them are cheaper than Pt. By adding these metals on Pt during the synthesis of catalyst has been considered as a promoting pathway for ammonia electrooxidation reaction. It is the case of iridium (Ir) and rhodium (Rh).

The aim of this thesis is to synthetize nanostructures based on Pt (Pt-Ir; Pt-Rh) in order to increase its poisoning resistance and even its activity at low overpotential during ammonia electrooxidation reaction in alkaline medium. Nonetheless, it was also important to conserve the preferential orientation (100) because the terraces (100) are the more propitious sites for NH_3 molecules' dehydrogenation.

Firstly, we performed the synthesis of platinum thins films by the mean of a technic named controlled potential electrodeposition. This latter consisted of sinking a substrate of titanium in a solution made of salt of Pt. The crystalline surface of Pt depends on the value of deposition potential (E_d). So, for $E_d = -0,28 \text{ V vs SCE}$, we have a preferential orientated platinum (100), while for $E_d = -0,15 \text{ V vs SCE}$, we have polycrystalline platinum. The characterization of these deposits in acidic medium highlights the different adsorption/desorption peaks of hydrogen on Pt. The second step consisted in incorporating other metals like Ir (Rh respectively) inside or at the surface of the crystalline matrix of Pt. The technic that had been used were metallic co-electrodeposition and pulse electrodeposition.

Electrodeposition of iridium on Pt had been performed by pulse electrodeposition technic. Through this latter, we get small size of crystallites with uniform shape compared to those that had been synthetized by regular electrodeposition. We varied the number of pulse from 5 to 2000 pulses of 200 ms in order to study the influence of the amount of Ir deposited upon Pt during NH_3 electrooxidation. The deposition potential of Ir had been chosen by taking in account the fact that it is preferentially deposited in the hydrogen adsorption /desorption region of Pt ($-0,14 \text{ V to } +0,09 \text{ V vs SCE}$). The films of Pt-Ir_{PD} had been characterized in acidic medium for the determination of their electrochemical surface area. Physic-chemical technic had also been used to evaluate the morphology, crystalline structure and atomic composition of different films. The atomic composition of iridium increases with the pulses' number: it varies from 6 to 100 % at. Ir for $\text{Pt-Ir}_{\text{PD 5}}$ to $\text{Pt-Ir}_{\text{PD 2000}}$ respectively.

The study of Pt-Ir behavior in NH_3 , show an increasing of poisoning resistance and activity of Pt (100) at $\text{Pt}_{94}\text{Ir}_6$. The fact that the iridium oxide/hydroxide formation is occurring at low overpotential enables bifunctional mechanism between Pt and Ir. During this process, the poisonous specie N_{ads} will create a bond with oxygen of Iridium oxide /hydroxide. Then, we will assist to the evolution of the nitrogen volatile gas which had been formed (NO_x). Therefore in the presence of low amount of Ir (PD<15, PD: Pulse Deposition), there are more available active sites (100) to participate in the dehydrogenation of NH_3 in N_2 .

Thin films of Pt-Rh had been synthesized by using two methods: pulse deposition technique and metallic co-electrodeposition. The first one had been performed to obtain Pt-Rh, the number of pulse varied from 0 to 200 pulse of 200 ms. It was noted x as the number of pulses. The deposition potential of Rh was the same as the one of Pt (100), $E_d = -0,28 \text{ V vs SCE}$. We assist to the formation of a monolayer of Rh upon Pt for $x \leq 2$ (2D growth), which presents orientated (100) structure. However, at $x \geq 15$, there is a formation of second and third layer of Rh upon Rh following polycrystalline structure (3D mode). In this latter case, Rh is also deposited upon the unoccupied sites of Pt as islands. At $x = 200$, about 65% of Pt surface had been recovered by Rh. These different Rh growth' mode upon Pt due to pulses number would affect the activity of Pt (100) in ammonia medium. we obtain the best stability and activity of Pt (100) at lower pulses' number ($x \leq 2$) such as what we got with the case Pt-Ir (PD = 5).

The thin films of Pt-Rh co-electrodeposited had been synthesized by depositing simultaneously Pt and Rh. The molar ratio in solution was 17:1 for Pt and Rh respectively. We obtained $\text{Pt}_{89}\text{Rh}_{11}$ [100], $E_d = -0,35 \text{ V vs SCE}$ and $\text{Pt}_{94}\text{Rh}_6$ [poly], $E_d = -0,15 \text{ V vs SCE}$. We notice that atomic composition of Rh increases at lower deposition potential region. Besides, we assisted to the formation of Pt-Rh alloys.

The tests of different films of Pt-Rh alloys had been performed in NH_3 medium. They reveal us that Pt (100) holds the highest current density in the cycling range starting from $-0,9 \text{ V}$ to $-0,275 \text{ V vs Ag/AgCl}$. However when we go further in more positive region till $-0,075 \text{ V vs Ag/AgCl}$, we assist to the formation of poisonous species such as N_{ads} . These latter will lead to the loss of about 50% of the signal on Pt (100). Moreover, $\text{Pt}_{89}\text{Rh}_{11}$ [100], $E_d = -0,35 \text{ V vs SCE}$ presents an enhancement of stability and activity due to the bifunctional mechanism which is taking place at that region ($-0,9 \text{ V}$ to $-0,075 \text{ V vs Ag/AgCl}$).

The results that we got during this thesis, exhibit an increasing of activity and stability of Pt (100) in the presence of low quantity of Ir or Rh. This could be interesting for applications in the industries of electrochemical sensors' development.

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION	3
1.1	MISE EN CONTEXTE	3
1.2	L'AMMONIAC DANS LA NATURE	4
1.2.1	<i>Généralités</i>	4
1.2.2	<i>Capteurs Gazeux</i>	6
1.3	OXYDATION ELECTROCATALYTIQUE DE L'AMMONIAQUE	9
1.3.1	<i>Généralités</i>	9
1.3.2	<i>Méthode de détection indirecte de l'ammoniaque</i>	10
1.3.3	<i>Méthode de détection directe</i>	15
1.4	MECANISME D'ELECTRO-OXYDATION DE L'AMMONIAQUE	16
1.4.1	<i>Présentation des différents mécanismes d'électro-oxydation de l'ammoniaque</i>	16
1.4.2	<i>Réactivité des matériaux</i>	19
1.4.3	<i>Étude des différentes surfaces cristallographiques du Pt</i>	20
1.4.4	<i>Alliage binaire Pt-Me</i>	24
1.5	PRESENTATION DU PROJET DE RECHERCHE	25
2	METHODES EXPERIMENTALES	28
2.1	SYNTHESE DES ELECTROCATALYSEURS PAR ELECTRODEPOSITION	28
2.1.1	<i>Électrodéposition à potentiel contrôlé</i>	28
2.1.2	<i>Électrodéposition bimétallique ou co-électrodéposition</i>	32
2.1.3	<i>Électrodéposition pulsée</i>	33
2.2	MONTAGES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUES	34
2.2.1	<i>Préparation de l'équipement</i>	34
2.2.2	<i>Montage pour dépôts électrochimiques</i>	35
2.2.3	<i>Montage pour caractérisations électrochimiques</i>	36
2.3	TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	36
2.3.1	<i>Voltampérométrie cyclique</i>	37
2.3.2	<i>Chronoampérométrie</i>	40
2.3.3	<i>Détermination de la surface électroactives des dépôts</i>	42
2.3.4	<i>Récapitulatif des produits utilisés</i>	44
2.4	METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES	46

2.4.1	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	46
2.4.2	<i>Spectroscopie par dispersion d'énergie</i>	47
2.4.3	<i>Spectroscopie des photoélectrons X</i>	48
2.4.4	<i>Diffraction des rayons X</i>	50
3	RESULTATS	53
3.1	PRESENTATION DES CATALYSEURS DE PT	53
3.1.1	<i>Synthèse et caractérisations des films minces de Pt</i>	53
3.1.2	<i>Étude des performances catalytiques de Pt en milieu NH₃</i>	55
3.2	NANOSTRUCTURES DE PT MODIFIEES PAR UNE MONOCOUCHE PARTIELLE D'IRIDIUM POUR L'ELECTRO-OXYDATION DE NH ₃	56
3.2.1	<i>Électrodéposition pulsée de l'iridium sur Pt (100)</i>	56
3.2.2	<i>Caractérisations électrochimiques et physico-chimiques des films de Pt-Ir_{PD}</i>	57
3.2.3	<i>Évaluation des performances catalytiques des films de Pt-Ir_{PD} en milieu NH₃</i>	58
3.3	SURFACES NANOSTRUCTUREES DE PT MODIFIEES AVEC DES ENTITES DE RH : IMPACT SUR L'ELECTROOXYDATION DE NH ₃	62
3.3.1	<i>Électrodéposition du Rh sur Pt</i>	62
3.3.2	<i>Caractérisations électrochimiques et physico-chimiques des dépôts de Pt-Rh_x</i>	62
3.3.3	<i>Étude des performances électrocatalytiques des films de Pt-Rh_x en milieu NH₃</i>	66
3.4	ÉTUDE DE L'ELECTRO-OXYDATION DE L'AMMONIAQUE SUR LES ALLIAGES DE PT-RH	68
3.4.1	<i>Synthèse des films des alliages de Pt-Rh par co-électrodéposition</i>	68
3.4.2	<i>Caractérisations électrochimiques et physico-chimiques des dépôts de Pt-Rh co-électrodéposés</i>	70
3.4.3	<i>Étude des performances catalytiques des alliages de Pt-Rh en milieu NH₃</i>	73
4	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	78
	 ARTICLE 1 : Nanostructured Pt surfaces with Ir submonolayers for ammonia electrooxidation	82
	 ARTICLE 2 : Surface tailored Pt nanostructures with Rh entities: impact on NH₃ electro-oxidation	123
5	RÉFÉRENCES	157
	ANNEXES	169

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Comparaison des différents senseurs selon leurs principales caractéristiques.	8
Tableau 1.2 : Présentation de quelques propriétés des métaux nobles appartenant au groupe du platine.....	20
Tableau 2.1 : Récapitulatif des proportions de réactifs utilisées pour la synthèse des différents dépôts.....	45

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 a) Répartition de la consommation de chaque source d'énergie selon l'IAE / International Energy Agency – Chiffre de consommation 2012). * Autres : Géothermie, chaleur, éolien. b) Consommation énergétique dans différentes régions du monde (IAE - 2014). ²	3
Figure 1.2 : Cycle naturel de l'azote	5
Figure 1.3 : a) Changement des émissions des polluants atmosphériques de 1990 à 2014 au Canada ;b) Évolution du taux d'émissions annuelles d'ammoniac de 1990 à 2014 ;c) Variation des émissions annuelles d'ammoniac dans différentes provinces du Canada en 1990, 2000 et 2014 ¹²	6
Figure 1.4 : Profil énergétique d'une réaction électrocatalytique ¹⁵	9
Figure 1.5 : Différents mécanismes d'oxydation directe et indirecte de NH ₃ ¹⁶	10
Figure 1.6 : Présentation d'une coupe anode normale DSA ²²	11
Figure 1.7 : Variation du rendement de conversion de NH ₃ en N ₂ en fonction du pH et sur différentes anodes DSA de Pt, RuO ₂ et IrO ₂ ²²	12
Figure 1.8 : Voltammétrie cyclique (1M NaClO ₄ + 1 M TEAB-bromure de tétrabutylammonium, 100 mV/s) effectuée sur électrode de diamant et de platine. Couple redox Br ⁻ /Br ₂ ²⁸	13
Figure 1.9 : Voltammétrie cyclique au cours de l'électro-oxydation de NH ₃ sur catalyseur de Pt (100). 1 M NaOH + 0,1 M NH ₃ . Balayage allant de -0,9 V à -0,3 V vs Hg/ HgO. v = 10 mV/s	16
Figure 1.10 : Diagramme de Frost de l'azote et de ses composés : Variation en milieu acide pH = 0 (en rouge) en milieu basique, pH = 14 (en noir) ⁴⁰	17
Figure 1.11 : Représentation de la maille cristallographique du platine et de ses principales faces. a) Structure cubique face centrée du Pt b) principales faces cristallographiques du Pt.....	21
Figure 1.12 : Illustration du modèle TSK à la surface d'un cristal	21
Figure 2.1 : Courbe de chronopotentiométrie : Dépôt de Pt sur substrat de carbone vitreux. Illustration des différentes phases de l'électrodéposition ⁹⁵	28
Figure 2.2 : Processus de déposition cathodique d'un métal ⁹⁶	31
Figure 2.3 : Illustration du processus d'électrodéposition pulsée ¹⁰⁶	34
Figure 2.4 : Montage pour dépôt des métaux sur plaque de titane.	35
Figure 2.5 : Schéma d'une cellule électrochimique à 3 compartiments pour la caractérisation des dépôts	36
Figure 2.6 : Principe de la voltammétrie cyclique : a) Balayage linéaire du potentiel. b) voltammogramme correspondant. ¹⁰⁹	37

Figure 2.7 : a) Présentation des différentes phases intervenant au cours d'une réaction redox par voltammétrie cyclique. b) illustration des différents types de systèmes redox et des potentiels qui interviennent en voltammétrie cyclique ¹⁰⁹	38
Figure 2.8 : Voltammétrie cyclique sur film mince de Pt. 0,5 M H ₂ SO ₄ , $\nu = 10$ mV /s	39
Figure 2.9 : Principe de la chronoampérométrie a) impulsion de potentiel. b) courbe de chronoampérométrie illustrant la variation du courant en fonction du potentiel.....	40
Figure 2.10 : a) Représentation de la surface géométrique du dépôt de Pt sur plaque de Ti. b) Répartition des différentes régions d'adsorption/désorption de l'hydrogène et de formation d'oxydes sur Pt polycristallin en milieu acide. 0,5 M H ₂ SO ₄ , $\nu = 50$ mV/s.....	42
Figure 2.11 : Intégration de la zone d'adsorption/désorption de l'hydrogène sur film de Pt (100). 0,5 M H ₂ SO ₄ . $\nu = 50$ mV/s.....	43
Figure 2.12 : Illustration du principe de génération des différents électrons utilisés en MEB a)des électrons secondaires b) des électrons rétrodiffusés.....	47
Figure 2.13 : Illustration du principe d'émission de rayons X en EDX	48
Figure 2.14 : Principe de fonctionnement de l'XPS : éjection des photo-électrons X	48
Figure 2.15 : Principe de fonctionnement DRX a) Illustration de la formation des rayons X. b) déplacement des rayons incidents	50
Figure 2.16 : Spectres de diffraction X du Pt préférentiellement orienté 100 (en pointillés) et du Pt polycristallin (en traits pleins) ¹⁰¹	52
Figure 3.1 : Voltammétrie cyclique des films minces de Pt(100) et Pt polycristallin. 0,5 M H ₂ SO ₄ , $\nu = 10$ mV/s.	53
Figure 3.2 : Image MEB du platine préférentiellement orienté (100).	54
Figure 3.3 : a) Voltammétrie cyclique des films de Pt (100) et Pt polycristallin. b) Série de balayage allant de -0,9 V à -0,3 V sur Pt (100). 1M NaOH + 0,1 M NH ₃ , $\nu = 10$ mV / s	55
Figure 3.4 : Image MEB des films de Pt-Ir _{PD} électrodéposés (X 200 000). a) Pt(100) seul, b) Pt-Ir, 15 pulses et c) Pt-Ir 2000 pulses.	56
Figure 3.5 : Voltammétrie cyclique en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M des films électrodéposés a) de Pt-Ir _{PD} (PD = 5 à 2000) b) Pt-Ir 2000 pulses (en noir) et Pt-Ir 6000 pulses (en rouge).c) Évaluation de la variation de la hauteur des pics h ₁ à h ₄ en fonction de la composition atomique de Pt.....	57
Figure 3.6 : Variation de la composition atomique d'Ir en fonction du nombre de pulses obtenus par analyse XPS (en rouge) et par la méthode de Birss (en noir).	58
Figure 3.7 : a) Voltammétrie cyclique des films de Pt (100) et Pt-Ir _{PD} . b) Série de balayage allant de -0,9 V à -0,3 V sur Pt ₉₄ Ir ₆ (PD = 5). 1M NaOH + 0,1 M NH ₃ , $\nu = 10$ mV / s ; cycles 1 à 4	60
Figure 3.8 : Variation de la densité du courant en fonction du potentiel appliquée sur les films de Pt(100) et Pt-Ir _{PD} (Eappl = -0,45V;-0,40 V; -0,35 V; -0,30 V) à t = 600 s.1M NaOH + 0,1 M NH ₃ . ..	61

Figure 3.9 : Voltammétrie cyclique en milieu H₂SO₄ 0,5 M des films électrodéposés de Pt-Rh_x (x = 1, 2,15 et 200). v = 10 mV /s.....	63
Figure 3.10 : Proportions de Rh métalliques électrodéposés sur le Pt (100) et sur le Rh en suivant les deux modes de croissances 2D (monocouche de Rh (100)) et 3D (structure polycristalline).	64
Figure 3.11 : Image MEB des films de Pt-Rh_x (X 250 000)	65
Figure 3.12: Série de balayage allant de -0,9 V à - 0,3 V vs Hg/HgO des films de a) Pt (100). b) Pt-Rh (x = 1). NaOH 1M + NH₃ 0,1 M. v =10 mV /s. Cycles 1 à 4	66
Figure 3.13 : a) Courbe de voltammétrie cyclique des films de Pt (100) et Pt-Rh_x. b) Variation du nombre de pulses de Rh en fonction de la densité de courant. NH₃ 0,1M + NaOH 1M. v = 10 mV/s. E = - 0,30 V vs Hg/HgO.	67
Figure 3.14 : Variation de la densité du courant en fonction du potentiel appliquée sur les films de Pt(100) et Pt-Rh_x (E_{appl} = -0,45V ; -0,40 V ; -0,35 V ; -0,30 V) à t = 600 s. 1M NaOH + 0,1 M NH₃. 68	68
Figure 3.15 : Voltammétrie cyclique des films de Pt-seuls et Pt-Rh co-électrodéposés. a) Pt(100) et Pt-Rh (100), E_d = -0,35 V vs SCE. b) Pt (poly) et Pt-Rh (poly), E_d = -0,15V vs SCE. H₂SO₄ 0,5 M, v = 10 mV /s.	70
Figure 3.16 : a) Patrons de diffraction des spectres de diffraction du plan (200) des films minces de Pt (100), Pt-Rh (100), Pt-Rh (poly) et Pt-Rh (poly). b) Variation du Paramètre de maille en fonction de la composition atomique de Pt sur les dépôts de Pt-Rh co-électrodéposés. E_d = - 0,35 V ; -0,30V ; -0,28V et -0,15 V vs SCE.	72
Figure 3.17 : Série de balayage cyclique sur le film de Pt (100) avant et après chronoampérométrie. a) CVs avant chronoampérométrie, b) Chronoamérométrie sur film de Pt E_{appl} = - 0,275 V vs Ag/AgCl, t = 600s, c) CVs après chronoampérométrie. NaOH 1M + NH₃ 0,1 M. Balayage allant de allant de -0,9 V à - 0,275 V vs Ag/AgCl.v = 10 mV /s. Cycle 11.	73
Figure 3.18 : Voltammétrie cyclique des films de Pt-seuls et Pt-Rh co-électrodéposés avant CA - 0,275 V. a) Pt (100) et Pt-Rh (100) et b) Pt (poly) et Pt-Rh (poly). NaOH 1M + NH₃ 0,1 M. Balayage allant de - 0,9 V à - 0,275 V vs Ag/AgCl.v = 10 mV /s. Cycle 11.....	74
Figure 3.19 : Courbe de chronoampérométrie des films Pt-seuls et Pt-Rh co-électrodéposés. E_{appl} = - 0,275 V, t = 600 s. a) Pt (100) et Pt-Rh (100) ; b) Pt (poly) et Pt-Rh (poly). NaOH 1M + NH₃ 0,1 M. v = 10 mV /s.	75
Figure 3.20 : Variation de la densité de courant des films de Pt-seuls et Pt-Rh co-électrodéposés au cours des différents balayages cycle avant et après chronoampérométrie. E_{appl} = - 0,275 V,-0,175 V,-0,075 V vs Ag/AgCl. a) films de Pt(100) et Pt-Rh (100);b) films de Pt (poly) et Pt-Rh (poly). NaOH 1M + NH₃ 0,1 M.v = 10 mV /s.	77

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ONU : Organisation des Nations Unies

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement économique

GIEC : Groupe d'Experts intergouvernementaux sur l'évolution du Climat

Cop : *Conference of Parties*

GES : Gaz à effets de serre

NIOSH : de l'anglais *National Institute for Occupational Safety and Health* ou Institut Nationale pour la sécurité et la santé au travail.

PD : *Pulse Deposition*, utilisée pour traduire le nombre de pulses d'iridium

x : Nombre de pulses de rhodium

K : kelvin

pm : picomètre

S : siemens

F : Farenheit

PREMIÈRE PARTIE

1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Depuis le 20^e siècle, l'enjeu énergétique est un sujet d'actualité. En effet, avec l'industrialisation et la croissance démographique¹ la consommation énergétique s'est accrue. De 1970 à 2012, l'énergie consommée dans le monde a presque doublé² pour atteindre une valeur de 8979 Mteps (Milliards de tonnes équivalentes de pétrole). La figure 1.1 montre la consommation d'énergie selon les diverses sources et les diverses régions du globe.

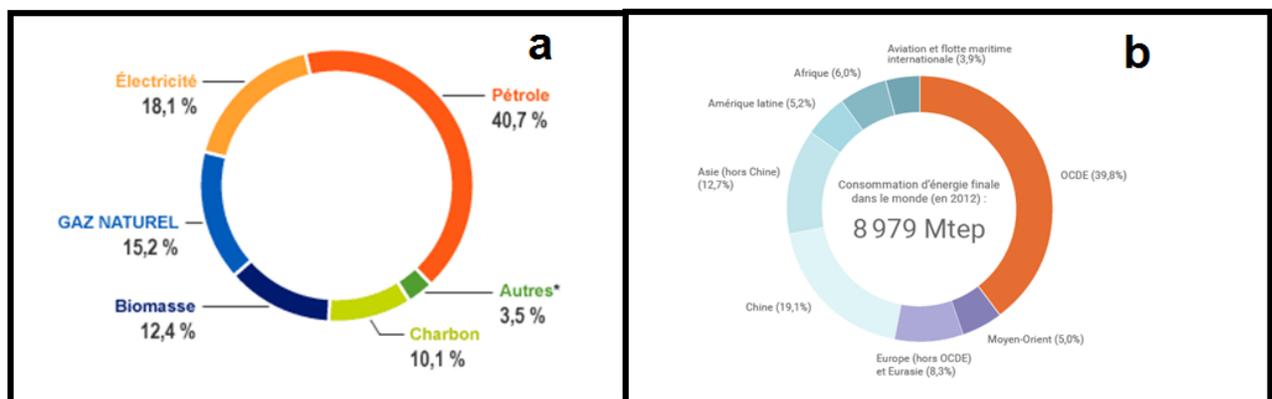


Figure 1.1 a) Répartition de la consommation de chaque source d'énergie selon l'IAE / International Energy Agency – Chiffre de consommation 2012). * Autres : Géothermie, chaleur, éolien. b) Consommation énergétique dans différentes régions du monde (IAE - 2014). 2

Au milieu de tout cet enjeu énergétique, une autre préoccupation prend place, en l'occurrence celui de la gestion des émissions de polluants atmosphériques (les gaz à effets de serre). Un gaz à effet de serre (ou GES) est un composant gazeux qui absorbe le rayonnement émis par la surface terrestre, ce qui contribue au réchauffement climatique. Il existe deux types de GES:

- les GES présents naturellement dans la nature et qui sont aussi produits par les activités humaines (chauffage, transport, usines...etc.). Ce sont la vapeur d'eau (H₂O), le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), les gaz naturels, le protoxyde d'azote (N₂O) et l'ozone (O₃).
- Les GES issus exclusivement de l'activité humaine. Il s'agit principalement des gaz fluorés tels que l'hexafluorure de soufre (SF₆), le tétrafluorométhane (CF₄) et les chlorofluorocarbones (CFC).

En 2012, le CO₂ constituait 79,2 % des GES émis dans la province du Québec³, devant le CH₄ (10,4 %) qui venait en second rang. Ceci provenait en majeure partie du secteur industriel et des transports. En 2014, le taux d'émissions mondiales en CO₂ s'élevait à 32 Gt (Gigatonnes) soit une augmentation d'environ 58 % en comparaison de 1990. Les émissions de GES ont fait l'objet de plusieurs règlements et accords ratifiés à l'échelle mondiale, dont le protocole de Kyoto⁴ signé en 1997. Par la suite, le traité de Kyoto a subi plusieurs modifications, notamment lors de la COP21⁵ de 2015 qui s'est tenue à Paris (France). Celui-ci a fixé pour objectif de stabiliser le réchauffement climatique dû aux activités humaines à un seuil inférieur à 2°C d'ici 2100 comparé à la température de l'ère préindustrielle. Par conséquent selon le groupe GIEC⁶ (Groupe d'experts Intergouvernemental pour l'Évolution du Climat), cela nécessiterait de réduire d'ici 2050 de 40 à 70% les émissions de GES par rapport à 2010. Au cours de cette conférence, 147 pays sur les 189 qui y ont participé se sont engagés à augmenter leur investissement pour les énergies renouvelables⁷.

Bien qu'importants, les GES ne sont pas les seuls défis auxquels la société doit faire face, car il existe également des polluants atmosphériques⁸. Ce dernier groupe est constitué des oxydes de soufres (SO_x), oxyde d'azote (NO_x), les composés organiques volatils (COV), le monoxyde de carbone (CO), les particules fines et l'ammoniac (NH₃). En effet ceux-ci participent également à la destruction de la couche d'ozone (couche protectrice contre les rayonnements UV du soleil). La formation des smogs (nuage de polluants) et la tombée des pluies acides sont des principaux indicateurs de la présence des polluants atmosphériques. L'ammoniac (NH₃ gazeux) étant le principal sujet de cette thèse, les prochains paragraphes seront dédiés à une présentation plus détaillée de celui-ci.

1.2 L'ammoniac dans la nature

1.2.1 Généralités

L'ammoniac (NH₃) est connu pour son application dans plusieurs domaines notamment dans l'agroalimentaire en tant qu'agent de réfrigération. Il est à noter que plus de 90 % de l'ammoniac est utilisé dans le secteur agricole en tant qu'agent fertilisant. Ci-dessous est présenté le cycle de l'azote⁹ (figure 1.2). En effet puisque le N₂ ne peut pas être facilement assimilé par les plantes, il va se fixer à d'autres atomes tels que l'hydrogène, pour former NH₄⁺ ou NH₃, ou à l'oxygène sous forme de NO₂⁻ ou NO₃⁻. Une accumulation d'ammoniac due justement à l'intensification de l'activité agricole pourrait présenter un danger tant pour la flore que pour la faune. L'organisme

NIOSH (de l'anglais *National institute for Occupational Safety and Health*) évalue à 300 ppm la concentration en NH_3 présentant un danger immédiat chez l'individu. La concentration en ammoniac dans les cours d'eau et les baies est généralement de 6 mg/L¹⁰, toute hausse de cette valeur serait due à l'activité humaine. Les eaux souterraines présentent généralement une faible concentration en NH_3 (0,2 mg/L). Cependant, des analyses effectuées au sein de certaines eaux souterraines du Canada et des États-Unis ont relevé des concentrations supérieures à 2 mg/L¹¹.

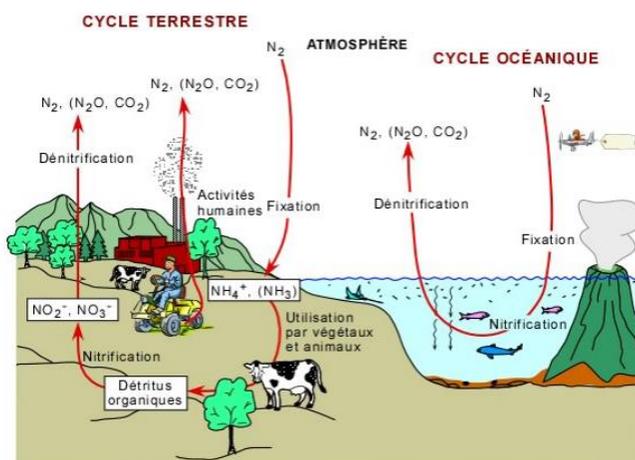


Figure 1.2 : Cycle naturel de l'azote

L'organisme environnement Canada¹² révèle une hausse d'environ 21 % des émissions en ammoniac dans l'atmosphère entre 1990 et 2014 (figure 1.3a). En effet, nous sommes passés de 400 à plus de 500 kilotonnes d'émissions annuelles en NH_3 (figure 1.3 b). Ce constat est drastique surtout lorsqu'on le compare aux autres polluants comme le CO et le SO_x , où la baisse en terme d'émissions est significative (environ 63 %). Il faut noter que la province de l'Alberta a majoritairement contribué à l'émission en NH_3 avec 30 % (143Kt) des émissions nationales en 2014. Ensuite, la Saskatchewan venait en deuxième dans le classement avec 20 % (99Kt) d'émissions en NH_3 , tandis que l'Ontario et le Québec détenaient 18 % (87Kt) et 14 % (69Kt) respectivement (figure 1.3c).

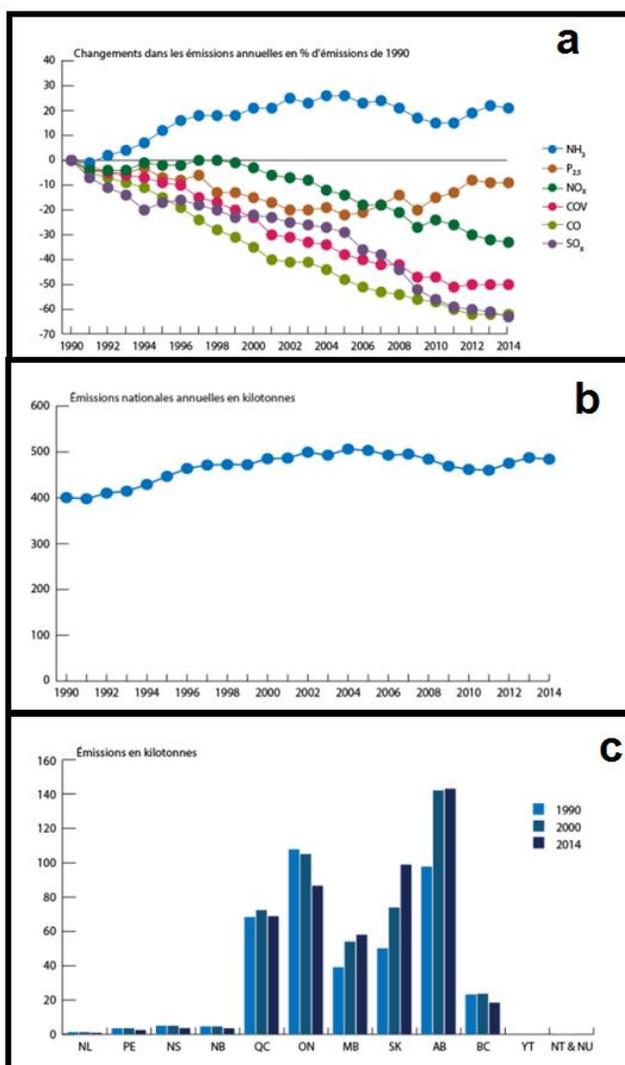


Figure 1.3 : a) Changement des émissions des polluants atmosphériques de 1990 à 2014 au Canada ;b) Évolution du taux d'émissions annuelles d'ammoniac de 1990 à 2014 ;c) Variation des émissions annuelles d'ammoniac dans différentes provinces du Canada en 1990, 2000 et 2014 ¹²

1.2.2 Capteurs Gazeux

Le contrôle des concentrations de NH₃ dans l'atmosphère passe nécessairement par le développement de capteurs pour la détection de ce gaz. Ces derniers ont pour but de mettre en évidence la présence d'un gaz polluant dans un environnement lorsque sa concentration a atteint

un certain seuil qui s'avèrerait dangereux pour l'individu ou pour un équipement donné. Le gaz détecté va subir une électro-oxydation à l'intérieur du capteur et une variation de signal va donc s'opérer (pH, couleur, densité de courant ... etc.).

Les capteurs présentent des caractéristiques spécifiques: sensibilité, sélectivité, rapidité, stabilité et fiabilité. On peut ajouter à cela le coût et la taille du capteur qui sont des paramètres aussi importants que les précédents. Il existe 4 types de capteurs¹³ : les capteurs à l'état solide¹⁴ (semi-conducteur); les capteurs infrarouges (optiques), les capteurs à injection de charge et les capteurs électrochimiques. Nous allons détailler quelques-uns d'entre eux.

Les capteurs à l'état solide : Dans ce type de capteurs (*de l'anglais "MOS Metal Oxyde State"*), la substance active utilisée pour la détection d'un gaz polluant est un mélange d'oxydes de métaux: $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$, $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$). La détection peut se faire par mesure de la variation de la résistance électrique. Ils présentent un seuil de sensibilité allant de 300 à 10 000 ppm. En outre, leur temps de détection est inférieur à 30 s et ils peuvent fonctionner dans un milieu dont la température varie entre -40 et 150° F. Leur durée de vie varie entre 5 et 10 ans. Ils ne sont pas endommagés par une exposition chronique à l'ammoniac. Cependant, ils présentent une faible sélectivité pour celui-ci à cause de phénomènes d'interférence avec d'autres gaz ou solvants.

Les capteurs infrarouges : Ils présentent la particularité de réagir à une absorption de photon infrarouge (photodétecteurs) ou à un changement de température (thermodétecteurs) dû à la présence d'un gaz donné. Ils peuvent opérer entre - 40° et 112° F, leur temps de détection est inférieur à 90 s. Par contre, leur seuil de détection est assez large: 0-20.000 ppm, ainsi que leur durée de vie est la plus longue comparée aux autres capteurs (8-10 ans). Leur application est plus orientée vers le secteur automobile. Cependant, leur coût est assez élevé à cause de leur taille et leur sélectivité est faible (effets de fluctuation de température et du taux d'humidité).

Tableau 1.1 : Comparaison des différents senseurs selon leurs principales caractéristiques.

Types de capteurs	Électrochimique	MOS	Infrarouge
Température d'opération (°F)	-40 à 150	- 40 à 150	-40 à 112
Seuil de sensibilité (ppm)	0-500	300-10,000	0-20,000
Temps de réponse (s)	< 30	< 30	< 90
Fréquence de calibration (mois)	1-3	6-12	6
Durée de vie	1-3 ans	5-10 ans	8-10 ans

Les capteurs électrochimiques : Les capteurs électrochimiques (tableau 1.1) sont les plus petits de tous en termes de taille. Leur coût est abordable. Ils sont utilisés dans le domaine médical¹³ pour effectuer des diagnostics d'ulcères d'estomac ou dans des espaces confinés (garages, laboratoires...etc.). De surcroît, ils présentent une grande spécificité pour la détection de l'ammoniac à faible concentration (0-500 ppm). Par ailleurs, leur sensibilité peut être affectée par la présence d'autres gaz tels que le sulfure d'Hydrogène (H₂S). Le temps de détection et la température d'opération sont les mêmes que ceux des capteurs à l'état solide cités. La détection peut se traduire par une variation du signal électrique ou une variation du pH. Cependant, leur durée de vie est très courte (1-3 ans). Le mode de détection de l'ammoniac peut se faire de deux façons : la méthode indirecte et la méthode directe. Avant de présenter ces deux façons de détecter l'ammoniac, il convient de regarder plus en détail les mécanismes responsables de l'oxydation de l'ammoniac.

1.3 Oxydation électrocatalytique de l'ammoniaque

1.3.1 Généralités

L'électrocatalyse peut être définie comme étant l'accélération d'une réaction lente par le biais d'une substance étrangère qui n'est pas consommée durant la réaction. Cette dernière est généralement située en surface de l'électrode, il s'agit d'un catalyseur. L'électrocatalyse est classée dans le groupe de la catalyse hétérogène, car c'est une réaction qui se déroule à l'interface électrode-solution, le catalyseur et les réactifs étant dans des états physiques différents. La figure 1.4 ci-dessous présente la progression de deux réactions, l'une sans catalyseur et l'autre en présence de catalyseur. On peut constater que catalyseur a pour rôle de diminuer la surtension d'une réaction électrochimique en facilitant le transfert d'électrons échangés au cours de l'oxydoréduction. Les réactifs s'adsorbent à la surface du catalyseur et sont ainsi activés. Ensuite s'ensuit un mécanisme conduisant à la formation des produits de réaction. Le catalyseur quant à lui se régénère à la fin du processus.

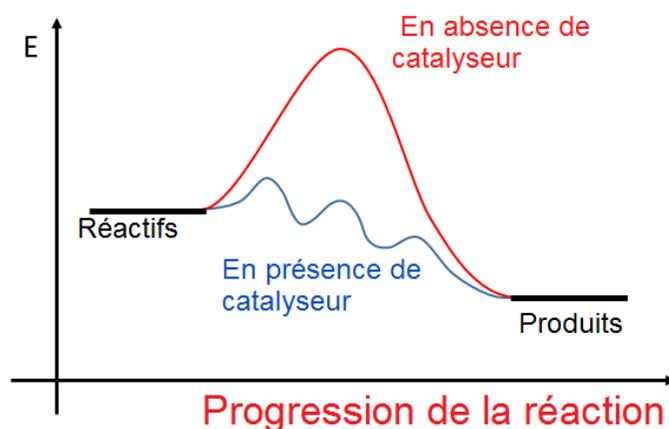


Figure 1.4 : Profil énergétique d'une réaction électrocatalytique ¹⁵

Il est important de mentionner que la catalyse est un procédé ayant une grande sensibilité car plusieurs facteurs¹⁵ peuvent influencer la sélectivité et la performance de celle-ci dans le capteur :

- État de la surface de l'électrode : présence d'impuretés ou d'oxyde

- Nature de l'électrolyte : molécules autres que les réactifs interagissant à la surface de l'électrode par des réactions parasites qui peuvent bloquer le déroulement de la réaction principale.
- Température : Une augmentation ou une diminution de la température pourrait modifier la cinétique de la réaction.
- Structure atomique à la surface de l'électrode : il s'agira de l'orientation cristallographique du catalyseur. Certains sites du catalyseur vont être favorables pour accélérer ou ralentir la réaction.

Dans la suite de cette thèse, nous présenterons les différentes méthodes d'électro-oxydation de l'ammoniaque ainsi que les différents catalyseurs utilisés tout au long de cette réaction.

1.3.2 Méthode de détection indirecte de l'ammoniaque

La méthode indirecte de détection de l' NH_3 est basée sur l'utilisation d'un médiateur (figure 1.5). Dans le cas des capteurs pour l'ammoniac, le médiateur peut être un groupement d'amines organiques ou le réactif de Nessler (K_2HgI_4 -iodure mercurique de potassium). L'oxydation du médiateur à la surface de l'électrode a d'abord lieu et c'est ce médiateur oxydé qui réagit avec l'ammoniaque présente en solution suite à la dissolution de l'ammoniac gazeux. Ceci entraînera une modification du signal et donc la détection dudit gaz par le capteur.

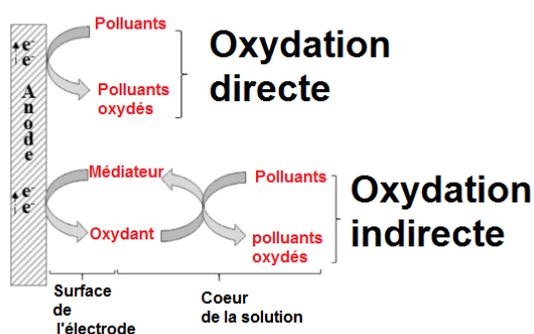


Figure 1.5 : Différents mécanismes d'oxydation directe et indirecte de NH_3 ¹⁶

Deux types d'électrodes sont utilisés dans le processus d'électrooxydation indirecte : les électrodes dimensionnellement stables et les électrodes de diamant dopées au bore^{23,30}. Il faut mentionner que les chlorures ont été utilisés comme médiateur dans ces cas.

Henry Beer¹⁷ et son groupe ont étudié le comportement électrocatalytique des dépôts d'oxydes métalliques pour le dégagement du chlore et de l'oxygène au cours de l'électrolyse effectuée dans des solutions de saumure. C'est ainsi qu'en 1966, ils ont mis en place des anodes constituées d'un mélange d'oxydes métalliques de titane et de ruthénium ($\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2$). Elles sont caractérisées par leur géométrie stable. Il a également été montré que celles-ci présentent une densité de courant élevée¹⁸ comparé aux anodes de graphite en présence de chlorures. De nos jours, ces anodes portent le nom de DSA® (pour "*Dimensionnally Stable Anode*") et sont commercialisées sur le marché. Dans ces électrodes, le titane présente une résistance spécifique (rapport de la résistance à la traction et la densité volumique du matériau) qui est presque le double que celle de l'acier. De surcroît, le titane forme une couche d'oxyde à l'air (rutile) qui lui permet de résister à la corrosion en milieu chlorure. La figure 1.6 présente un dispositif d'anodes dimensionnellement stable. En effet, les DSA® sont constituées¹⁹ pour la plupart d'un substrat à base de titane sur lequel est déposée une fine couche d'oxyde protecteur isolant (TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_3 ... etc.). Ensuite, cette dernière va subir un revêtement métallique ou d'oxydes métalliques²⁰ (préférentiellement les métaux issus du groupe du platine²¹). Ainsi, l'anode peut alors être opérationnelle.

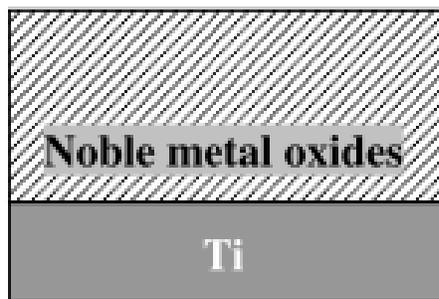


Figure 1.6 : Présentation du schéma d'une coupe anode normale DSA ²²

Le groupe de Kim et al^{23,37} a étudié le processus d'oxydation indirecte de l'ammoniaque sur les anodes de type DSA recouvertes d'oxyde d'iridium (IrO_2) en présence de chlorures. Ensuite, d'autres anodes recouvertes de Pt et de RuO_2 préalablement élaborées ont également été utilisées pour les tests électrochimiques²³. Les équations 1.1 à 1.5 décrivent clairement le mécanisme d'électrooxydation de l'ammoniaque réactionnel qui a lieu en solution. En effet, après

l'oxydation des chlorures, on obtient l'acide hypochloreux(HClO) qui va réagir avec le NH₃, ce qui entraîne un dégagement de N₂ (1.4). De surcroît, pour un pH donné (pH ≥ 8), on peut assister à la formation des ions hypochlorites (ClO⁻) qui vont également participer à la décomposition de NH₃ en N₂ (équation 1.5).

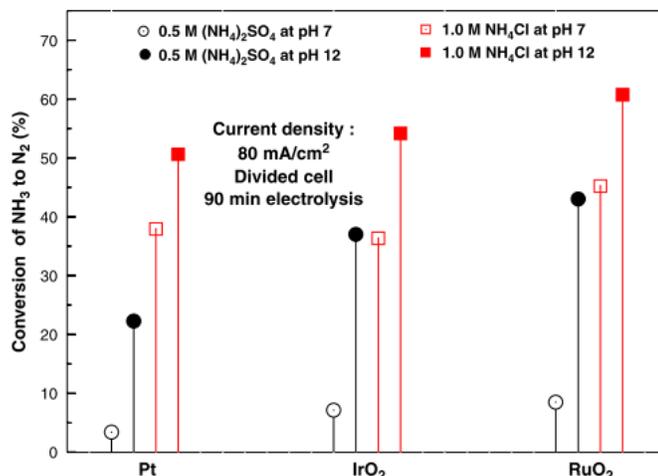


Figure 1.7 : Variation du rendement de conversion de NH₃ en N₂ en fonction du pH et sur différentes anodes DSA de Pt, RuO₂ et IrO₂²³

Le rendement de conversion de la réaction augmente en présence de chlore : on passe de 33,5 % à 62,5% à pH 12 durant une électrolyse d'environ 90 minutes. Les tests effectués sur différentes anodes DSA ont montré une augmentation des performances catalytiques sur RuO₂ et IrO₂ (figure 1.7). Par ailleurs, à pH 7, l'ammoniaque existe sous forme d'ions ammonium NH₄⁺, il est difficile de former du N₂. Cependant sous la présence d'oxygène, on va assister à la formation de radicaux OH^{*}. Ces derniers vont jouer le rôle de médiateur pour l'électrooxydation avec les ions NH₄⁺ en azote moléculaire. Le rendement associé à cette réaction est très faible³⁷

(6,8%). Les anodes DSA présentent certaines limites en l'occurrence leur instabilité à très fort potentiel positif, ce qui peut provoquer la détérioration de celles-ci; la limite de leur fenêtre électrochimique dépend essentiellement de l'oxyde de métal utilisé comme catalyseur. Afin de remédier à ce défi, un autre type d'électrode a été utilisée pour l'oxydation indirecte de NH_3 , c'est le sujet que nous aborderons dans les prochains paragraphes.

Les électrodes de diamant dopées au bore: Le diamant est un allotrope naturel du carbone obtenu sous très forte pression²⁴ (1000 GPA à 300 K). Il présente une conductivité thermique élevée (entre 1000 et 2600 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et une grande mobilité de trous ($2000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). Il a un faible impact qui serait néfaste pour l'environnement, car ne génère pas de rejet toxique, c'est pourquoi on peut aussi l'utiliser dans le domaine de la santé pour la fabrication des prothèses (couronne dentaire) et également dans le traitement des eaux contaminées²⁵. En présence du couple redox Br^-/Br_2 , les électrodes de diamant présentent une large gamme de potentiel électrochimique ($\sim 3 \text{ V}$, figure 1.8) supérieure à celle du platine ($\sim 0,5 \text{ V}$). Cette dernière caractéristique assure leur stabilité en milieu très corrosif (acide fluorhydrique).

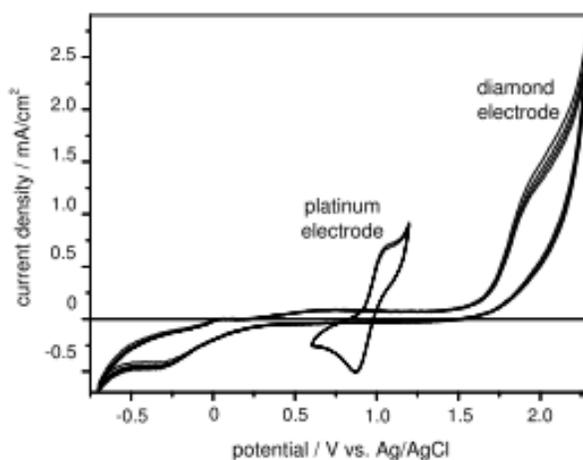


Figure 1.8 : Voltammétrie cyclique (1M NaClO_4 + 1 M TEAB-bromure de tétrabutylammonium, 100 mV/s) effectuée sur électrode de diamant et de platine²⁸. Couple redox Br^-/Br_2

C'est en 1987 que le groupe de Pelskov et al²⁶ a étudié les propriétés photoélectrochimiques des semi-conducteurs à base de diamant (film de diamant polycristallin déposé sur un substrat de

tungstène). En effet, il existe une variété de substrats²⁷actuellement utilisés pour les électrodes de diamant par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma ou PECVD (de l'anglais "*Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*") comme le titane (Ti), Niobium (Nb), tantale (Ta), molybdène (Mo), le Silicium (Si) ou encore le carbone vitreux. Cependant le Ta, Nb et Mo sont très coûteux, tandis que le titane va se détacher du diamant lorsqu'on effectue des électrolyses de longue durée. Le silicium est un semi-conducteur utilisé comme substrat dans la fabrication des cellules solaires. Il présente une cristallographie qui est pareille à celle du diamant. Cependant il est très fragile. Les films de diamant sont rendus conducteurs par dopage. En effet, le bore présente une faible barrière d'activation énergétique²⁸ de ses porteurs de charges (0,37 eV) comparée au phosphore (0,6 eV). Le bore va intervenir comme donneur d'électrons: on a affaire à un dopage de type p. En fait, celui-ci peut aussi acquérir le caractère de semi-conducteur dépendamment de la quantité d'atomes utilisés: c'est le cas des faibles dopages (10⁸ atomes par cm³ de bore). Les électrodes de diamant dopées au bore ou BDD (de l'anglais "*Boron Doped Diamant*") sont utilisées dans d'autres domaines tels que : l'électro synthèse organique, l'électrolyse inorganique.

Le groupe de Comninellis et al^{29,30} a étudié l'électrooxydation de l'ammoniaque sur les électrodes dopées au diamant sur substrat de Silicium (Si/BDD/IrO₂) en présence de chlorures pour le traitement des eaux contaminées. L'un des buts était de pouvoir augmenter le rendement de conversion de NH₃ en N₂ en milieu acide (pH 5,5). Ici, le mécanisme est presque le même que celui observé sur les électrodes DSA, à la seule différence que les chlorures peuvent être régénérés à cause de la large gamme de potentiel dont disposent les BDD. On assistera aussi à la formation d'ions nitrates (NO₃⁻) à cause de l'excès d'ions chlorures présents à proximité de l'électrode.



Il a aussi été démontré ³¹ que dans un milieu donné, l'inhibition de la réaction d'évolution d'oxygène sur les BDD va favoriser la formation d'amino radicaux NH₂^{*}. Ces derniers vont participer à la décomposition de l'excès d'ammoniaque. On obtient comme produits l'azote moléculaire N₂, l'oxyde nitreux ou NO et le dioxyde d'azote (NO₂).

Par ailleurs, l'utilisation des électrodes BDD présente un inconvénient principal qui pourrait affecter son utilisation dans le traitement des eaux contaminées. En effet, la large gamme de potentiel électrochimique que présentent celles-ci associée aux conditions réactionnelles (température et densité de courant élevées) va favoriser la formation des perchlorates ClO₄⁻ qui représentent un danger pour l'environnement.^{32,33}



Le groupe de Polcaro et al³⁴ a fait une étude comparative des anodes DSA et BDD, montrant qu'il est plus sécuritaire d'utiliser les anodes DSA pour le traitement des eaux contaminées. Toutefois il est possible de modifier les conditions réactionnelles afin de diminuer la concentration de perchlorates formés sur les anodes BDD, tout en favorisant la formation d'espèces oxydantes nécessaires à la décomposition de l'ammoniaque (HOCl, ClO[·]). En effet, en maintenant le réacteur d'électrolyse à un débit compris 0,7 dm³.min⁻¹ et 7 dm³.min⁻¹ et la densité de courant alimentant le milieu à 2,5 mA.cm⁻² et 8,2 mA.cm⁻² on a les conditions optimales pour réduire la quantité de chlorates formés. Par ailleurs la mise en place de détection indirecte de NH₃ est coûteuse et complexe. Dans les prochaines lignes, nous présenterons une autre voie plus simple pour l'électrooxydation de NH₃: il s'agit de la méthode directe.

1.3.3 Méthode de détection directe

Dans ce cas, il n'y a pas de médiateur. L'oxydation du gaz détecté se fait directement à la surface de l'électrode. Pour le senseur à ammoniac, on va assister à l'oxydation de l'ammoniaque³⁵ en azote moléculaire (N₂). Il est également possible d'utiliser un catalyseur pour accélérer cette réaction on parle d'électrooxydation catalytique de l'ammoniac. La figure 1.9 présente un balayage de voltammétrie cyclique effectué sur un catalyseur de platine en milieu aqueux contenant du NH₃. Le pic qui apparaît à environ -0,64 V vs Hg/HgO correspond à l'adsorption de la molécule de NH₃ sur les sites (100) du Pt. L'ammoniaque commence à s'oxyder à partir de

-0,3 V vs Hg/ HgO ($\sim 0,6$ V vs SHE) et au fur et à mesure qu'on élargie la fenêtre électrochimique, d'autres produits vont se former⁶³. Il est donc nécessaire d'étudier dans un premier temps le mécanisme de décomposition de NH_3 et les intermédiaires réactionnels qui en découlent, ensuite les propriétés des matériaux utilisés comme catalyseurs pour cette réaction. C'est ce que nous allons faire dans les prochains paragraphes.

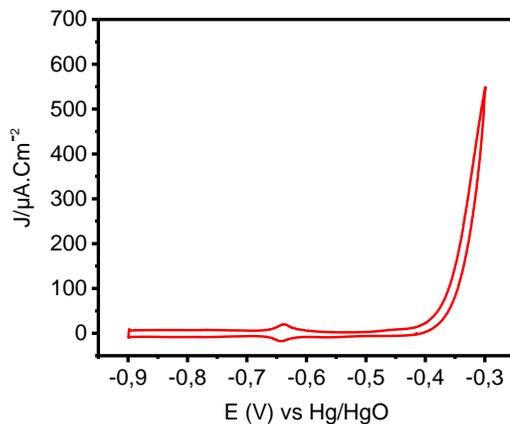


Figure 1.9 : Voltammétrie cyclique au cours de l'électro-oxydation de NH_3 sur catalyseur de Pt (100). 1 M NaOH + 0,1 M NH_3 . Balayage allant de -0,9 V à -0,3 V vs Hg/ HgO. $\nu = 10$ mV/s

1.4 Mécanisme d'électrooxydation de l'ammoniaque

1.4.1 Présentation des différents mécanismes d'électrooxydation de l'ammoniaque

La figure 1.10 présente le diagramme de Frost de l'azote. Dépendamment du pH du milieu, on peut prédire les produits azotés susceptibles de se former en milieu acide ou basique^{36,37}. En milieu acide, c'est le NH_4^+ qui est l'espèce la plus stable, tandis qu'en milieu basique, c'est le NH_3 qui est stable. Dans la littérature, l'électrooxydation de l'ammoniaque a été étudiée en milieu acide³⁸. Cependant il s'avère que le rendement en N_2 est faible. En outre, le groupe de Zöllig et al³⁹ a récemment montré qu'une variation locale du pH pourrait également affecter la suite du processus de conversion de NH_3 .

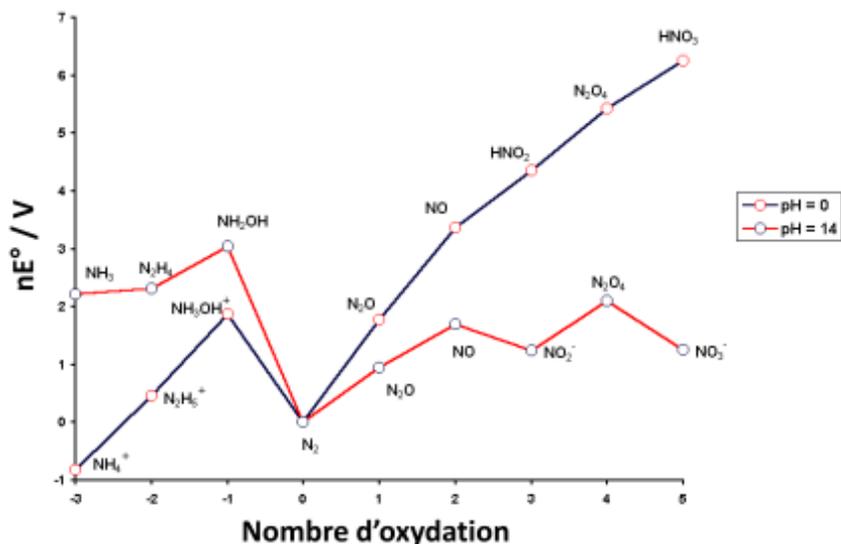
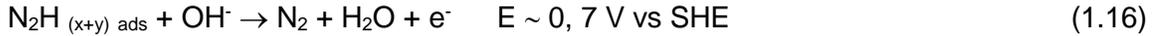


Figure 1.10 : Diagramme de Frost de l'azote et de ses composés : Variation en milieu acide pH = 0 (en rouge) en milieu basique, pH = 14 (en noir) ⁴⁰

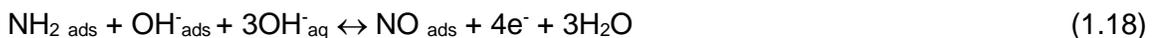
L'électrooxydation de l'ammoniaque en milieu aqueux est connue depuis le XXe siècle. Le mécanisme d'oxydation de l'ammoniaque en milieu alcalin a été proposé par le groupe de Gerisher et Mauerer⁴¹. Ce dernier illustre qu'il existe plusieurs étapes de décomposition de NH_3 accompagné de la formation de différentes espèces intermédiaires azotées. Tout d'abord, le NH_3 est adsorbé à la surface de l'électrode (NH_{3ads}). Ensuite, ce dernier va réagir avec les ions hydroxydes (OH^-) présents en solution pour former des intermédiaires réactionnels que sont NH_2_{ads} et NH_{ads} . La recombinaison de NH_{ads} va aboutir à la formation de l'hydrazine $N_2H_{(x+y)ads}$: ceci constitue l'étape déterminante de la réaction (équation (1.15)). Enfin s'ensuit par oxydation, la formation de l'azote moléculaire (N_2). Par ailleurs, s'il arrive que les espèces NH_{ads} réagissent directement avec les ions (OH^-), il se forme un composé N_{ads} qui est reconnu comme étant un poison qui inhibe la réaction d'électrooxydation de NH_3 en s'adsorbant à la surface de l'électrode. Le mécanisme de Gerisher et Mauerer est celui qui a été pris comme référence pour cette thèse.



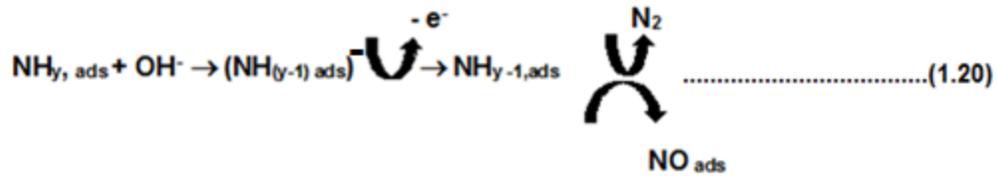
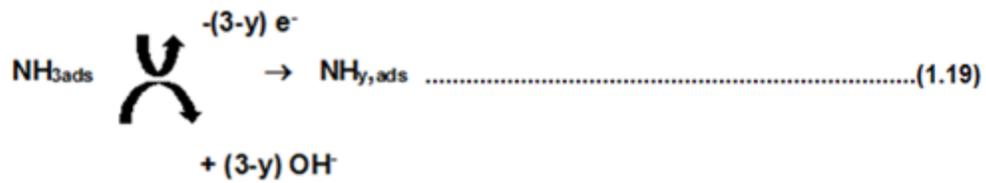


Le mécanisme d'oxydation de l'ammoniac fait l'objet d'une polémique⁴² au niveau de la recherche. En effet, dans les années 1960-1970 on était limité à un processus concerté de transfert proton-électron.^{41,43} La seule différence est que dans le mécanisme d'Oswin et Salomon⁴³, l'espèce N_{ads} est un précurseur pour la formation de l'azote moléculaire. Il faut aussi mentionner que dans ce dernier cas on travaille en milieu gazeux. La formation des intermédiaires N_{ads} est donc l'étape déterminante de la réaction.

En se basant sur les découvertes précédentes, ainsi que sur la réaction de réduction des nitrites³⁶, Finkelstein et al⁴⁴ a proposé un mécanisme qui conduit à la formation du N_2 et N_2O (oxyde nitreux). La formation de l'oxyde nitrique NO_{ads} a lieu aux bas potentiels (entre -0,5 V et -0,6 V vs Ag/AgCl) et cela constitue l'étape déterminante pour la réaction (équation 1.18). Les analyses de spectroscopie de masse différentielle DEMS (de l'anglais "*Differential Electrochemical Mass Spectroscopy*") couplée à la spectroscopie infrarouge FTIR (de l'anglais "*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*") in situ montrent que le NO_{ads} est le produit intermédiaire de la réduction des nitrites NO_2^- . En outre dans ce cas, les ions OH^-_{ads} ne jouent pas uniquement le rôle d'accepteur de proton H^+ comme dans le mécanisme de Gerisher et Mauerer, ils interagissent aussi sous forme d'ions aqueux OH^-_{aq} . Le pH a également un effet sur la disponibilité de ces derniers, il doit être élevé (pH 14) pour favoriser la formation de NO_{ads} .



Récemment le groupe de Katsounaros et al⁴⁵ propose un mécanisme ci-dessous dans lequel les processus de déprotonation et de transfert d'électron se déroulent séparément et de manière successive. Le pH n'affecte pas la disponibilité des ions OH^- à la surface de l'électrode. L'étape déterminante serait la formation des espèces chargées négativement. Les produits de la réaction sont le N_2 et NO (équation 1.20)⁴⁵.



On peut constater que de ces différents mécanismes d'électrooxydation de NH₃, l'azote moléculaire (N₂) demeure parmi les produits de réaction, bien que les proportions n'aient pas été clairement spécifiées. Il est donc nécessaire que le milieu réactionnel soit favorable à sa formation, d'où l'importance d'étudier au préalable la chimie des matériaux qui seraient utilisés comme catalyseurs pour l'électrooxydation de NH₃.

1.4.2 Réactivité des matériaux

Dans l'environnement, certains métaux nobles⁴⁶ appartenant au groupe du platine sont présents en faible concentration. Ce sont le Pt, Rh (rhodium), Ir (iridium), Os (Osmium), Pd (Palladium), Ru (Ruthénium). Ces derniers ont fait l'objet de plusieurs études à cause de leurs propriétés physico-chimiques et optiques particulières. En effet, celles-ci leur confèrent des caractéristiques qui permettent d'être utilisés principalement dans les secteurs tels que l'automobile, les industries chimiques, et également en bijouterie pour n'en citer que ceux-ci. Le tableau 1.2 représente un résumé des propriétés de ces métaux. On peut observer que la majorité de ces métaux présente une orbitale d partiellement remplie, exception faite pour le palladium ([Kr]4d¹⁰). La connaissance de la configuration électronique va intervenir dans l'étude des énergies de surface⁴⁷. La valeur du rayon atomique est aussi importante surtout pour l'étude des alliages. On a r_{Rh} (173pm) < r_{Pt} (177pm) < r_{Ir} (180 pm). L'osmium présente la plus grande température de fusion (3033 °C) devant l'iridium (2445 °C). Par ailleurs le Rh présente la plus grande conductivité électrique (21,1.10⁶ S.m⁻¹) devant l'iridium (19,7.10⁶ S.m⁻¹).

Tableau 1.2 : Présentation de quelques propriétés des métaux nobles appartenant au groupe du platine.

Nom du métal	Pt	Ir	Rh	Pd	Ru	Os
Configuration électronique	[Xe] 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷	[Kr] 6s ¹ 4d ⁸	[Kr] 4d ¹⁰	[Kr] 5s ¹ 4d ⁷	[Xe] 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁶
Masse volumique (g/cm³)	21,45	22,56	12,41	12,02	12,1	22,58
Structure cristalline	Cubique à faces centrées	Cubique à faces centrées	Cubiques à faces centrées	Cubique à faces centrées	Hexagonale compacte	Hexagonale compacte
Rayon atomique calculé (pm)	177	180	173	169	178	185
Température de fusion (°C)	1768	2446	1964	1555	2334	3033
Conductivité électrique (10⁶S.m⁻¹)	9,66	19,7	21,1	9,5	13,7	10,9

Dans le domaine de la catalyse, la détermination de la structure cristalline de la surface de ces matériaux joue un rôle important pour l'étude de leurs performances catalytiques. Une des techniques les plus couramment utilisées en physique est la diffraction d'électrons lents ou LEED (de l'anglais "*Low energy Electron Diffraction*"). Elle se fait uniquement sur des cristaux. Dans le prochain paragraphe, nous présenterons les principales surfaces cristallographiques du platine.

1.4.3 Étude des différentes surfaces cristallographiques du Pt

Dès le début du XXe siècle, le platine est connu comme étant le catalyseur par excellence pour l'électrooxydation de l'ammoniaque^{48,49}. Dans les dernières décennies, les groupes de J.M Feliu^{50,51,52} Koper⁵³ et Guay^{54,55} démontrent que la structure cristallographique du platine influence la stabilisation des intermédiaires réactionnels. En effet, le platine présente une structure cubique

face centrée (figure 1.11a). En tenant compte de la famille d'indice de Miller (hkl), on peut définir les trois principales orientations du Pt que sont : (100), (110) et (111) illustrés sur la figure 1.11b.

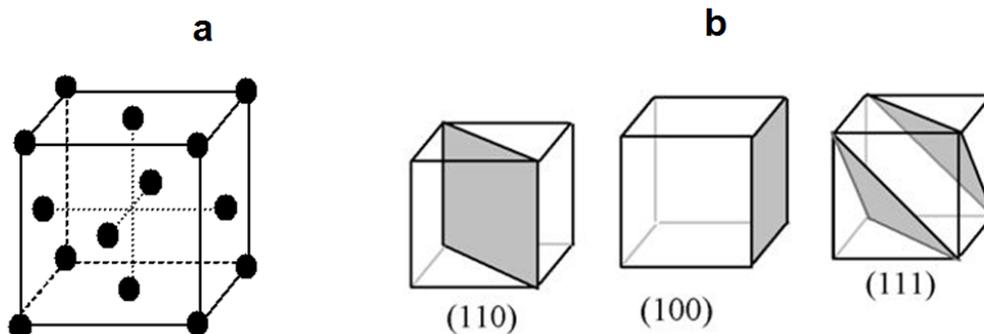


Figure 1.11 : Représentation de la maille cristallographique du platine et de ses principales faces.
 a) Structure cubique face centrée du Pt b) principales faces cristallographiques du Pt.

Dans le domaine de l'électrocatalyse, on attribue une autre notation pour ces différentes surfaces cristallographiques. En effet, en se basant sur les défauts qu'on rencontre à la surface des catalyseurs, on a nommé le modèle TLK⁵⁶ (de l'anglais "*Terraces, Ledge, Kink*") ou TSK (de l'anglais "*Terraces Steps Kink*") traduit de l'anglais par terrasse; marche; décrochement dans une marche (figure 1.12). Les terrasses constituent le plateau, tandis que la marche est comme une pente. Enfin le décrochement dans une marche est comme la faille ou dénivellement de la pente .

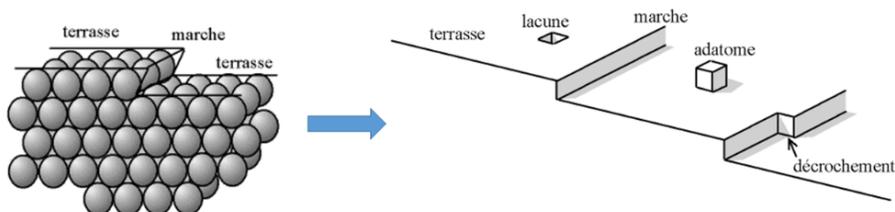


Figure 1.12 : Illustration du modèle TSK à la surface d'un cristal

Le Pt présente une grande affinité avec l'hydrogène. En effet, le processus d'adsorption de l'hydrogène sur Pt⁵⁷ a été étudié en utilisant le modèle TSK. En milieu acide, l'hydrogène s'adsorbe à la surface principalement sur les marches (110), les marches et terrasses (100) ainsi que les sites (100) et les sites (111). Dans la littérature⁵⁸, on a montré que l'adsorption des molécules de NH₃ se fait préférentiellement sur les sites (100), plus précisément sur les terrasses (100). Ceci est dû à deux raisons : la faible énergie d'adsorption des molécules NH₃ sur les sites (100) et la disponibilité des orbitales d_y qui offrent plus de place à l'atome d'azote, favorisant la deshydrogénation de NH₃ en intermédiaires réactionnels capables de se recombinaison pour former N₂⁵⁹. De ce fait, le Pt préférentiellement orienté (100) présente une activité catalytique 4 à 6 fois supérieures à celle du Pt polycristallin durant l'électro-oxydation de l'ammoniaque^{51,52} et également supérieure à celle obtenue sur Pt(110) et Pt (111).

Il faut noter que le potentiel joue un rôle important dans la formation des intermédiaires réactionnels issus de la décomposition de NH₃. Dans la fenêtre de balayage électrochimique, on distinguera 3 régions principales^{60,61,62,63}. À + 0,45 V, l'ammoniaque n'est pas encore oxydée, cette région correspondrait à la première étape de la réaction c'est-à-dire l'adsorption des ions hydroxydes (OH⁻) à la surface du Pt. Entre + 0,45 V et + 0,57 V vs RHE (-0,45 V à -0,33 V vs Hg/HgO), on a le dégagement de N₂ due à la présence des intermédiaires azotées NH_{ads}, N₂H_{(x+y)ads}. Ensuite pour un potentiel compris entre + 0,57 V et + 0,77 V vs RHE (-0,33 V à -0,13 V vs Hg/HgO), il n'y a aucun produit formé. Enfin pour > + 0,77 V vs RHE (> -0,13 V vs Hg/HgO), on a la formation des nitrites NO₂⁻, des nitrates NO₃⁻ et un mélange de gaz constitué de N₂, NO et NO₂. Si on va à des potentiels encore plus élevés on a l'oxydation de l'espèce qui empoisonnent, N_{ads}. Il est important de souligner que cette réaction est irréversible. Des études ont révélé que les surfaces (100) du Pt étaient sensibles à la formation du N_{ads}. En effet, ce dernier va s'adsorber fortement aux sites actifs du Pt(100), formant une liaison Pt-N_{ads}⁶³, ($\Delta = - 398 \text{ kJ}$). Ceci va donc entraîner diminution⁶⁴ de son activité catalytique et va directement empêcher le processus d'oxydation de NH₃ en N₂. Toutefois, dans la littérature il existe un processus de désempoisonnement⁶⁵ pour pouvoir nettoyer et réactiver la surface du Pt(100). Finkelstein et al⁴⁴ présentent une méthode qui consiste à appliquer un potentiel négatif très élevé pendant un certain nombre de temps par chronoampérométrie, ceci permettrait la réduction des espèces empoisonnées. Ensuite, on va procéder à une série de balayages voltammétriques dans une région de potentiel donnée ne favorisant pas la formation de poison. Une autre raison suscitant la polémique au niveau de la limitation de l'adsorption des NH₃ serait ^{66,67}accumulation des ions

hydroxydes (OH^-) à la surface de l'électrode. Mais ceci est un point sur lequel on ne pourra pas s'étendre pour l'instant.

Étant donné la complexité de ce mécanisme et du coût du platine qui est assez élevé, plusieurs recherches ont été effectuées au niveau de l'utilisation d'autres catalyseurs. Il s'agit des métaux de transitions⁷⁰ tels que Ni, Co, Cu, Ag, Au, Re, Os, Pd, Ru, Rh, Ir. Le groupe de Candido et al⁶⁸ a eu à utiliser l'anode de nickel pour l'oxydation de NH_3 et les résultats semblaient prometteurs. Cependant l'activité de ce dernier est inhibée par la formation d'une couche d'oxyde en milieu alcalin⁶⁹. Quant aux métaux de transition tels que le cuivre, l'argent et l'or, la réaction d'oxydation de NH_3 est bloquée par la formation de complexes et les produits majoritaires seraient le NO et le N_2O . Le Pd bien est un métal ayant presque les mêmes propriétés de liaison que le Pt. Par ailleurs, il s'avère que ce dernier est inactif en milieu NH_3 , car il présente une énergie libre de surface⁷⁰ qui rend difficile la formation des hydrazines, $\text{N}_2\text{H}_{(x+y)}$ (étape déterminante du mécanisme de décomposition de NH_3). Concernant le rhodium, le groupe de van Hardeveld⁷¹ a montré que l' NH_3 gazeux peut être adsorbé à la surface du Rh(111). De plus, le Rh électrodéposé sur une électrode de nickel présente de performances catalytiques promettantes pour l'électrolyse de l'urée⁷². Cependant, Koper et al⁶³ soulignent que la forte énergie d'adsorption entre le Rh avec le l'azote atomique N ($\Delta J = -448 \text{ kJ}$) pourrait inhiber le processus d'électrooxydation de NH_3 en N_2 . L'Iridium est un métal noble moins coûteux comparé au Pt et au Rh, ce qui fait de lui un catalyseur très sollicité dans les réactions électrochimiques. Gómez et al⁷³ a utilisé l'iridium pour la réduction des oxydes de nitreux (N_2O) en N_2 . En outre, Y.Zhang et al⁷⁴ a employé la méthode DFT (de l'anglais "*Density Functional Theory*") pour montrer que la surface Ir (100) favorisait la formation des intermédiaires NH_2 pour la décomposition de NH_3 . Par ailleurs, l'activité de l'Iridium seule demeure inférieure à celui du Pt. Ceci va nous conduire à considérer d'autres catalyseurs en nous basant sur la modification de la surface du Pt. C'est le cas des alliages binaires ou multimétalliques de type Pt-Me (Me = Rh, Ir, Pd, ...etc.) ou des catalyseurs simplement bimétalliques obtenus par des méthodes électrochimiques telles que l'électrodéposition pulsée, technique que nous expliciterons dans la partie expérimentale de cette thèse.

1.4.4 Alliage binaire Pt-Me

La formation d'un alliage entraîne plusieurs modifications au niveau du métal de base. On assiste à la modification de la structure électronique⁷⁵ du métal de base qui affecte la force de liaison du réactif adsorbé à sa surface; influe sur la distance interatomique du métal de base, du fait de l'incorporation d'un autre métal dans sa maille cristalline⁷⁶. Ceci va favoriser une meilleure interaction avec les réactifs et donc un bon rendement catalytique de la réaction⁷⁵. De surcroît, la formation de l'alliage va aussi favoriser un mécanisme bifonctionnel^{77,78} dans lequel le nouveau métal participe directement à la réaction en fournissant des sites actifs servant à l'adsorption des molécules nécessaires à la formation d'intermédiaires réactionnels.

Les études effectuées sur les alliages à base de Pt jusqu'à ce jour sont assez intéressantes pour l'optimisation de la décomposition de NH_3 . Le potentiel de début d'oxydation⁶³ de NH_3 est plus négatif sur certains de ces métaux (Rh, Ru, Ir, Pd) que sur le Pt. La plupart d'entre eux ont une énergie d'adsorption^{63,86} avec l'espèce empoisonnée N_{ads} supérieure à celle du Pt ($\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ir} > \text{Pt} \gg \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$). Une interaction électronique s'établit entre les métaux de l'alliage. En effet, ils présentent l'avantage d'augmenter la résistance à l'empoisonnement du Pt. Les alliages Pt-Ir sont reconnus comme ayant une meilleure activité catalytique^{79,80,81,82} devant les autres alliages pour le mécanisme de décomposition de NH_3 . Cependant, l'électrodéposition^{83,84} et la caractérisation⁸⁵ de l'iridium se font dans des conditions assez précises et parfois complexes. En ce qui concerne cette thèse, une étude a été faite sur les alliages Pt-Rh. Il est également important de mentionner que la composition atomique du métal de l'alliage ($\text{Pt}_{100-x}\text{Me}_x$, $0 < x < 100$) va influencer sur la performance catalytique⁸⁶ au cours de l'électro-oxydation de NH_3 . Généralement, plus la quantité du métal ajouté est petite, plus la résistance à l'empoisonnement augmente sur l'alliage Pt-Me⁸⁹. En effet, lorsque la composition du métal ajouté augmente, les terrasses (100) du Pt seront moins disponibles pour participer à la déshydrogénation de NH_3 . Il existe également d'autres types de dépôts à base de Pt qui peuvent intervenir comme catalyseur pour la décomposition de l'ammoniaque. C'est le cas des dépôts de type Pt-Me pulsés que nous étudierons dans le prochain paragraphe.

1.4.5 Autres types de catalyseurs

Mis à part les alliages, d'autres types d'arrangements peuvent intervenir pour la catalyse des réactions. C'est le cas des dépôts obtenus par la technique d'électrodéposition pulsée. En effet les paramètres principaux qui définissent le processus de déposition pulsée⁸⁷ sont : le potentiel de dépôt, le temps de dépôt correspondant à un pulse (t_{on}), le temps de relaxation (t_{off}) et le temps d'un cycle ($t_{on} + t_{off}$). Ce processus sera plus détaillé dans la partie expérimentale de cette thèse. Ces dépôts présentent plusieurs caractéristiques telles que: une bonne adhésion au substrat, un meilleur degré de cristallinité comparé à celui des métaux issus de l'électrodéposition à potentiel contrôlé. En outre, la taille des cristallites⁸⁸ peut être contrôlée. Les régimes de transferts de masse sont limités à l'interface électrode/ solution à cause de la densité de courant élevée qui est appliquée lors du processus de déposition⁴⁰.

Ce type de dépôts présentent l'avantage d'augmenter les performances catalytiques au cours de diverses réactions d'oxydation. Le groupe de Steven et al⁸⁹ illustre clairement l'augmentation du signal sur platine préférentiellement orienté (100) électrodéposé par courant pulsé au cours de l'électro-oxydation de NH_3 . Dans le cas de catalyseurs bimétalliques obtenus par l'électrodéposition d'un métal au-dessus d'un autre par courant pulsé, on va assister à une augmentation du signal du Pt au cours de diverses réactions d'électro-oxydation. Le groupe de S. Hyun-Ahn et al⁹⁰ ont effectué l'électrodéposition pulsée de l'Ir sur Pt, les résultats semblent intéressants et favorables pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène. C'est également le cas du nickel électrodéposé par la méthode pulsée et qui a aussi démontré de bonnes performances pour les applications dans les batteries rechargeables⁹¹. Tout compte fait, il demeure que d'autres défis rentrent en jeu dans le processus de synthèse de ce type de catalyseurs, principalement celui du choix du temps de dépôt et du temps de relaxation. Dans le cadre de cette thèse, l'accent a été mis sur les catalyseurs à Pt-Ir et Pt-Rh pour l'électro-oxydation de l'ammoniaque (article 1 et article 2).

1.5 Présentation du projet de recherche

Cette thèse a pour objectif principal de développer de nouveaux catalyseurs pour la détection de l'ammoniaque permettant d'assurer à la fois une meilleure activité et stabilité à faible surtension. Notre projet était principalement axé sur la synthèse de films minces de platine modifiés à l'aide

de métaux nobles tels que d'iridium et le rhodium pour l'électro-oxydation de NH_3 . Ces métaux interviendraient pour empêcher ou diminuer l'empoisonnement des sites actifs du Pt. En effet, en tenant compte de l'efficacité du Pt préférentiellement orienté (100) pour la détection de NH_3 ⁵⁴, l'ajout des métaux va conduire à des catalyseurs bifonctionnels, avec conservation de cette structure (100). Dans la littérature on peut voir que cette étude a été effectuée en utilisant des nanoparticules⁹² de Pt-Ru, Pt-Rh, Pt-Pd et Pt-Ir. Les surfactants sont des composés chimiques présentant une fonction hydrophile et hydrophobe. Ils ont pour rôle de stabiliser le processus d'émulsion au cours de la synthèse de nanoparticules à base de Pt. Les résultats obtenus montrent qu'ils ont une bonne uniformité au niveau de leur texture et favorisent une amélioration de la stabilité du signal. Par ailleurs, l'utilisation de surfactants pour la synthèse de tels catalyseurs pourrait provoquer des réactions parasites durant le mécanisme de décomposition de NH_3 , affectant ainsi la nature des produits attendus. Les catalyseurs bifonctionnels peuvent aussi être synthétisés sous forme de nanocristaux^{93,94}. Ces derniers présentent l'avantage d'avoir une meilleure orientation préférentielle (100), ce qui contribuera à un gain au niveau de l'activité catalytique pour la réaction d'électro-oxydation de NH_3 . Cependant ils ne sont pas stables à long terme, car leur surface électroactive est faible. De cela va découler, un faible rendement des produits formés (N_2) et dont une détection beaucoup plus difficile. Il est donc nécessaire de pouvoir pallier aux effets d'interférences réactionnelles et à la faible rugosité de surface de nos catalyseurs.

Au cours des travaux menés durant cette thèse, les films minces à base de Pt modifiés ont été préparés par la méthode d'électrodéposition à potentiel contrôlé. On obtient une plus grande rugosité avec l'augmentation de la surface active. En outre, les surfactants n'interviennent pas au cours du processus de synthèse. Malgré le fait qu'on assiste à un modèle qui semble innovant, l'orientation de surface de Pt devra également être contrôlée, c'est la raison pour laquelle le choix des paramètres pour la préparation des différents dépôts est crucial. En outre, la valeur de la surface active n'est pas connue, il nous incombe donc de pouvoir la déterminer avant de poursuivre aux différentes étapes de caractérisations électrochimiques des catalyseurs en milieu NH_3 .

Ce projet a été effectué en quatre volets. Le premier volet consistait en la préparation des films minces à de platine par électrodéposition à potentiel contrôlé. Par la suite, nous avons ajouté des métaux nobles comme l'iridium et le rhodium en utilisant différentes techniques de déposition

(électrodéposition pulsée, co-électrodéposition). La troisième étape consistait en la caractérisation électrochimique et physico-chimique des films obtenus ainsi que la détermination de leur surface active. Enfin, les tests en milieu NH_3 des catalyseurs ainsi que l'étude de leur stabilité à long terme ont été effectués.

Cette thèse est rédigée sous le format « thèse par article ». Selon la réglementation mise en place au sein de l'INRS, elle est scindée en deux parties. La première partie est principalement focalisée sur les travaux de recherche effectués tout au long de cette thèse. Celle-ci est constituée de quatre chapitres. L'introduction figure au chapitre 1. Ensuite, la méthodologie ou partie expérimentale figure au chapitre 2. Cette dernière présente les différentes techniques électrochimiques et physico-chimiques utilisées au cours de ce projet. Le chapitre 3 quant à lui regroupe les résultats publiés ou pas durant cette thèse. Il s'agira notamment de déterminer les caractéristiques ainsi que performances catalytiques des différents catalyseurs à base de platine. Enfin le chapitre 4 est dédié aux conclusions tirées à l'issue des différents analyses et tests effectués sur les catalyseurs et également les perspectives qui découlent pour la suite de ces travaux.

La deuxième partie regroupe les principaux articles écrits tout au long de cette thèse comportant les résultats obtenus au cours de ce projet. Ensuite sont présentées les références bibliographiques ainsi que les activités annexes telles que les présentations effectuées à des conférences et séminaires qui ont eu lieu pendant le déroulement de cette thèse.

2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2.1 Synthèse des électrocatalyseurs par électrodéposition

2.1.1 Électrodéposition à potentiel contrôlé

L'électrodéposition est une technique utilisée pour la synthèse des matériaux. Elle est rapide, peu coûteuse et son dispositif est simple par rapport à d'autres techniques telles que le dépôt chimique par voie vapeur ou CVD (de l'anglais "*Chemical Vapor Deposition*"). Elle permet également le contrôle de l'épaisseur de la morphologie et de l'orientation de la surface de l'électrode⁵⁵. On l'utilise en industrie pour plusieurs applications telles que la protection des surfaces contre la corrosion (pare-chocs des voitures), l'embellissement des objets (bijouterie), et l'anodisation de l'aluminium, etc. On parle d'électrodéposition à potentiel contrôlé lorsqu'on applique un potentiel à une électrode plongée dans une solution contenant les espèces chargées issues de la dissolution de ce métal (cations M^{n+}) dans la solution électrolytique durant un certain temps donné. On assiste à une réaction de réduction :

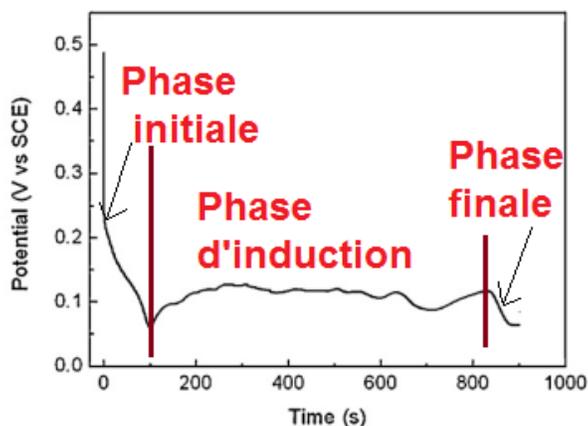


Figure 2.1 : Courbe de chronopotentiométrie : Déposition du Pt sur substrat de carbone vitreux. Illustration des différentes phases de l'électrodéposition ⁹⁵

La figure 2.1 présente la courbe de chronopotentiométrie, au cours de l'électrodéposition du Pt sur carbone vitreux (I déposition = 0,3 mA.cm⁻²) effectué par le groupe de C.Zhong et al⁹⁵. Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous avons effectué par chronoampérométrie (variation de la densité du courant en fonction du temps) la déposition de platine préférentiellement orientés 100 (Ed = - 0,28 V vs SCE) et platine polycristallin (Ed = - 0,15 V vs SCE). En effet, on distingue trois phases⁹⁵ au cours d'électrodéposition que ce soit par chronoampérométrie ou par chronopotentiométrie. Ce sont: la phase initiale, la phase d'induction et la phase finale.

La phase initiale a lieu dans les premières secondes de la déposition. On assiste à une chute du potentiel appliqué en raison des conditions du milieu réactionnel : on parle aussi de phénomènes liés à la résistance de la solution ou de la cellule, état de la connexion des électrodes au potentiostat...etc.). Lorsqu'on applique un potentiel de dépôt E₁ différent du potentiel d'équilibre E_{eq} du métal M, il se produit une différence entre le potentiel à l'électrode et le potentiel d'équilibre appelée surtension.

$$\eta = E_1 - E_{eq} \quad (2.2)$$

η : surtension en Volts (V)

En pratique, les chutes ohmiques (U = R*I) liées aux différentes résistances de l'électrolyte et de la cellule vont aussi intervenir dans la détermination de la valeur de la surtension.

$$\eta_{réel} = E_1 - E_{eq} + R * I \quad (2.3)$$

R: Résistance en Ohm (Ω)

I: Courant de l'électrolyse (A)

On peut calculer la valeur du potentiel de déposition E_{dep}. L'équation de Nernst devient⁹⁶:

$$E_{dep} = E^{\circ} (M^{n+}/M) - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} + \eta \quad (2.4)$$

- Pour E₁ > E_{eq}, on aura un potentiel de dépôt anodique. On assiste à une déposition sous tension ou UPD (de l'anglais "*Underpotential Deposition*").

- Pour E₁ < E_{eq}, on aura un potentiel de dépôt cathodique. Dans ce cas, on parle d'électrodéposition en surtension ou OPD (de l'anglais "*Over Potential Deposition*")

Le processus d'électrodéposition se déroule par la fixation des atomes du métal ou adatoms (obtenus après réduction des ions M^{n+}) à la surface d'une électrode et ensuite une étape de nucléation et de croissance respectivement.

La phase d'induction ou de nucléation correspond à la formation des premiers «*nuclei*» cristallins à la surface de l'électrode. Il s'agit d'un processus qui permet d'étudier les propriétés microscopiques (morphologie, structure cristalline, taille, pureté) des différents matériaux électrodéposés grâce aux différentes techniques de caractérisations telles que la microscopie électronique à balayage ; La diffraction des rayons X ...etc. Il faut également mentionner que l'interaction⁹⁷ entre les adatoms du métal et la surface du substrat est déterminante pour que la nucléation ait lieu. En outre, dans le cas d'une croissance tridimensionnelle 3D la nucléation a lieu sur des sites spécifiques de la surface du substrat (croissance de type Volmer -Weber⁹⁷). Les «*nuclei*» cristallins vont acquérir une certaine épaisseur au cours du temps dépendamment de la vitesse de nucléation.

On va noter V_N , la vitesse de nucléation et V_C , la vitesse de croissance. On distingue deux modes de nucléation selon la nature de V_N :

- La nucléation instantanée ($V_N \gg V_C$:

Ici la vitesse de nucléation est très grande. La surface du substrat est très vite remplie dès la première phase du dépôt. On obtient des cristallites de petite taille. Ceux-ci sont faiblement fixés à la surface du substrat.

- La nucléation progressive ($V_N \ll V_C$) :

La vitesse de nucléation est faible dans ce cas. Les «*nuclei*» prennent le temps de se développer au cours du temps. On obtient des cristallites de plus grande épaisseur, isotropes et uniformes. Ils disposent d'une bonne adhésion avec la surface du substrat.

En électrochimie, on peut calculer le nombre de «*nuclei*» formés au cours du temps durant le processus de chronoampérométrie. L'équation s'écrit comme suit⁹⁸ :

$$N(t) = N_0 * [1 - e^{-kt}] \quad (2.5)$$

$N(t)$: Nombre de nucleus formés au temps t

N_0 : nombre total de sites actifs (m^{-2})

k : constante de vitesse d'activation des sites actifs (s^{-1}) .La valeur de k est petite pour une nucléation progressive et élevée pour une nucléation instantanée.

t : temps de nucléation (s)

Lorsqu'on a affaire à une nucléation progressive suivie par une croissance 3D régie par la diffusion, la densité de courant peut s'exprimer comme suit^{99,100} :

$$i(t) = \frac{z.F.\sqrt{D}.c}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2}{3} kN_0\pi Dt^2 (8\pi cV_m)^{1/2} \right] \right\} \quad (2.6)$$

z : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday (96485 C. mol⁻¹)

D : coefficient de diffusion (m².s⁻¹)

V_m : Volume molaire du métal (m³. mol⁻¹)

c : concentration de la solution (mol/l)

i(t) : en Ampère (A)

Il est important de noter qu'il existe aussi un mode de croissance à deux dimensions ou 2D, appelée croissances de Frank van der Merwe^{96,97}. Après ces différents processus, on parvient à la dernière phase de déposition ou phase finale.

Finalement, la phase finale correspond à la réduction de tous les ions métalliques et à la croissance complète des cristallites suivant les différents plans cristallographiques. On peut voir sur la figure 2.2, le récapitulatif du processus d'électrodéposition d'un métal en incluant les mécanismes de nucléation et de croissance.

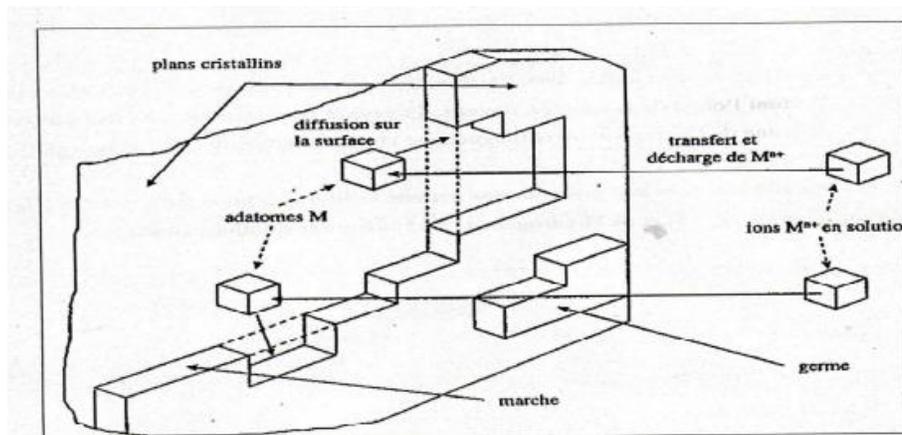


Figure 2.2 : Processus de déposition cathodique d'un métal⁹⁶

Il existe plusieurs paramètres qui influent sur le processus d'électrodéposition. En effet, hormis le potentiel de déposition explicité plus haut, d'autres paramètres vont influencer le processus d'électrodéposition. Nous allons détailler quelques-uns d'entre eux.

Le temps de dépôt est un paramètre tout aussi important que le choix du potentiel de dépôt mentionné précédemment. Il est directement lié au degré de rugosité désiré pour le processus de déposition. En effet, dans le cas des films de Pt ayant un facteur de rugosité (de l'anglais *rugosity factor*) d'environ $R_f \sim 40$, le temps de dépôt est d'environ $t_d = 60$ min, tandis que pour un film avec une rugosité d'environ 100, celui-ci peut aller à plus de 720 min (tests effectués en laboratoire par Julie Gaudet).

La concentration des espèces métalliques influe sur l'orientation préférentielle de certains métaux au cours de leur déposition¹⁰¹. En effet, lorsqu'on augmente la concentration des espèces électroactives, la vitesse de nucléation va diminuer. C'est le cas observé lors de l'électrodéposition platine dans les conditions utilisées dans ce travail. En effet, pour une concentration de 0,5 mM, la croissance va se faire préférentiellement suivant l'orientation (100), tandis lorsqu'elle est 10 fois plus concentrée ($[Pt^{4+}] = 5$ mM), la déposition du platine polycristallin sera favorisée. C'est la raison pour laquelle les cristallites de Pt(100) sont de plus petite taille et uniformes comparés à celles observées sur les films de Pt polycristallin.

Finalement, une augmentation de la température va entraîner la vitesse de diffusion des espèces à la cathode. Elle va permettre d'accélérer la vitesse de croissance et de diminuer la vitesse de nucléation. Dans notre cas, nous avons travaillé à température ambiante ($\sim 20^\circ C$).

2.1.2 Électrodéposition bimétallique ou co-électrodéposition

La déposition bimétallique est un processus qui consiste à déposer simultanément deux éléments. Il est généralement utilisé pour la formation des alliages binaires¹⁰², qui découle de la co-électrodéposition à température ambiante de deux métaux qui sont thermodynamiquement miscibles. La présence d'un alliage à l'issue d'un processus de co-électrodéposition¹⁰³ peut être validée par XRD. Si on nomme A et B les deux métaux de l'alliage, ceux-ci doivent présenter une

certaines affinités chimiques. On peut prendre l'exemple des métaux appartenant au groupe du Pt¹⁰⁴ qui peuvent être aisément co-électrodéposés. Cependant la concentration des solutions de dépôt de différents ions métalliques Aⁿ⁺, B^{m+} n'influe pas sur la composition atomique finale, c'est plutôt le ratio entre celles-ci qui affectera la quantité de métal déposé. Supposons qu'on a une concentration équimolaire ([Aⁿ⁺] = [B^{m+}]), la proportion finale n'est pas toujours 50-50 en apport atomique du métal A et du métal B. Dans le cas de la co-électrodéposition du platine et de l'iridium, le groupe de Moran et al⁸² a utilisé un ratio molaire de 1:1. La composition atomique obtenue était de 70:30 de Pt et Ir respectivement. Il est important de préciser que le potentiel de dépôt utilisé va également influencer la composition atomique des différents métaux de l'alliage. Pour ce dernier cas $E_d = -0,19$ V vs SCE. Au cours de cette thèse, nous avons eu à élaborer les alliages de Pt-Rh. Dans le cas des alliages préférentiellement orientés (100), les proportions atomiques sont de 89 et 11 % de Pt et de Rh respectivement ($E_d = -0,35$ V vs SCE).

2.1.3 Électrodéposition pulsée

L'électrodéposition pulsée diffère de l'électrodéposition classique en ce qu'elle consiste à appliquer un courant interrompu à la place d'un courant continu. Elle présente de nombreux avantages¹⁰⁵ : une bonne uniformité du dépôt, une bonne adhésion au substrat et elle permet d'obtenir des particules de plus petite taille. Ceci permettra de contrôler le degré de recouvrement et les sites préférentiels de nucléation, une homogénéité et dispersion des dépôts obtenus, d'évaluer l'impact de ces particules sur les performances catalytiques. Trois paramètres de contrôle interviennent durant le processus d'électrodéposition pulsée (voir Fig. 2.3). On les nomme: t_{on} , t_{off} , t_{cycle} . Le dépôt pulsé d'Ir sur Pt t_{on} correspond au temps d'impulsion ou temps de dépôt cathodique. Il s'agit de la période pendant laquelle a lieu le processus de déposition ($t_{on} = 200$ ms pour le dépôt pulsé de Ir sur Pt). Ce temps d'impulsion t_{on} va influencer sur la structure; la vitesse de déposition ainsi que la morphologie des cristallites t_{off} désigne le temps de relaxation ou de pause ($t_{off} = 5$ s OCP, de l'anglais "*Open Circuit Potential*"). Enfin, on a t_{cycle} qui correspond à la durée d'un cycle (1 pulse), soit la somme du temps de relaxation et du temps de pause $t_{on} + t_{off}$ ($t_{cycle} = 5,2$ s).

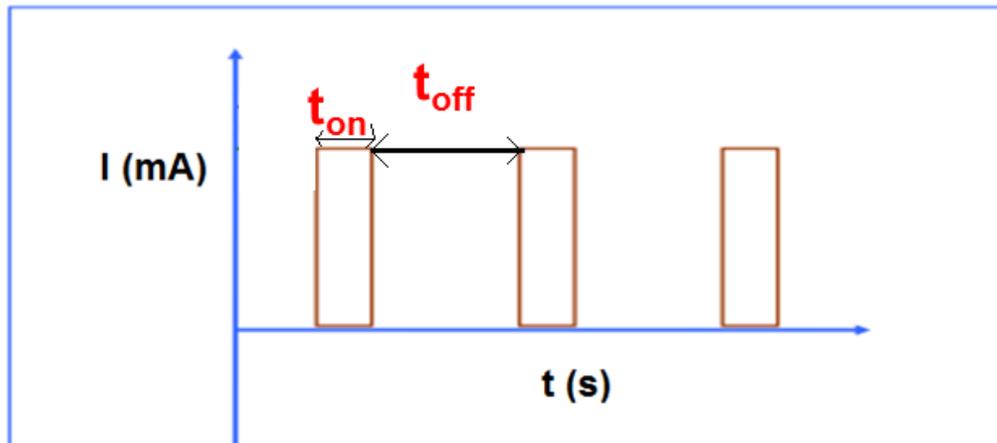


Figure 2.3 : Illustration du processus d'électrodéposition pulsée¹⁰⁶

Dans un régime pulsé, on obtient de fortes densités de courants dues à limitation des problèmes liés au transfert de masses. À chaque début de cycle t_{cycle} , un nouveau processus de nucléation prend place. Les «*nuclei*» qui sont formés vont ensuite croître. Cette croissance peut être interrompue pour un temps d'impulsion t_{on} plus court, ainsi on obtiendra une taille plus petite des cristallites. Le temps de relaxation t_{off} quant à lui va influencer sur le recouvrement total¹⁰⁷ du dépôt. L'électrodéposition pulsée permet un contrôle plus efficace de la croissance du dépôt comparé à l'électrodéposition à potentiel contrôlé. Les dépôts formés par électrodéposition sont ensuite caractérisés en utilisant les méthodes électrochimiques et physico-chimiques. Ceci fera l'objet de la suite des prochains paragraphes.

2.2 Montages et techniques de caractérisation électrochimiques

2.2.1 Préparation de l'équipement

Toute la verrerie utilisée pour les différentes expériences a été préalablement nettoyée à l'eau régale. Cette solution est composée d'un mélange 3:1 d'acide chlorhydrique (35-38%) et d'acide nitrique (65-70%) respectivement. Ensuite, tous les équipements ont été rincés trois fois à l'eau dé-ionisée (résistance : 18 M Ω).

Le substrat utilisé pour l'électrodéposition des catalyseurs est une plaque titane (épaisseur : 0,5 cm, 99% métal, Alfa Aesar). Ce dernier va subir une série de traitement selon la méthode

expliquée par Perret et al.¹⁰⁸ Après avoir découpé la plaque en petites plaques avec une largeur de 1 cm chacune, un polissage au papier abrasif de carbure de silicium (diamètre des grains : 180 mm) a été effectué afin d'ôter la couche d'oxyde de titane au-dessus des plaques. Ensuite s'est suivi le rinçage à l'ultrason dans une solution de méthanol, qui permettrait d'ôter les particules de silice. La dernière étape consiste à incorporer les plaques dans une solution d'acide oxalique 10 % qui sera chauffée à environ 90 °C durant 1 h. Les plaques de titane sont enfin rincées et trempées dans l'eau dé-ionisée, prêt à être utilisées.

2.2.2 Montage pour dépôts électrochimiques

Ci-dessous est représenté le dispositif pour l'électrodéposition des catalyseurs à base de platine.



Figure 2.4 : Montage pour déposition des métaux sur plaque de titane.

La figure 2.4 représente un schéma du montage utilisé pour la déposition des métaux platine, iridium et rhodium sur plaque de titane. Dans le b cher contenant le bain de dépôt sont plongés 2 électrodes : l'électrode de travail (plaque de titane traitée) et la contre-électrode (grille de platine). Le capillaire de luggin permet de connecter la troisième électrode encore appelée électrode de référence (dans le cadre de cette thèse :  lectrode au Calomel Saturé- ECS)   la solution de dépôt afin d'éviter toute contamination et également de réduire les pertes ohmiques. Le bain de dépôt est maintenu en faible agitation afin de contrôler la convection.

2.2.3 Montage pour caractérisations électrochimiques

Dans cette étape, nous avons eu à utiliser une cellule à 3 compartiments (figure 2.5) qui comprend, les 3 électrodes citées plus haut lorsqu'on travaillait en milieu acide. Il est à noter que chaque série de caractérisation des dépôts est précédée par un bullage sous argon afin d'ôter l'oxygène dans la solution. Toutes les électrodes sont reliées à un potentiostat (VSP Bio-Logic), qui est connecté à un ordinateur pour permettre l'enregistrement des réponses de voltammétrie cyclique obtenues au cours des différentes caractérisations des dépôts.

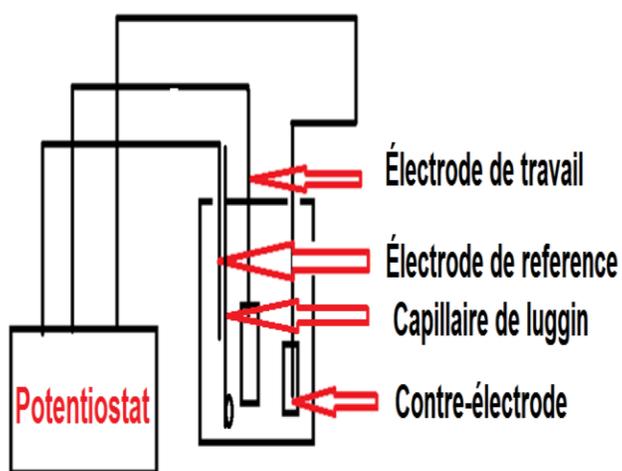


Figure 2.5 : Schéma d'une cellule électrochimique à 3 compartiments pour la caractérisation des dépôts

2.3 Techniques de caractérisations électrochimiques

Les films de Pt-Ir et Pt-Rh ont été déposés sur substrat de titane par dépôt potentiostatique. Ensuite la caractérisation s'est faite en utilisant une méthode de voltammétrie cyclique. Le principe de fonctionnement de ces deux techniques de caractérisation électrochimiques sera détaillé dans les prochains paragraphes.

2.3.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (voltammétrie cyclique) est une méthode de caractérisation électrochimique basée sur la variation contrôlée du potentiel électrique appliqué sur un échantillon. Elle permet l'étude des propriétés redox d'éléments chimiques à l'interface entre l'électrode et l'espèce en solution). La voltammétrie cyclique peut aussi être utilisée pour la mesure de paramètres cinétiques: soit électrochimiques ou chimiques.

Il existe trois grandes familles de voltammétrie⁴⁰. Ce sont :

- La voltammétrie impulsionnelle : Il s'agit de la voltammétrie à impulsion différentielle (*DPV en anglais Differential Pulse voltammetry*) ou la voltammétrie à vague carrée (*SWV de l'anglais "Square Wave Voltammetry"*)
- La voltammétrie hydrodynamique: Elle fait intervenir l'électrode à disque tournante (RDE de l'anglais "Rotation Disk Electrode").
- La voltammétrie cyclique ou CV (de l'anglais "*Cyclic Voltammogram*")

Au cours d'un balayage de voltammétrie cyclique, le courant de la cellule électrochimique est mesuré en fonction du potentiel appliqué. Le potentiel d'une électrode en solution est linéairement cyclé à partir d'un potentiel de départ jusqu'à un potentiel final, puis s'en suit un retour au potentiel initial (figure 2.6a). On peut obtenir une série multiple de cycles à une vitesse de balayage définie. Ainsi, un tracé du potentiel en fonction du courant est donc produit (figure 2.6b).

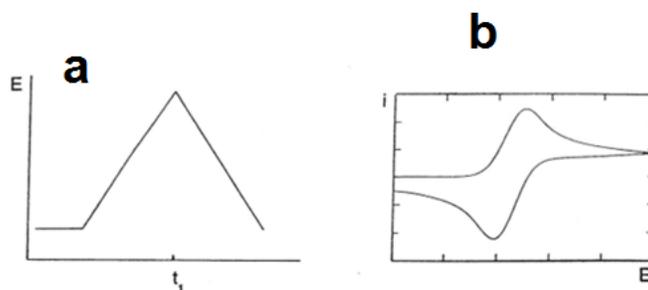


Figure 2.6 : Principe de la voltammétrie cyclique : a) Balayage linéaire du potentiel. b) voltammogramme correspondant.

Pour détailler le principe de voltammétrie cyclique, l'étude des différentes étapes qui se déroulent au cours de la réaction redox est nécessaire. La figure 2.7a. illustre clairement cela. En effet, dans une solution non-agitée, lorsqu'on effectue un balayage allant de A à C, l'électrode est l'anode et le courant augmente jusqu'à atteindre son maximum. On assiste à un contrôle de type nernstien (le potentiel d'équilibre dépend de la température ambiante). Ensuite de C à D, le courant diminue, la réaction est contrôlée par la diffusion (acheminement des espèces à la surface de l'électrode). Par ailleurs, de D à F, on a une décroissance due à l'inversion du courant capacitif. Lorsqu'on se déplace de F à H, on assiste à nouveau à une augmentation du courant cathodique ou de réduction, le système est à nouveau régi par la loi de Nernst. Enfin, partant de H à A, on assiste à une diminution du courant cathodique, qui est une fois de plus fonction de la diffusion.

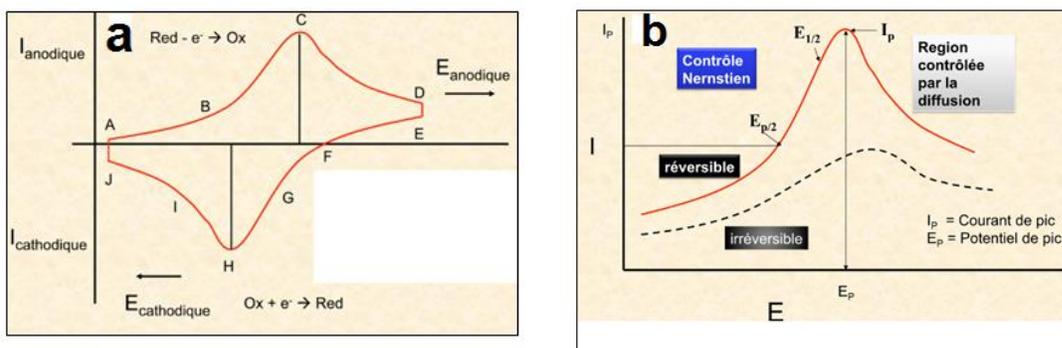


Figure 2.7 : a) Présentation des différentes phases intervenant au cours d'une réaction redox par voltammétrie cyclique. b) illustration des différents types de systèmes redox et des potentiels qui interviennent en voltammétrie cyclique ¹⁰⁹

Il existe 2 principaux types de systèmes redox : le système réversible (pic anodique représenté par la courbe rouge en traits pleins, figure 2.7b) et le système irréversible (pic anodique représenté par courbe en pointillés noirs, figure 2.7b). Le système réversible ou rapide est un processus dans lequel la réaction qui lieu sur l'électrode est régie par la diffusion. De surcroit, le courant de pic dépend de la vitesse de balayage. C'est le cas du système décrit sur la figure 2.7.a. En ce qui concerne le système irréversible ou lent, le transfert de charge assure le déroulement de la réaction. Il existe également un autre type de système qui est gouverné à la fois par la diffusion et la cinétique de transfert de charge: il s'agit du système quasi- réversible.

Au cours de cette thèse, nous avons effectué la caractérisation des films minces de Pt déposés sur substrat de Ti. La figure 2.8 présente une réponse de voltammétrie cyclique du Pt préférentiellement orienté (100) en milieu acide sulfurique. La fenêtre de balayage est comprise entre -0,24 V et 0,54 V vs SCE. On peut observer les différents pics d'adsorption/désorption de l'hydrogène⁵⁵ sur Pt à -0,15 V(110) ; + 0,0 V (*steps* ou marches 100);+ 0,09 V vs SCE (terrasses 100).

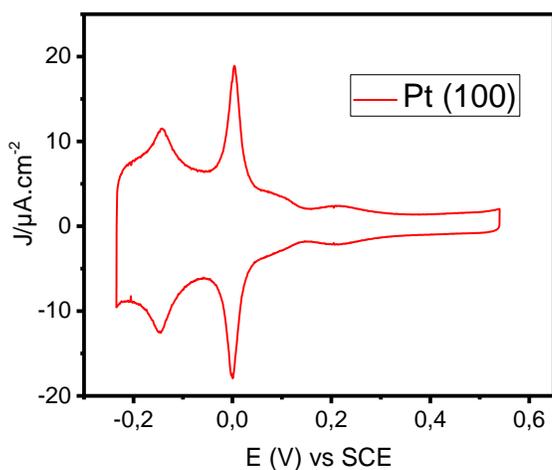


Figure 2.8 : Voltammétrie cyclique sur film mince de Pt. 0,5 M H₂SO₄, $\nu = 10$ mV /s

La vitesse de balayage joue un rôle important dans la voltammétrie cyclique. En effet lorsque celle-ci augmente, la densité de courant des pics d'oxydation et de réduction augmente aussi. Cependant on assiste à une déformation de ces derniers, car le courant capacitif lié à la double couche augmente également. Il est donc préférable de travailler à des vitesses de balayages inférieures ou égales à 10 mV/s afin de minimiser l'effet du courant capacitif¹¹⁰ et ainsi de pouvoir avoir plus d'informations sur les phénomènes faradiques à l'interface de l'électrode et de la solution.

2.3.2 Chronoampérométrie

C'est une technique qui consiste à appliquer un potentiel fixe (exemple du potentiel de dépôt) et à observer la variation du courant en fonction du temps.

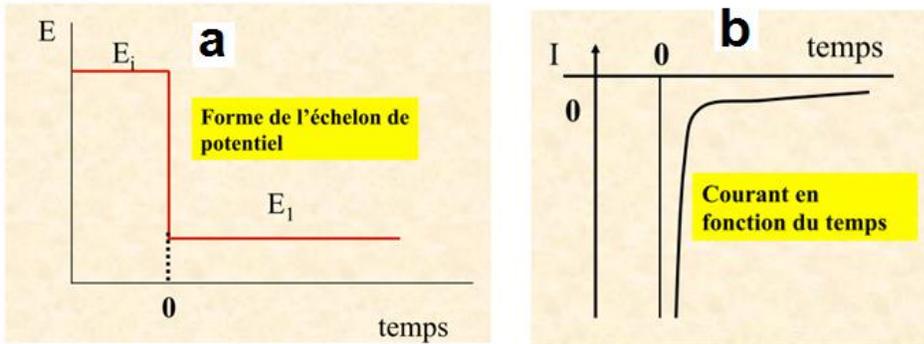


Figure 2.9 : Principe de la chronoampérométrie a) impulsion de potentiel. b) courbe de chronoampérométrie illustrant la variation du courant en fonction du potentiel¹⁰⁹

Le potentiel initial E_i correspond au potentiel d'équilibre de la solution. Lorsqu'on applique une valeur plus négative qu' E_i pour E_1 (figure 2.9a), on assiste à une réduction des ions métalliques en solution accompagnée par la variation du courant cathodique en fonction du temps (figure 2.9b). La valeur densité de courant de diffusion a été établie par l'équation de Cottrell¹¹¹ :

$$I(t) = i_d(t) = i_{CA} = n F A D_o^{1/2} C_o / \pi^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (2.7)$$

n : nombre d'électrons échangés

F : Constante de Faraday (96485 C. mol⁻¹)

D_o : Coefficient de diffusion (mol.cm⁻³)

C_o : Concentration initiale de l'espèce en solution (mol/L)

A : Surface de l'électrode (cm²)

i_d : Densité de courant de diffusion (mA/cm²)

t : temps (s)

Cette équation est applicable pour un système d'oxydoréduction réversible :



Durant cette thèse, lors de l'électrodéposition du platine et des alliages de Pt-Rh, l'apport des ions métalliques est assuré par une agitation mécanique, permettant de contrôler l'acheminement des espèces à l'interface de l'électrode.

Au cours de cette thèse, les dépôts de Pt ont été déposés par électrodéposition en utilisant la technique de chronoampérométrie (électrodéposition à potentiel contrôlé et électrodéposition pulsée). L'électrolyte utilisé était constitué de 10 mM HCl. le bain de dépôt contenait une solution de platine $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 et 5mM pour obtenir le Pt préférentiellement orienté 100 et le Pt polycristallin, respectivement). Le potentiel de dépôt variait entre -0,15 V (Pt poly) et -0,28 V vs SCE (Pt préférentiellement orienté 100). Le temps de dépôt total était estimé à 1 h. Les avantages de cette technique sont : le contrôle de l'épaisseur du dépôt; l'obtention de large surfaces électroactives. De plus, on a une meilleure cristallinité sur les dépôts obtenus par la méthode de déposition pulsée.

Pour le cas des dépôts bimétalliques de Pt-Rh, la co-électrodéposition des deux métaux était conduite comme suit : la solution de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 1,3 mM a été ajoutée à la solution de Pt après 30 minutes de dépôt, pour finalement obtenir un ratio de 17: 1 de Pt et de Rh respectivement. Les potentiels de dépôts étaient de $E_d = -0,35$ V vs SCE pour Pt-Rh (100) et $E_d = -0,15$ V vs SCE pour Pt-Rh (poly).

Dans cette étape, nous avons utilisé la technique de chronoampérométrie afin d'étudier la stabilité des catalyseurs de Pt, Pt-Rh et Pt-Ir en milieu NH_3 0,1 M + NaOH 1M. Après avoir effectué une série de voltammétries cycliques, une gamme de potentiels dans la région d'oxydation du NH_3 sont appliqués ($E_{\text{appl}} = -0,45$ V, -0,40 V; -0,35 V; -0,30 V vs Hg/ HgO). Le temps fixé est de 10 minutes. Ensuite, on étudie l'évolution de la densité de courant en fonction du temps. Cette technique est aussi employée pour nettoyer la surface de l'électrode à l'issue d'une série de CVs dans une région susceptible de promouvoir la formation d'espèces qui empoisonnent l'électrode⁶³ comme les oxydes d'azotes et le N_{ads} ($E > -0,30$ V vs Hg/HgO) . On parle aussi de processus de désempoisonnement⁴⁴. Cette technique consiste à appliquer des valeurs de potentiel très négatives (E appliquée = -0,9 V vs Hg/HgO) pendant un certain temps ($t \sim 3$ s) alterné avec une

série de balayage cyclique. Ceci va permettre désorption des espèces empoisonnées à la surface de l'électrode. La surface électroactive du catalyseur calculée après désempoisonnement est semblable à celle de départ⁴⁴. Dans le prochain paragraphe, nous allons expliciter les différentes étapes suivies pour la détermination de la surface électroactive des dépôts élaborés tout au long de cette thèse.

2.3.3 Détermination de la surface électroactives des dépôts

Le calcul de la surface électroactive est nécessaire pour l'étude de la performance électrocatalytique des différents dépôts à base de Pt. En effet, en pratique, la surface géométrique utilisée est de 1 cm², le reste du substrat de titane étant enrobé de téflon (figure 2.10a). Cependant, au cours de l'électrodéposition des films minces de Pt, il y a un nombre d'atomes de platine qui est déposé à la surface de celui-ci et qui entraîne la modification de sa rugosité. Le platine possède une forte¹¹² affinité avec l'hydrogène, comparé aux autres métaux appartenant au groupe du Pt (Ir, Rh). En milieu aqueux, l'hydrogène peut se fixer à la surface du Pt par des réactions d'adsorption¹¹³.



Figure 2.10 : a) Représentation de la surface géométrique du dépôt de Pt sur plaque de Ti. b) Répartition des différentes régions d'adsorption/désorption de l'hydrogène et de formation d'oxydes sur Pt polycristallin en milieu acide. 0,5 M H₂SO₄, $\nu = 50$ mV/s

La figure 2.10b représente une réponse de voltammétrie cyclique sur du platine polycristallin en milieu acide. On peut distinguer 4 différentes régions que correspondant aux phénomènes électrochimiques ayant lieu à la surface. En allant des potentiels plus négatifs vers les plus positifs, on peut citer

- la zone de réduction ou d'évolution de l'hydrogène (généralement $\leq -0,15$ V vs SCE)
- la zone d'adsorption/désorption de l'hydrogène (-0,15 V à 0,15 V vs SCE)
- La région de la double couche (0,15 à 0,55 V vs SCE)
- la région de formation d'oxyde $> 0,55$ V vs SCE)

Dans la littérature¹¹⁴, il a été montré que la détermination de la quantité d'hydrogène qui s'adsorbe à la surface du Pt par intégration de la charge correspondant à ses pics d'adsorption, permet la détermination de la surface électroactive. Ceci permet de ne pas tenir compte de la charge de la double-couche et d'avoir la surface active réelle des atomes de Pt de surface qui participeront à l'électrooxydation de NH_3 .

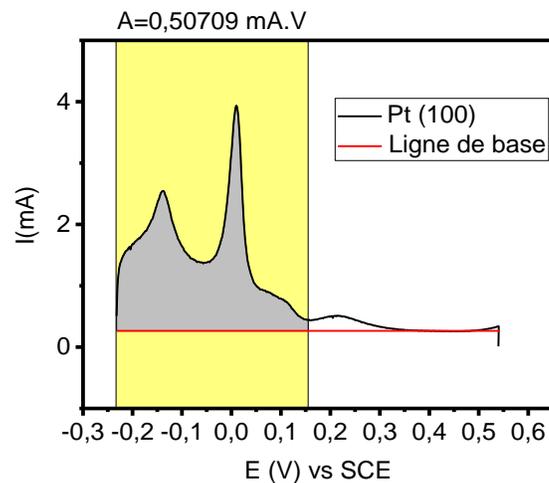


Figure 2.11 : Intégration de la zone d'adsorption/désorption de l'hydrogène sur film de Pt (100). 0,5 M H_2SO_4 . $v = 50$ mV/s.

Le calcul de la surface électroactive s'effectue selon la formule suivante :

$$\mathbf{QH} = \frac{1}{v} \int_{V_i}^{V_f} i dV - Q_{dl} \quad (2.9)$$

Q_{dl} : charge de la double couche (en C)

V_i : potentiel initial de la zone d'intégration ($V_i = - 0,23V$ vs SCE)

V_f : Potentiel final de la zone d'intégration ($V_f = + 0,15V$ vs SCE)

i : intensité aux bornes de V_i et V_f (mA)

La surface électroactive peut alors s'exprimer comme suit :

$$S = \frac{A}{v \cdot Q_m} \quad (2.10)$$

A : correspond à l'intégration de la surface correspondant à la zone d'adsorption /désorption de l'hydrogène. ($\mu A.V$)

V : Vitesse de balayage ($V.s^{-1}$)

Q_m : Surface représentant la charge d'adsorption d'une adsorption d'une monocouche d'hydrogène par $1cm^2$.

Pt préférentiellement orienté (100), $Q_m = 230 \mu C.cm^{-2}$; Pt (polycristallin) $Q_m = 210 \mu C.cm^{-2}$

Pour ce cas, l'aire d'intégration vaut : $A = 0,50709 mA.V$ (pour $1 cm^2$ géométrique). La surface électroactive du film de Pt (100) présenté sur la figure 2.11.est donc : $S = 44,09 cm^2$. Dans le prochain paragraphe, nous présenterons les proportions de divers sels métalliques et autres composants chimiques utilisés lors des différentes expériences effectuées durant cette thèse.

2.3.4 Récapitulatif des produits utilisés

Au cours de cette thèse, les dépôts ont été élaborés à partir de sels métalliques dissous dans un excès d'électrolyte de support. En effet, en utilisant les différentes techniques d'électrodéposition, 3 types de catalyseurs ont été synthétisés. Ce sont les films de Pt-Ir_{PD} et Pt-Rh_x obtenus par électrodéposition pulsée ensuite les films de Pt-Rh obtenus par co-électrodéposition. Le tableau 2.1 représente un récapitulatif des différentes proportions de produits utilisés pour la déposition et la caractérisation de ces différents échantillons.

Tableau 2.1 : Récapitulatif des proportions de réactifs utilisées pour la synthèse des différents dépôts.

Nom des réactifs	Concentration	Électrolyte de support	Concentration	Différents dépôts élaborés	Techniques utilisées
Hexachloroplatinate de Sodium $\text{Na}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9 % métal)	0,5 mM Pt (100)	HCl	10 mM	Pt (100) Pt (poly)	Électrodéposition à potentiel contrôlé
	5 mM Pt polycristallin				
Chlorure d'iridium $\text{IrCl}_3, \text{H}_2\text{O}$ (99,9 % métal)	0,5 mM	H_2SO_4	0,5 M	Pt-Ir (100) Pt-Ir (poly)	Électrodéposition pulsée
Chlorure de Rhodium $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (38 % métal)	0,5 mM	HClO_4	0,1 M	Pt-Rh (100) Pt-Rh (poly)	Électrodéposition pulsée
	0,03 mM			Pt-Rh (100) Pt-Rh (poly)	Co-électrodéposition
Sulfate d'ammonium $\text{NH}_4 (\text{SO}_4)_2$	0,1 M	NaOH	1M		

Après avoir électrodéposés les différents catalyseurs à base de Pt, il s'en est suivi les différentes caractérisations électrochimiques décrites précédemment. Dans la suite, nous allons présenter les différentes techniques physico-chimiques utilisées au cours de cette thèse.

2.4 Méthodes de caractérisation physico-chimiques

2.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images haute résolution de la surface d'un échantillon conducteur (ou rendu conducteur par dépôt de cuivre ou d'or). Ces dernières peuvent avoir un grossissement variant entre 10 à 500,000 fois. Ce type d'analyse permet d'explorer à la fois la morphologie et la topographie des différents dépôts. En effet, en appliquant un bombardement d'électrons (électrons primaires) à la surface de l'échantillon, il se produit deux différents types d'électrons : secondaires et rétrodiffusés. Un appareil MEB conventionnel fonctionne avec une tension d'accélération variant entre 5 et 30 kV. Le diamètre du point focal à la surface de la cible varie entre 1 et 10 nm de diamètre. Les électrons secondaires sont issus de la collision inélastique du faisceau d'électrons primaire avec les électrons des atomes de l'échantillon (figure 2.12a). Ceci va provoquer l'éjection des électrons de sa bande de conduction. Ils proviennent donc d'une région proche de la surface de l'échantillon (≈ 10 nm) et leur énergie est faible (≤ 50 eV). Les électrons secondaires apportent des renseignements sur le relief de l'échantillon (topographie). Ceci favorise une bonne résolution spatiale des images obtenues par MEB.

Les électrons rétrodiffusés quant à eux sont générés par une collision quasi élastique du faisceau d'électrons avec un noyau de l'atome de l'échantillon (figure 2.12 b). Ces derniers sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ainsi, ils proviennent d'une région plus proche de la couche interne de l'échantillon (≈ 200 nm) et vont donc présenter une énergie plus élevée que celles des électrons secondaires. L'image obtenue à partir des électrons rétrodiffusés a une faible résolution spatiale, mais permet d'avoir des informations sur la densité de phase qui constituent l'échantillon (morphologie). En effet, le nombre d'électrons rétrodiffusés émis est influencé par le numéro atomique des différents atomes constituant l'échantillon : plus l'atome est dense (numéro atomique élevé), plus le nombre d'atomes rétrodiffusés générés sera important, contrairement à un atome léger (numéro atomique faible).

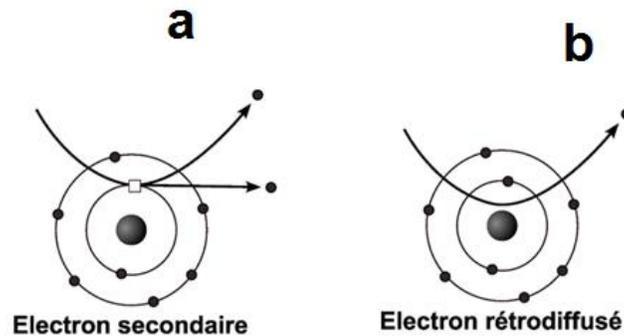


Figure 2.12 : Illustration du principe de génération des différents électrons utilisés en MEB a)des électrons secondaires b) des électrons rétrodiffusés.

Dans le cadre des travaux de cette thèse, les images MEB ont été réalisées à partir des électrons secondaires. L'appareil d'analyse était un JEOL JSM 6300F équipé d'un détecteur à scintillation pour la mesure du signal lié aux dits électrons. La tension d'accélération utilisée variait entre 10 et 15 keV.

2.4.2 Spectroscopie par dispersion d'énergie

La composition chimique des dépôts métalliques était importante pour la détermination des propriétés de divers films bimétalliques qui ont été élaborés au courant de cette thèse. L'EDX (du nom anglais *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) est une des techniques utilisées pour réaliser cet objectif. En effet, en appliquant un bombardement électronique haute énergie à la surface de l'échantillon, il se produit une éjection des électrons excités des atomes. Ceci va créer une vacance qui impliquera qu'un électron d'une couche inférieure de l'atome vienne combler ce vide (figure 2.13). Ce déplacement s'accompagne de l'émission d'énergie sous forme de rayon X dont la longueur d'onde est caractéristique de la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques impliqués. Puisque l'énergie du rayonnement X est fonction de chaque élément constituant l'atome, il devient possible d'obtenir la composition chimique de l'échantillon. La tension d'accélération utilisée au cours de nos travaux était de 20 keV. La distance entre le détecteur et la surface de l'échantillon était fixée à 15 cm. La profondeur d'analyse EDX est de l'ordre du micromètre.

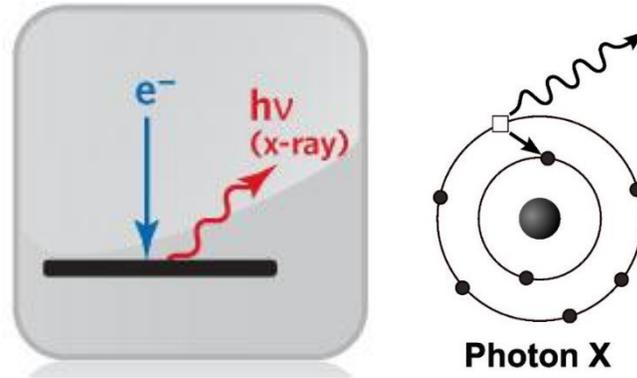


Figure 2.13 : Illustration du principe d'émission de rayons X en EDX

2.4.3 Spectroscopie des photoélectrons X

La spectroscopie des photoélectrons X est une technique d'analyse de surface mise sur pied à l'université d'Uppsala en Suède dans les années 1960 par Kai Siegbahn¹¹⁵. Anciennement connue sous le nom d'ESCA (de l'anglais *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), cette méthode permet la détermination de la composition chimique des éléments situés à la surface de l'échantillon (3 à 10 nm de profondeur).

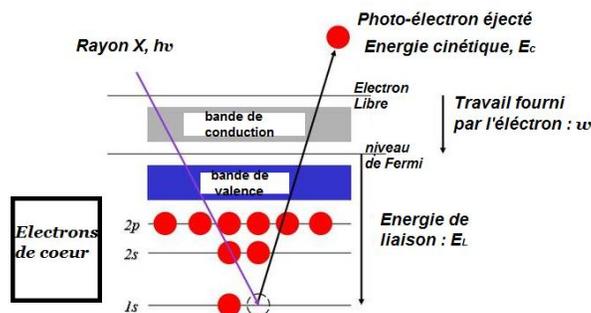


Figure 2.14 : Principe de fonctionnement de l'XPS : éjection des photo-électrons X

La figure 2.14 illustre le principe de fonctionnement de la technique XPS. Tout d'abord l'échantillon est irradié par une source d'énergie $h\nu$ provoquant l'ionisation des atomes de sa surface par effet photoélectrique. Au cours de l'interaction avec l'atome, une partie de l'énergie des photons sert à rompre les liaisons (E_L : énergie de liaison), et l'autre partie est transférée aux électrons de cœur sous forme d'énergie cinétique (E_C). Si leur énergie est suffisante, ces derniers sont extraits de l'échantillon et ils pourront ainsi pénétrer dans le vide. À l'aide de la formule d'Einstein, on peut donc déterminer la valeur de l'énergie de liaison E_B des différents éléments constituant la surface du matériau.

$$h\nu = E_L + E_C + w \quad \leftrightarrow \quad E_L = h\nu - E_C - w \quad (2.11)$$

E_L : Énergie de Liaison (J)

E_C : Énergie cinétique électronique (J)

h : Constante de Planck (J.s), $h = 6,626\,0754 \times 10^{-34}$

ν : Fréquence de radiation (s^{-1})

w : travail d'extraction (J)

Cette énergie de liaison (E_L) des électrons de cœur dépend de la configuration électronique de l'élément mesuré et de son environnement chimique. Sa mesure permet donc d'obtenir les informations sur l'état d'oxydation ou sur d'éventuels effets électroniques dans l'échantillon qui seraient en train d'altérer l'énergie de liaison. Les spectres XPS représentent les pics de différents éléments indexés selon de leurs énergies de liaisons et leur intensité. Le déplacement chimique par rapport aux données connues dans le livret d'identification des éléments indiquerait par exemple la formation d'un alliage ou d'un oxyde.

Au cours de nos travaux, la source de rayonnement utilisée était la source monochromatique d'aluminium ($K\alpha$ 1486 eV) sur un appareil de type VG-Escalab 220i-XL. L'intégration des pics de différents éléments, ainsi que le calcul de la composition chimique à la surface de l'échantillon a été effectuée grâce au logiciel Casa XPS. Il faut noter qu'on a une incertitude variant de 3 à 10 % sur la contribution atomique de chaque élément. Néanmoins la technique XPS demeure plus précise que l'EDX (incertitude ≈ 10 %).

2.4.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse permettant de déterminer la structure cristalline d'un échantillon. Pour les matériaux non cristallins, on parle de la diffusion. La technique DRX ou XRD (de l'anglais "*X-Ray Diffraction*") fait partie des méthodes de diffusion élastique (sans perte d'énergie). En 1915, L. Bragg et son père reçurent le prix Nobel pour leur contribution à la mise en place de l'analyse de la cristalline des matériaux par des rayons X. La production des rayons X se déroule comme suit : des électrons sont arrachés à un filament de tungstène préalablement chauffé électriquement. Ceux-ci sont accélérés sous l'effet d'un champ intense (environ 50 kV) pour bombarder une anode (ou anti-anode) faite de matériaux différents selon l'application visée. C'est le cas de l'anode de cuivre, qui est préférentiellement utilisée pour l'analyse de macromolécule comme les protéines ou bien les poudres, car il permet de séparer les différentes tâches de diffraction. L'anode de molybdène est préférentiellement utilisée pour l'analyse de monocristaux. Lorsque le faisceau monochromatique est dirigé sur l'échantillon, on observe la diffraction des rayons X à différents angles par rapport au faisceau incident (figure 2.15b).

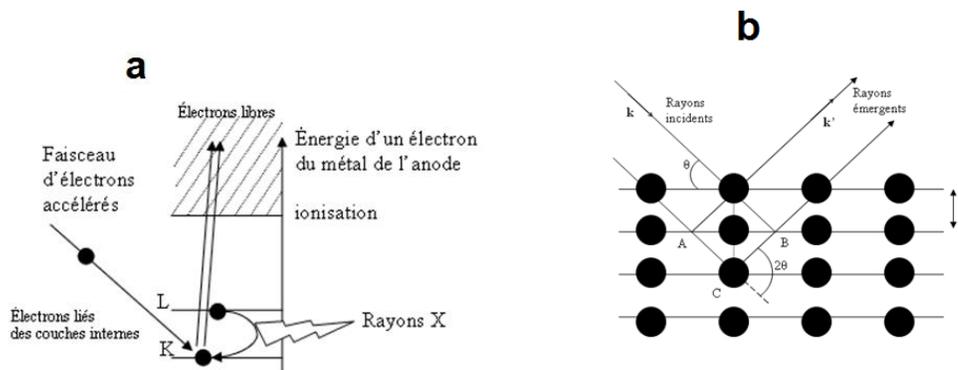


Figure 2.15 : Principe de fonctionnement DRX a) Illustration de la formation des rayons X. b) déplacement des rayons incidents

La loi de Bragg est exprimée par la formule suivante :

$$n \lambda = 2d \sin\theta \quad (2.12)$$

d : distance inter-réticulaire ou distance entre deux plans cristallographiques identiques et parallèles (en m)

θ : angle de Bragg (angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)

n : ordre de réflexion (nombre entier)

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (en m)

Lorsque la longueur de la trajectoire optique à l'intérieur du cristal ($AC = CB = 2d \sin\theta$) est un multiple de la longueur d'onde, on parle d'interférence constructive et on obtient une intensité de diffraction (figure 2.15 b). Les matériaux cristallins produisent des diffractogrammes distincts qui peuvent identifier les phases du matériau^{60,102}. Ainsi on retrouve un ensemble de bases de données sous forme de fiches contenant une multitude d'indexations de pics de diffraction propre à des éléments cristallins donnés : on l'a abrégé en anglais sous JCPDS-ICCD (de l'anglais "*Joint Committee on Powder Diffraction Standards- International Centre for Diffraction Data*"). On a des patrons de diffraction de poudres monophasées à laquelle le diffractogramme obtenu peut être comparé afin de déterminer la structure cristalline d'un échantillon.

La radiation utilisée dans le cadre de cette thèse pour la diffraction des rayons X est l'anode de cuivre Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm). La détection a été effectuée en deux différents modes: en incidence rasante et aussi en mode θ - 2θ (loi de Bragg). L'incidence rasante est utilisée pour les films de très minces épaisseurs⁸⁵ (< 10 nm) comme les dépôts de Pt-Ir. Cela permettra de diminuer le signal du substrat par rapport à celui du film à des fins d'identifications des phases du film. Dans notre cas la valeur de l'angle θ était à 3° de la surface de l'échantillon.

Les diffractogrammes ont été enregistrés dans une région 2θ comprise entre 30° et 100° , avec un balayage de $0,05^\circ$ et un temps d'acquisition de 6 s. L'appareil utilisé était un diffractomètre de type Brucker® D8 Advance munie d'un scintillateur. La déconvolution des diffractogrammes a été effectuée à partir du logiciel OriginPro®. À l'aide du spectre de diffraction de l'échantillon, il est également possible de déterminer le paramètre du réseau de la structure cristalline, la taille des cristallites et le degré de microdéformations présents dans celui-ci. La détermination de la taille des cristallites peut se faire en utilisant l'équation de Williamson -Hall¹¹⁶ :

$$\beta_{hkl} = \frac{\lambda}{\tau \cos\theta_{hkl}} + 4\epsilon \tan\theta_{hkl} \quad (2.13)$$

β_{hkl} : Largeur à mi-hauteur du pic (m)

λ : Longueur d'onde des rayons X (nm)

θ_{hkl} : Angle de diffraction

τ : Taille des cristallites (nm)

ε : valeur de la microdéformation

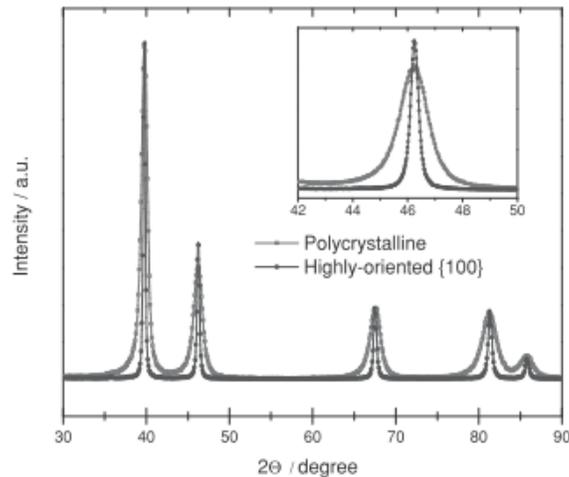


Figure 2.16 : Spectres de diffraction X du Pt préférentiellement orienté 100 (en pointillés) et du Pt polycristallin (en traits pleins)¹⁰¹

Il est aussi été possible déterminer l'orientation préférentielle d'un film métallique en se basant sur l'intensité normalisée des pics. C'est le cas des dépôts de Pt polycristallin et du Pt (100) dont les différents spectres sont présentés sur la figure 2.16. Ponrouch et al¹⁰¹ ont indexé le plan cristallographique (200), $2\theta = 46,24^\circ$. Le Pt polycristallin présente des pics plus larges contrairement à ce qu'on observe sur Pt(100) qui a un pic plus fin. Ceci veut dire que la taille des cristallites augmente sur Pt polycristallin. Par ailleurs il existe aussi d'autres méthodes électrochimiques sont plus simple et précise pour la détermination de l'orientation cristalline d'un film de Pt : identifications des pics d'adsorption de l'hydrogène sur le platine en milieu acide. C'est ce que nous avons eu à utiliser durant cette thèse. Dans le troisième chapitre de cette partie, nous présenterons les résultats obtenus au cours des différents processus de synthèse et de caractérisation des différents catalyseurs à base de Pt pour la détection de NH_3 .

3 RÉSULTATS

3.1 Présentation des catalyseurs de Pt

3.1.1 Synthèse et caractérisations des films minces de Pt

La synthèse des films minces de Pt s'est faite par électrodéposition à potentiel contrôlé¹⁰¹ en utilisant la technique de chronoampérométrie. Le bain de dépôt contient 0,5 mM de $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 mM pour platine polycristallin) dissout dans 10mM HCl. Ensuite, on a appliqué un potentiel de $E_d = -0,28 \text{ V vs SCE}$ et $-0,15 \text{ V vs SCE}$ aux bornes de l'électrode de travail constituée d'une plaque de titane (surface délimitée à $1 \times 1 \text{ cm}^2$) pour effectuer les dépôts de films de platine préférentiellement orienté (100) et de platine polycristallin, respectivement. Le temps de dépôt est fixé à $t_d = 60 \text{ min}$.

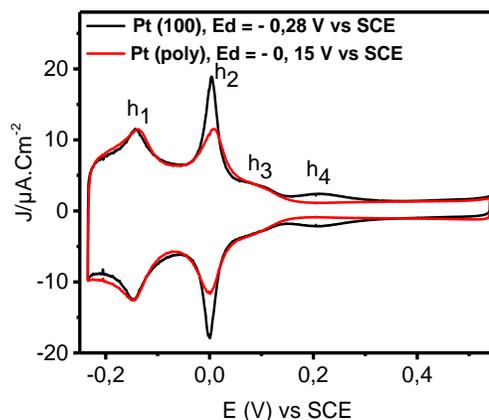


Figure 3.1 : Voltammétrie cyclique des films minces de Pt(100) et Pt polycristallin. 0,5 M H_2SO_4 , $\nu = 10 \text{ mV/s}$.

La figure 3.1 présente des réponses de Pt (100) et de Pt polycristallin en milieu acide. Il existe quatre différentes régions d'adsorption / désorption de l'hydrogène sur Pt. On a h_1 (-0,14 V) et h_2 (0 V) qui correspond aux marches (110) et aux marches (100) respectivement. Lorsqu'on va vers la région des potentiels plus élevés, on a le pic h_3 (0,09 V) qui représente les terrasses (100),

considérées comme les sites les plus favorables pour la déshydrogénation⁵⁵ de NH₃. Enfin, le pic h₄ (≈ 0,2 V) est lié à l'adsorption des sulfates (SO₄²⁻) sur les sites (111).

Le calcul du ratio h₂/ h₁ permet d'évaluer la nature cristallographique du dépôt. Lorsque h₂/ h₁ ≥ 1,8 on a affaire à un Pt préférentiellement orienté (100), tandis que h₂/ h₁ ≥ 0,8 il s'agit d'un Pt polycristallin. Dans la littérature, la déconvolution^{50,55} des différents pics, montre que sur Pt (100), la part des terrasses (100) est de 43 %. La caractérisation des différents films de Pt en milieu H₂SO₄ permet aussi d'accéder au calcul de la surface électroactive de chacun d'eux par intégration de la charge dans la région d'adsorption / désorption de l'hydrogène. L'adsorption d'une monocouche¹¹⁷ d'hydrogène sur Pt (100) correspond à 230 μA.cm⁻². On obtient un facteur de rugosité R_f = 44.

En effectuant des analyses MEB du Pt préférentiellement orienté (100), on constate que sa structure ressemble à des feuillettes constituées d'aiguilles. Pour ce qui est du Pt polycristallin (non présenté), l'épaisseur des cristallites est beaucoup plus large et ils se présentent sous forme d'agglomérats¹⁰¹. Les dépôts de Pt synthétisés et caractérisés vont être testés en milieu alcalin en présence NH₃.

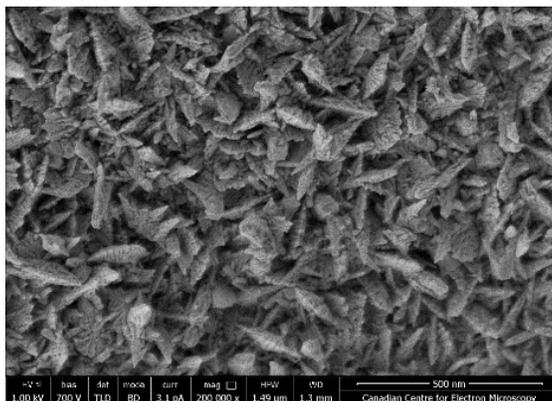


Figure 3.2 : Image MEB du platine préférentiellement orienté (100).

3.1.2 Étude des performances catalytiques de Pt en milieu NH₃

L'électrooxydation de NH₃ en milieu alcalin a été étudiée sur les catalyseurs de Pt (100) et Pt (polycristallin). L'adsorption des molécules de NH₃ est favorable⁹² sur les sites (100) en particulier les terrasses (100). La figure 3a représente les différents voltammogrammes de Pt (100) et Pt polycristallin, le balayage a été effectué dans une fenêtre de potentiel allant de -0,9 V à -0,3 V vs Hg/HgO. Dans cette gamme de potentiel, les CVs sont stables ($\pm 5\%$) au cours de différents balayages dans le temps (figure 3.3 b). On obtient une densité de courant d'environ 550 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à -0,30 V correspondant au pic d'oxydation de NH₃ sur Pt(100). Cette valeur est environ 2,5 fois supérieure à celle du Pt polycristallin ($J_{\text{ox}} \text{NH}_3 \approx 234 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). On observe également un petit pic à -0,64 V ($\approx 20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ce dernier correspond à l'adsorption⁶³ des molécules de NH₃ sur les terrasses (100) du Pt.

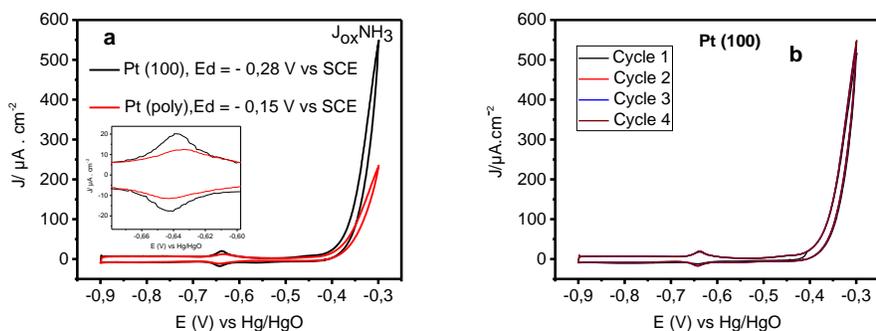


Figure 3.3 : a) Voltammétrie cyclique des films de Pt (100) et Pt polycristallin. b) Série de balayage allant de -0,9 V à -0,3 V sur Pt (100). 1M NaOH + 0,1 M NH₃, $v = 10 \text{ mV} / \text{s}$

En augmentant la fenêtre de potentiel, on va assister à la formation d'espèces empoisonnées telles que N_{ads}⁶³. La formation de la liaison Pt-N_{ads} va empêcher l'adsorption des molécules de NH₃ sur les terrasses (100). Ceci va diminuer son activité catalytique⁴⁴. Il a été montré que l'ajout d'autres métaux appartenant au groupe du Pt que ce soit en tant que alliages⁸⁶ ou autres types de dépôts favoriseraient la résistance à l'empoisonnement du Pt. C'est le cas de l'iridium et du rhodium. La suite de cette thèse sera basée sur la modification des nanostructures de Pt par une monocouche partielle d'iridium.

3.2 Nanostructures de Pt modifiées par une monocouche partielle d'iridium pour l'électrooxydation de NH₃.

3.2.1 Électrodéposition pulsée de l'iridium sur Pt (100)

Dans une solution de 0,5 mM de chlorure d'Iridium (IrCl₃) dissout dans H₂SO₄ 0,5 M, une électrode contenant le dépôt de platine préalablement déposée y est plongée. Il faut noter que l'iridium se dépose préférentiellement dans la région d'adsorption/désorption de l'hydrogène⁸³ (-0,14 V à 0,09 V vs SCE), ainsi le potentiel de dépôt a été fixé à $E_d = -0,05$ V vs SCE. Les deux principaux paramètres de l'électrodéposition pulsée¹¹⁸ sont le temps de marche, $t_{on} = 200$ ms, et le temps de relaxation, $t_{off} = 5$ s. Par conséquent, on aura effectué 1 pulse après un temps équivalent à la somme $t_{on} + t_{off}$, soit 5,2 s : c'est ce qu'on appelle temps d'un cycle. Le processus est répété dépendamment du nombre de pulses désiré. Cinq dépôts de Pt-Ir ont été élaborés, le nombre de pulses était de 5; 15; 50; 200 et 2000. Les images MEB (figure 3.4) des films de Pt-Ir pulsés présentent une morphologie semblable à celle du Pt (100) seul lorsque le nombre de pulses est égal ou inférieur à 15 ($PD \leq 15$). Par ailleurs à partir de 50 pulses, on observe l'apparition d'ilots dispersés de structures globulaires qui augmentent jusqu'au recouvrement total de la surface de Pt (100) lorsqu'on atteint 2000 pulses.

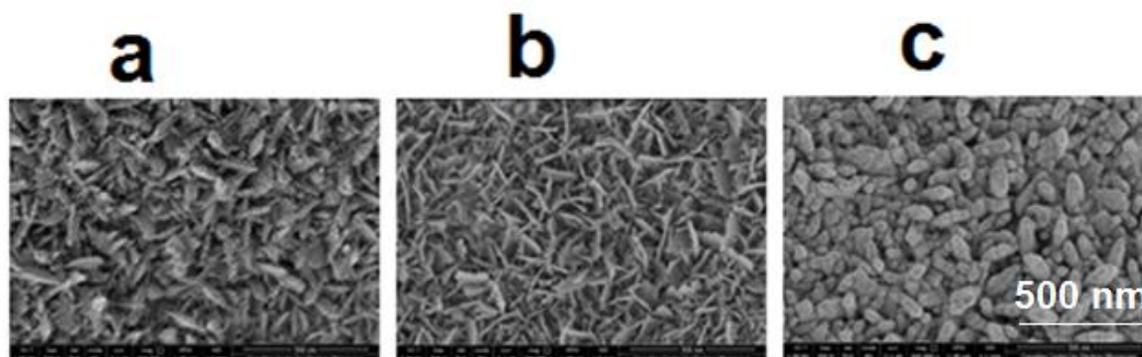


Figure 3.4 : Image MEB des films de Pt-Ir_{PD} électrodéposés (X 200 000). a) Pt(100) seul, b) Pt-Ir, 15 pulses et c) Pt-Ir 2000 pulses.

3.2.2 Caractérisations électrochimiques et physico-chimiques des films de Pt-Ir_{PD}

La figure 3.5 présente la réponse des différents films de Pt-Ir_{PD} en milieu H₂SO₄. La détermination de la surface électroactive a également été effectuée. Le facteur de rugosité obtenu pour les films ayant un nombre de pulses allant de 5 à 200 est $R_f \approx 43 \pm 3$ et $R_f = 99$ pour Pt-Ir₂₀₀₀. Le nombre de pulses va également influencer la densité de courant des pics h_1 à h_4 (figure 3.5a). En effet lorsqu'on augmente le nombre de pulses, la densité de courant h_2 diminue de plus de 90% sur Pt-Ir₂₀₀₀ (figure 3.5c). En outre le pic correspondant aux terrasses (100) est presque inexistant. L'Iridium pulsé se déposerait premièrement sur les sites et terrasses (100) du Pt avant d'étendre sa croissance cristalline aux autres régions. On constate également l'apparition d'un pic à -0,08 V vs SCE sur Pt-Ir₁₅ et Pt-Ir₅₀, ainsi qu'un autre pic H_{upd} à -0,16 V, qui grandit lorsque le nombre de pulses croît de 50 à 2000. Ces deux contributions correspondent à la signature de l'Ir (110)¹¹⁹. Par ailleurs, on va constater une augmentation de la double couche entre 0,15 V et 0,55 V vs SCE dans la partie positive et négative de la courbe. Il s'agit d'une réaction réversible d'oxydation et de réduction d'Ir. On a également essayé d'augmenter le nombre de pulses à 6000 pulses (figure 3.5 b). On constate que les courbes de voltammétrie de Pt-Ir₂₀₀₀ et Pt-Ir₆₀₀₀ pulses sont semblables : la surface de Pt est totalement recouverte par l'Ir à partir de 2000 pulses.

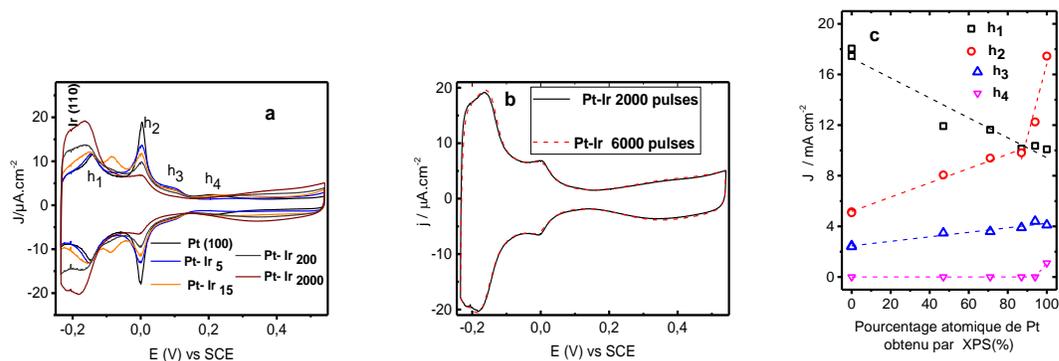


Figure 3.5 : Voltammétrie cyclique en milieu H₂SO₄ 0,5 M des films électrodéposés a) de Pt-Ir_{PD} (PD = 5 à 2000) b) Pt-Ir 2000 pulses (en noir) et Pt-Ir 6000 pulses (en rouge).c) Évaluation de la variation de la hauteur des pics h_1 à h_4 en fonction de la composition atomique de Pt.

Le groupe de Birss et al⁸⁵ a mis sur pied une méthode électrochimique permettant la détermination de la composition atomique de l'iridium et du platine. En effet, en évaluant la hauteur des pics

des marches h_2 (100) et h_1 (110) du Pt pur et de l'Ir pur, il est possible d'en tirer une formule qui va être utilisée pour la détermination de la quantité d'Ir dans les autres dépôts (5 à 200 pulses).

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{0.6 \text{ at. \% Pt} + 3.2 \text{ at. \% Ir}}{100}$$

h_1 :marches (110) sur Pt (Pt-Ir_{PD} respectivement)

h_2 :marches (100) de Pt (Pt-Ir_{PD} respectivement)

Dans cette thèse, nous avons considéré le Pt-Ir₂₀₀₀ comme ayant 100 % en Ir. En appliquant ce principe, il en ressort que la quantité d'iridium augmente avec le nombre de pulses : de 6 à 71 % d'Ir pour 5 à 200 pulses respectivement. En effectuant une comparaison avec la quantité d'Ir de ces mêmes films de Pt-Ir_{PD} obtenue par analyses XPS, il y a une similarité entre les deux résultats (figure 3.6).

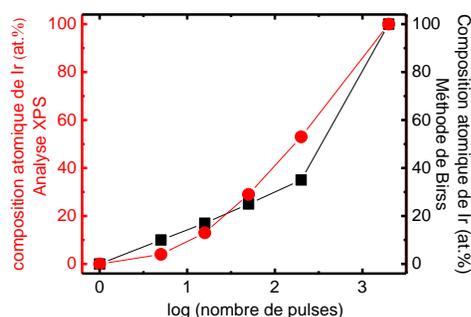


Figure 3.6 : Variation de la composition atomique d'Ir en fonction du nombre de pulses obtenus par analyse XPS (en rouge) et par la méthode de Birss⁸⁵ (en noir).

Les analyses par XRD des dépôts de Pt-Ir pulsés ont été effectuées. En effet, sur Pt-Ir₂₀₀₀, on observe un petit pic de l'Ir (311) qui apparaît à $2\theta = 84,1^\circ$ (fiche JCPD 00 -001-1212). Ce dernier se distingue de celui du Pt(311), $2\theta = 81,5^\circ$ (fiche JCPD 00 -001-1190). Il s'agirait de l'iridium métallique déposé au-dessus du Pt. Il n'y a donc pas formation d'alliage sur les films de Pt-Ir_{PD}. La prochaine étape consiste en l'étude des performances catalytiques des films Pt-Ir pulsés pour la réaction d'électrooxydation de NH_3 .

3.2.3 Évaluation des performances catalytiques des films de Pt-Ir_{PD} en milieu NH_3

Les dépôts de Pt-Ir pulsés ont été testés en milieu NH_3 . Une série de balayage allant de -0,9 V à -0,3 V vs Hg/HgO a été effectuée dans une solution de 1 M NaOH + 0,1 M NH_3 . On peut voir sur

la figure 3.7a, que Pt₉₄Ir₆ (PD = 5) détient la plus grande densité de courant ($\approx 670 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) à -0,30 V, supérieur à celle obtenue sur le film de Pt (100). Par ailleurs, à partir de Pt₇₁Ir₂₉, (PD \geq 50), la densité de courant diminue de manière continue avec l'augmentation du nombre de pulses. Sur Pt-Ir₂₀₀₀, on atteint la valeur d'environ $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Imbeault et al⁹⁴ a montré qu'en présence d'iridium, le potentiel de début d'oxydation de NH₃ en milieu alcalin est décalé vers la région la plus négative. On obtient $E_{\text{onset NH}_3} \approx -500 \text{ mV}$ et -430 mV vs Hg/HgO pour l'Ir et le Pt respectivement. Les valeurs de $E_{\text{onset NH}_3}$ observées sur Pt-Ir₅ et Pt-Ir₂₀₀₀ sont semblables et différents de Pt (100). Par conséquent, l'ajout d'une quantité minimale d'Ir influence les processus d'électrooxydation de NH₃, mais l'ajout d'une quantité supplémentaire d'iridium n'apporte pas de changement supplémentaire. De plus, la formation des oxydes d'iridium en milieu alcalin a lieu à des potentiels plus bas que ceux de Pt. Les ions hydroxydes OH⁻ jouent un rôle dans la formation des intermédiaires réactionnels⁴². C'est ainsi qu'en présence d'une faible quantité d'Ir (PD \leq 15 ou % at.Ir \leq 13), les OH⁻ vont réagir avec les molécules de NH₃ présents sur les sites actifs du Pt pour favoriser la réaction. Par contre, lorsque la quantité d'iridium devient trop importante (PD \geq 50, % at.Ir \geq 30), les sites actifs du Pt seront moins visibles à cause du recouvrement de sa surface. Ceci va donc diminuer l'activité catalytique du Pt au cours de l'électrolyse de NH₃. On a effectué une série de balayage allant de -0,9 V à -0,3 V vs Hg/HgO sur les films de Pt-Ir pulsés. On observe une stabilité des CVs au cours du temps comme le montre la figure 3.7b, avec le dépôt de Pt-Ir₅.

On a également effectué des CVs sur les films de Pt-Ir_{PD} polycristallin préparés dans les mêmes conditions à la seule différence que le potentiel de déposition du Pt a été modifié ($E_d = -0,15 \text{ V}$ vs SCE). On constate que l'activité catalytique sur Pt₉₄Ir₆ (100), PD = 5 est environ 4,5 fois supérieure à celui du Pt-Ir_{PD} (poly), PD = 5. Ceci permet de confirmer à nouveau le fait que la réaction d'électrooxydation de NH₃ est favorisée sur les sites (100) du Pt.

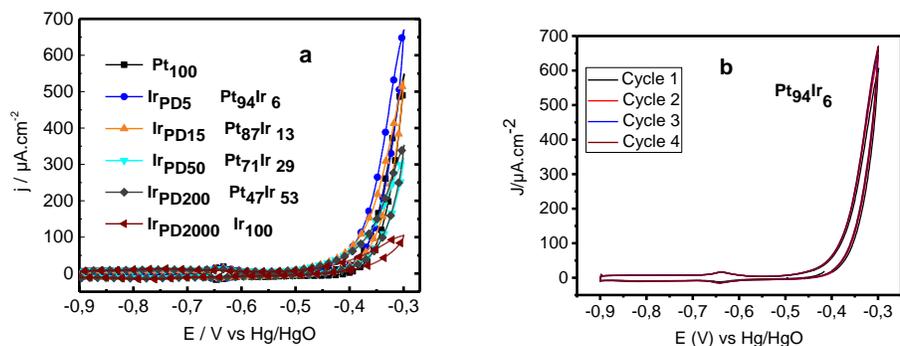


Figure 3.7 : a) Voltammétrie cyclique des films de Pt (100) et Pt-Ir_{PD}. b) Série de balayage allant de -0,9 V à -0,3 V sur Pt₉₄Ir₆ (PD = 5). 1M NaOH + 0,1 M NH₃, $\nu = 10$ mV / s ; cycles 1 à 4

L'étude de la stabilité en milieu NH₃ des différents catalyseurs de Pt-Ir pulsés a été effectuée. La technique utilisée était la chronopotentiométrie. On applique un potentiel à l'électrode pendant un certain temps et on observe la variation de la densité de courant. Les quatre potentiels qui ont été appliqués sont : $E_{\text{appl}} = -0,45$ V ; $-0,40$ V, $-0,35$ V et $-0,30$ V. Le temps de l'électrolyse a été fixé à $t = 600$ s. La figure 3.8 est un graphe illustrant la variation de la densité du courant en fonction du potentiel appliqué. Lorsqu'on est dans la région de bas potentiel ($E_{\text{appl}} = -0,45$ V ; $-0,40$ V), le film de Pt(100) obtient la plus petite densité de courant ($J \geq 10$ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). En présence d'iridium, la densité de courant augmente (10 à 30 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). En effet, comme on l'a expliqué antérieurement dans la région de bas potentiel, l'oxydation de NH₃ est défavorisée sur Pt(100) comparé à Pt-Ir_{PD}. Par ailleurs, lorsqu'on applique des potentiels élevés ($E_{\text{appl}} = -0,35$ V et $-0,30$ V), on observe une augmentation de la densité du courant : on atteint environ 130 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur Pt(100) à $-0,30$ V. Cependant Pt₉₄Ir₆ maintient la plus grande densité de courant (≈ 170 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ce signal est maintenu constant jusqu'à $I_r = 13$ (PD = 15). Pour $I_r \leq 30$ (50 pulses), on assiste à une chute de la densité du courant avec l'augmentation du nombre de pulses (j Pt-Ir₂₀₀₀ ≈ 26 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Sur la figure insérée dans le graphe (figure 3.8), on peut observer une stabilité des courbes de chronoampérométrie au cours du temps aux différents potentiels appliqués sur le film de Pt₉₄Ir₆.

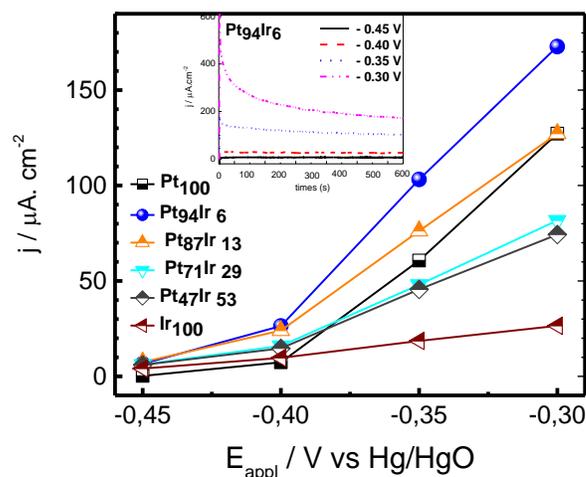


Figure 3.8 : Variation de la densité du courant en fonction du potentiel appliquée sur les films de Pt(100) et Pt-Ir_{PD} (E_{appl} = -0,45 V; -0,40 V; -0,35 V; -0,30 V) à t = 600 s. 1M NaOH + 0,1 M NH₃.

Lorsque le NH₃ est oxydé, la formation d'espèces intermédiaires n'est pas à négliger.^{44,63} Ainsi, l'espèce N_{ads} considéré comme le poison va se former à la surface du Pt (100). En présence d'Ir, il va se produire un mécanisme bifonctionnel. En effet, l'hydroxyde d'iridium (Ir(OH)₃) se formant bien avant celui du Pt en milieu alcalin, va créer une liaison avec le poison N_{ads}. Et c'est ainsi que le NO_x va se dégager de la solution, ce qui va donc empêcher l'empoisonnement des sites actifs (100) du Pt. Cependant si la quantité d'iridium est importante, l'adsorption des molécules de NH₃ ne pourra pas être aisée, vu que les sites actifs du Pt seront recouverts par l'iridium. C'est pourquoi on a une augmentation de la résistance à l'empoisonnement pour Ir ≤ 13 (PD ≤ 15), tandis que celle-ci va diminuer au-delà de cette valeur (Ir ≥ 30 ou PD ≥ 50).

On peut conclure qu'on a une meilleure amélioration de la stabilité et de l'activité catalytique du Pt sur les films de Pt₉₄Ir₆ (PD = 5) orientés (100) obtenue par électrodéposition pulsée de l'iridium sur Pt (100). Ce résultat est semblable à celui trouvé par Imbeault et al⁹⁴ avec sur l'alliage de Pt₈₉Ir₁₁ synthétisé par CBPLD (de l'anglais "*Crossed Beam Laser Pulsed Deposition*"). Le rhodium a également été utilisé pour la synthèse des catalyseurs pour la détection de l'ammoniaque en milieu alcalin. Dans la suite de cette thèse, nous allons présenter les résultats obtenus au cours des travaux menés sur les dépôts de Pt-Rh obtenus par la technique d'électrodéposition pulsée.

3.3 Surfaces nanostructurées de Pt modifiées avec des entités de Rh : impact sur l'électrooxydation de NH_3

Les films minces de Pt ont été élaborés en suivant le même protocole que celui explicité précédemment. Par conséquent, nous développerons juste le volet concernant l'électrodéposition du Rh sur Pt.

3.3.1 Électrodéposition du Rh sur Pt

Tout comme dans le cas du Pt-Ir_{PD}, le rhodium a été déposé à la surface du Pt par la méthode d'électrodéposition pulsée. Dans une solution contenant 0,5 mM de chlorure de rhodium $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dissout dans 0,1 M d'acide perchlorique HClO_4 . Ensuite, l'électrode recouverte du film de Pt y est plongée. Le potentiel de déposition du Rh a été fixé à $E_d = -0,28 \text{ V vs SCE}$. En effet, dans la littérature il a été montré que le Pt et le Rh ont presque la même valeur de potentiel standard. Nous avons conservé les mêmes paramètres qu'avec l'iridium, $t_{\text{on}} = 200 \text{ ms}$ et $t_{\text{off}} = 5 \text{ s}$. Par ailleurs le nombre de pulses a été modifié, nous avons effectué des dépôts de 1, 2, 15, 30, 60 et 200 pulses. Ceci est dû au fait que nous avons constaté que le dépôt de Rh se dépose plus rapidement que l'iridium à ce potentiel de dépôt choisi. La suite des travaux concernait la caractérisation électrochimique et physico-chimique des films de Pt-Rh_x, ce que nous allons développer dans le prochain paragraphe.

3.3.2 Caractérisations électrochimiques et physico-chimiques des dépôts de Pt-Rh_x

Les films de Pt-Rh_x ont été caractérisés en milieu acide dans une solution d'acide sulfurique concentrée H_2SO_4 0,5 M. La figure 3.9 présente les différentes courbes de voltammétrie cyclique obtenues sur les films de Pt (100) et Pt-Rh_x en effectuant un balayage allant de -0,23 V à 0,54 V vs SCE. On peut identifier sur la CV en noire correspondant au Pt(100), les différents pics d'adsorption de l'hydrogène sur Pt que sont de h_1 (-0,14 V), h_2 (0,0 V), h_3 (0,09 V) et h_4 (0,22 V) déjà détaillés précédemment. Nous pouvons constater que pour $x \leq 2$, on assiste à une chute drastique du pic h_2 correspondant aux marches (100), on passe de 19 à 12 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (sans tenir compte de la ligne de base). Par ailleurs, le pic h_3 correspondant aux terrasses (100), qui sont les sites favorables pour l'adsorption de NH_3 demeure constant. On peut conclure que la nucléation du Rh s'effectue premièrement sur les marches (100) du Pt pour $x \leq 2$. Pour $E \geq 0,25 \text{ V}$, on a une augmentation de la densité de courant en anodique et l'apparition d'un pic de

réduction à 0,3 V qui va augmenter avec le nombre de pulses. Il s'agit de la signature de l'oxyde de rhodium¹²⁰ qui se forme dès qu'on applique 1 pulse de Rh. Lorsqu'on va dans la région de bas potentiel, on constate que le pic h_1 est constant en anodique pour $x \leq 2$, mais il n'est plus réversible. On observe aussi l'apparition d'un nouveau pic situé autour de -0,11 V qui augmente avec le nombre de pulses jusqu'à $x = 15$. Ce dernier correspondrait à la formation d'une monocouche¹²¹ de Rh sur Pt (croissance 2D), ce que nous développer plus loin. Pour $x = 15$ pulses, on assiste non seulement la diminution des marches (100) du Pt, mais aussi celle des terrasses (100). De surcroît, on a l'apparition d'un faible pic à -0,17 V qui va croître de manière importante à partir de $x < 15$ (on atteint $20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $x = 200$ pulses). Ce dernier correspond à l'adsorption des H_{UPD} sur du Rh polycristallin¹²⁰. Il faut aussi ajouter qu'à partir de $x > 15$, les terrasses (100) sont presque inexistantes à 200 pulses, la surface du Pt est recouverte par du Rh. En effet on a une formation d'îlots de Rh qui occupent les sites de Pt encore disponibles (croissance 3D). L'étude de la déconvolution^{54,122} des pics H_{UPD} sur différents films de Rh_x/Pt et Pt (100) nous a permis d'évaluer la quantité de Rh recouvrant la surface du Pt suivant ces deux modes de croissances. La figure 3.10 représente la variation du pourcentage en surface de Pt non occupée par les adatoms de Rh en fonction du nombre de pulses de Rh et parallèlement le pourcentage en surface de Rh recouverte par du Rh en fonction du nombre de pulses. En effet à $x \leq 15$, 20 % de la surface de Pt est recouverte par le Rh. On atteint 65 % de recouvrement de celle-ci à $x = 200$. On a une certaine équilibre établie à partir de $x = 15$ pulses : présence de la monocouche de Rh ($E = -0,11 \text{ V}$) et début de formation d'îlots de Rh sur Pt ($E = -0,17 \text{ V}$).

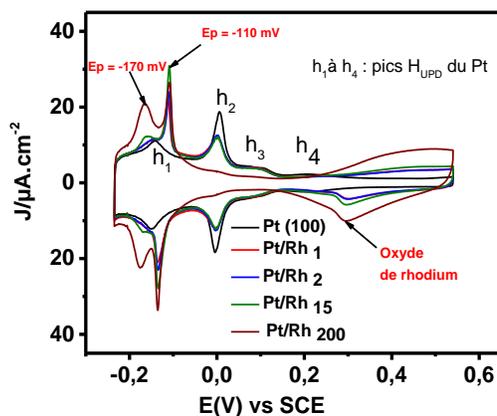


Figure 3.9 : Voltammétrie cyclique en milieu H_2SO_4 0,5 M des films électrodéposés de Pt-Rh_x ($x = 1, 2, 15$ et 200). $v = 10 \text{ mV/s}$

En effet, il a été montré que l'énergie de surface¹²³ du Rh ($2,53 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$) est supérieure à celui du Pt ($2,49 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$) et que son paramètre de maille est 5% plus petit que celui du Pt. Pour des faibles valeurs de pulses ($x \leq 15$), la nature cristalline du substrat va influencer sur le mode de croissance du matériau déposé c'est-à-dire le Rh : on a une croissance pseudomorphique¹²⁵ du Rh sur le Pt, la monocouche est donc constitué du Rh préférentiellement orienté (100). Cependant lorsqu'on augmente le nombre de pulses ($x \leq 15$), il y a formation de défauts cristallins qui va influencer sur la nucléation des adatoms de Rh. On a une structure polycristalline^{124,125} (croissance 3D) correspondant à : la déposition d'îlots de Rh sur la surface de sites de Pt libres (non recouverte par la monocouche) qui va se corrélér à la déposition de Rh sur Rh sous forme de couches polycristallines au fur et à mesure que le nombre de pulses augmente (pic à $-0,17 \text{ V}$ sur figure 3.9). Les analyses MET (microscopie électronique par transmission) effectuées sur les films de Pt-Rh₃₀ et Pt-Rh₂₀₀ confirment également cette hypothèse (article 2). En effet, on va observer la présence d'un nuage de Rh (épaisseur $< 5 \text{ nm}$) recouvrant le Pt tout entier à $x = 30$. Ce dernier va s'intensifier lorsqu'on augmente le nombre de pulses, $x = 200$ recouvrant le Pt de la même manière que précédemment.

Par ailleurs, une superposition de monocouches a été observée avec le palladium¹²⁶. Celui-ci présente une énergie de surface nettement inférieure à celui du Pt, ce qui fait que les atomes de Pt, vont préférer se déposer au-dessus de la monocouche de Pd préalablement formée, que d'occuper les autres sites de la surface du Pt.

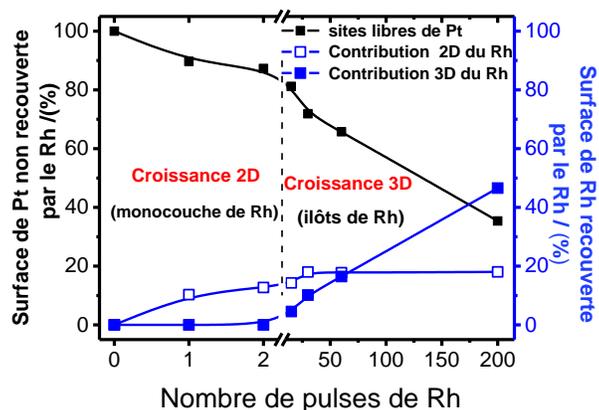


Figure 3.10 : Proportions de Rh métalliques électrodéposés sur le Pt (100) et sur le Rh en suivant les deux modes de croissances 2D (monocouche de Rh (100)) et 3D (structure polycristalline).

La figure 3.11 présente les images MEB des échantillons de Pt-Rh_x. En effet, on observe que pour $x \leq 15$, la morphologie est semblable à celle obtenue sur Pt(100). On a structure en forme de feuillets constitués d'aiguilles¹⁰¹. Cependant à partir de $x > 15$ ($x \geq 30$), on commence à voir l'apparition de structures globulaires uniformes, d'épaisseur plus grande que celles observées avec l'iridium pulsé, recouvrant progressivement la surface du Pt lorsqu'on augmente le nombre de pulses. Ceci vient confirmer la croissance polycristalline des adatoms de Rh sur le Pt comme mentionné plus haut.

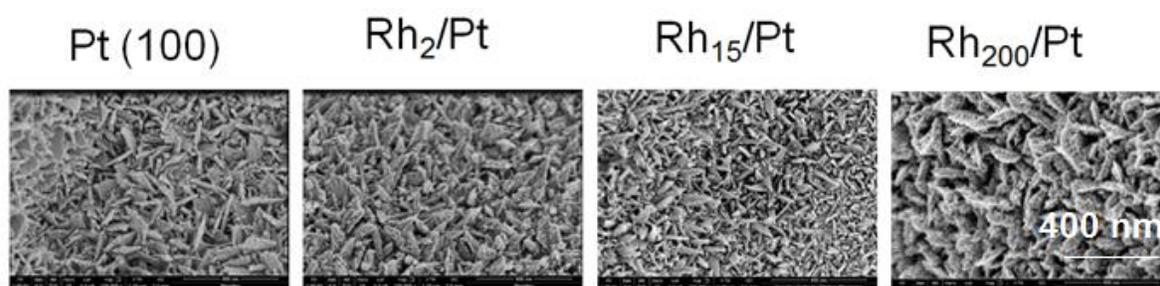


Figure 3.11 : Image MEB des films de Pt-Rh_x (X 250 000)

Les analyses XRD nous montrent qu'il n'y a pas de déplacement du pic de Pt lorsqu'on augmente le nombre de pulses, comparativement aux résultats obtenus par le groupe de Fontes et al¹²⁷ avec les nanoparticules de Pt-Rh. On peut donc conclure que le Rh métallique se dépose à la surface du Pt au cours du processus d'électrodéposition pulsée : on n'a pas de formation d'alliage Pt-Rh. En comparant les compositions atomiques de Rh métallique obtenues sur différents films par méthode électrochimique (déconvolution) et par analyses XPS, on a une similarité : la composition atomique augmente avec le nombre de pulses. En effet, par déconvolution, on obtient les valeurs de 28 et 65% de Rh pour $x = 30$ et 200 respectivement. En XPS, les compositions sont de 36 et 85 % pour les deux films respectifs. L'écart entre les valeurs est lié à la notion de libre parcours moyen utilisé pour la détection des échantillons en XPS. Lorsque l'épaisseur du dépôt est supérieure au libre parcours moyen¹²⁸ de l'élément chimique à analyser ($\lambda_{Rh} \sim 1,8$ nm), l'appareil va surestimer la valeur de la composition atomique de celui-ci. C'est le phénomène ce qui se produit lorsque le nombre de pulses de Rh électrodéposé sur Pt augmente ($x \leq 15$). L'étude de l'influence du nombre de pulses de Rh sur l'activité catalytique du Pt en milieu NH₃ fera l'objet de la prochaine section.

3.3.3 Étude des performances électrocatalytiques des films de Pt-Rh_x en milieu NH₃

Les figures 3.12a et 3.12 b présentent une série de balayage effectuée sur film de Pt (100) et Pt-Rh (x = 1) respectivement en milieu NH₃. La fenêtre électrochimique varie de -0,9 V à -0,3 V vs Hg/ HgO afin d'éviter d'empoisonner la surface de l'électrode. On peut observer une stabilité de $\pm 5\%$ de chacune des courbes dans les deux cas. La densité de courant sur Pt (100) est d'environ $540 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (cycle 5) à $E = -0,30 \text{ V}$. Cette valeur est presque semblable au signal obtenu sur Pt-Rh 1 pulse ($\sim 550 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

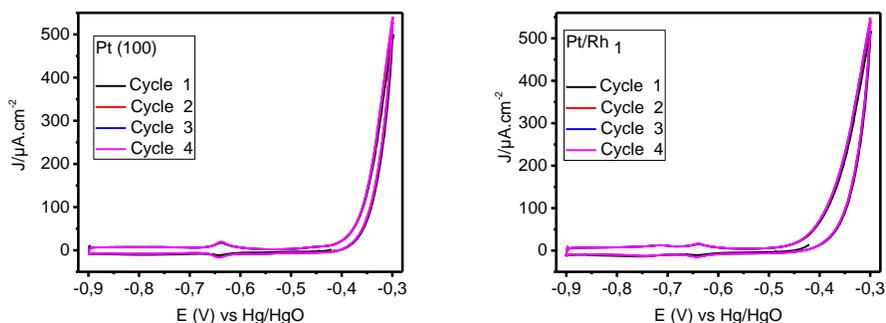


Figure 3.12: Série de balayage allant de -0,9 V à -0,3 V vs Hg/HgO des films de a) Pt (100). b) Pt-Rh (x = 1). NaOH 1M + NH₃ 0,1 M. $v = 10 \text{ mV /s}$. Cycles 1 à 4

La figure 3.13a représente les courbes de voltammétrie cyclique des films de Pt(100) et Pt-Rh_x en milieu NH₃. On observe que les dépôts de Pt-Rh₁ et Pt(100) présentent les plus grandes densités de courant (550 et $550 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivement). En effet, en milieu alcalin la formation des hydroxydes de Rh a lieu à des potentiels plus négatifs que ceux de Pt. C'est ainsi que les hydroxydes formés en présence d'une faible quantité de rhodium vont favoriser la formation des intermédiaires réactionnels pour la décomposition de NH₃ en azote moléculaire. C'est ce qu'on obtient avec Pt-Rh₁. Par ailleurs, on constate une diminution progressive du signal pour $x = 2$ et $x = 15$ ($\sim 445 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). La figure 3.13 b est un graphe qui illustre la variation de densité de courant du pic d'oxydation de NH₃ mesuré à $E = -0,30 \text{ V}$ en fonction du nombre de pulses de Rh. En effet, l'augmentation de la densité du courant pour de faibles nombre de pulses ($x \leq 15$), est liée à la disponibilité des terrasses (100) favorisant la déshydrogénation de NH₃. Plus on augmente le nombre de pulses, on aura le Rh polycristallin déposé sur la surface Pt qui va intervenir dans

la réaction d'électrooxydation de NH_3 . Or, il a été démontré que ce dernier présente une faible activité catalytique⁸⁶ pour la formation du N_2 . C'est ainsi que pour $x = 200$, la densité de courant à $E = -0,30 \text{ V}$ a considérablement diminué ($\sim 96 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). En plus, l'analyse des droites de Tafel sur les films de Pt (100) et Pt-Rh $x = 2$ et $x = 30$ effectuées en milieu alcalin, nous confirment ce résultat (article 2). Pour de faibles pulses, le mécanisme est favorable pour la déshydrogénation de NH_3 ; on assiste à la formation de $\text{NH}_{2\text{ads}}$. Par ailleurs pour des pulses élevés ($x = 30$), on a une étape limitante avec formation des espèces précurseurs de N_{ads} , qui constitue un poison⁶³ pour la réaction d'électrooxydation de NH_3 .

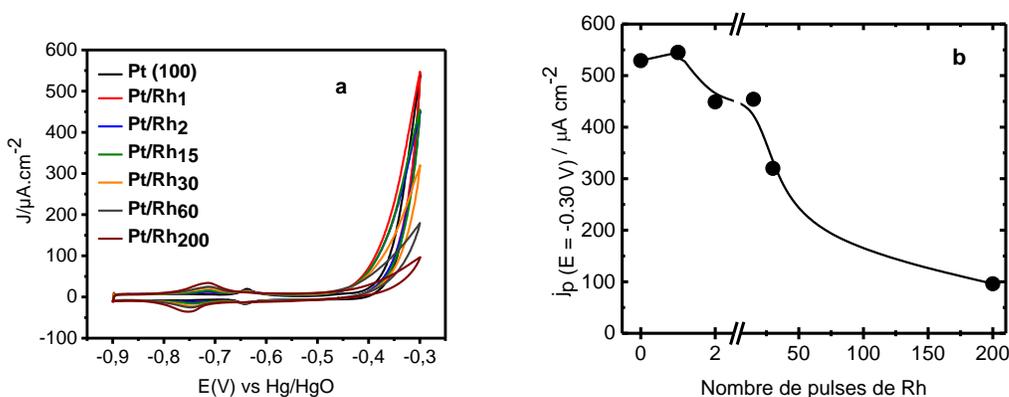


Figure 3.13 : a) Courbe de voltammétrie cyclique des films de Pt (100) et Pt-Rh_x. b) Variation du nombre de pulses de Rh en fonction de la densité de courant. NH_3 0,1M + NaOH 1M. $v = 10 \text{ mV/s}$. $E = -0,30 \text{ V vs Hg/HgO}$.

Nous avons également étudié la stabilité des catalyseurs de Pt-Rh_x en milieu NH_3 . Tout comme avec l'Ir_{PD}, on a utilisé la technique de chronoampérométrie, appliquant un potentiel variant de $-0,45 \text{ V}$ à $-0,30 \text{ V}$ pendant 600 s. La figure 3.14 est un graphe qui illustre les différentes densités de courant obtenues à chaque E_{appl} à $t = 600 \text{ s}$ sur les films de Pt(100) et Pt-Rh_x. On peut constater que le Pt (100) détient la plus faible densité de courant dans la région des bas potentiels. On obtient $J = 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $E_{\text{appl}} = -0,45 \text{ V}$ et $-0,40 \text{ V}$ respectivement. Cependant en présence de Rh on a une augmentation du signal. En effet, il a été montré que la liaison Rh-N (-448 kJ/mol) étant plus forte⁶³ que celle de Pt-N (-394 kJ/mol). Ce qui va faire en sorte que l' NH_3 commence à s'oxyder au moins plus tôt sur Rh que sur Pt. On obtient un déplacement d'environ 50 mV d' $E_{\text{onset}} \text{ NH}_3$ sur Rh ($-0,45 \text{ V}$) comparé à celui obtenu sur le Pt ($-0,4 \text{ V}$).

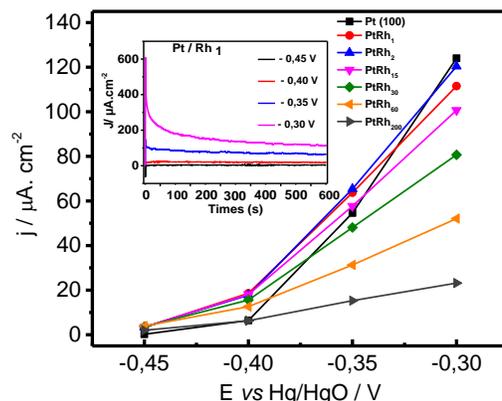


Figure 3.14 : Variation de la densité du courant en fonction du potentiel appliquée sur les films de Pt(100) et Pt-Rh_x (E_{appl} = -0,45V ; -0,40 V ; -0,35 V ; -0,30 V) à t = 600 s. 1M NaOH + 0,1 M NH₃.

Lorsqu'on va dans la région des potentiels plus élevés (E_{appl} = -0,35 V, -0,30 V), on observe une augmentation de la densité de courant. On atteint les valeurs de 120 μ A.cm⁻² sur Pt (100) et Pt-Rh₂ à E_{appl} = -0,3 V. On peut également noter que jusqu'à x ≤ 15 on a des valeurs densités de courant assez élevées. Cependant, le signal va diminuer progressivement avec le nombre de pulses (x > 15). En effet, lorsqu'on augmente la quantité de Rh, les sites actifs de Pt(100) seront recouverts par le Rh, ce qui entraîne la diminution de son activité catalytique (x ≥ 30). Par ailleurs, la stabilité des catalyseurs de Pt-Rh_x augmente avec un faible nombre de pulse, x ≤ 15, % Rh ≤ 20. C'est le cas observé avec les dépôts de Pt-Ir_{PD} (PD = 5). Le groupe d'Asumpção et al¹²⁹ obtient les résultats semblables avec alliages de Pt₉₀Rh₁₀ élaborés par la technique de microémulsion.

3.4 Étude de l'électrooxydation de l'ammoniaque sur les alliages de Pt-Rh

3.4.1 Synthèse des films d'alliages de Pt-Rh par co-électrodéposition

Dans la première étape, les films de Pt ont été élaborés selon la méthode d'électrodéposition potentiostatique, tout comme dans le cadre de Pt-Ir_{PD} et Pt-Rh_x. Le potentiel de déposition a été

fixé à $-0,35\text{ V}$ et $-0,15\text{ V}$ vs SCE pour les films de Pt préférentiellement orienté (100) et Pt polycristallin respectivement. Le temps de dépôt était fixé à $t_d = 60\text{ min}$. Le facteur de rugosité des dépôts était de $32 \pm 0,5$ pour Pt (100) et $208 \pm 0,3$ pour Pt (poly). Il faut mentionner que l'orientation dépend du potentiel choisi⁵⁵. Dans la zone de potentiels négatifs, on a des films orientés. Cependant si la valeur choisie est trop négative ($\gg -0,23\text{ V}$ vs SCE), on va assister à une compétition¹⁰¹ entre la déposition du Pt et l'évolution d'hydrogène et donc la diminution de la proportion en terrasses et des marches (100) du Pt.

Au cours de la deuxième étape, les films de Pt-Rh ont été synthétisés par la technique de co-électrodéposition métallique. Celle-ci consistait tout d'abord à déposer à $E_d = -0,35\text{ V}$; $-0,15\text{ V}$ du Pt (100) et Pt polycristallin respectivement. Le temps de dépôt est $t_{d_{Pt}} = 60\text{ min}$ et le substrat de titane est plongé dans une solution de $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,5\text{ mM}$ et 5 mM pour Pt (100) et Pt polycristallin respectivement). Ensuite, à partir de $t_d = 30\text{ min}$, on a rajouté une solution de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de manière à obtenir un ratio de 17 : 1 de Pt et de Rh dans la solution respectivement. En effet, le but est de conserver l'orientation 100 du Pt, tout en étudiant l'influence du Rh sur les propriétés catalytiques du Pt en milieu NH_3 . Le temps de déposition du Rh est fixé à $t_{d_{Rh}} = 30\text{ min}$ et le potentiel de dépôt sont le même que celui du Pt. Ainsi les dépôts obtenus étaient Pt-Rh (100), $E_d = -0,35\text{ V}$ vs SCE et le Pt-Rh polycristallin, $E_d = -0,15\text{ V}$ vs SCE. Le facteur de rugosité des films était de $38 \pm 0,3$ pour Pt-Rh (100) et $74 \pm 0,8$ pour Pt-Rh (poly). La suite des travaux est consacrée à la caractérisation électrochimique et physico-chimique des différents films de Pt-seuls et Pt-Rh co-électrodéposés en vue de l'étude de leurs performances catalytiques pour l'électrooxydation de NH_3 . Ceci sera l'objet des prochains paragraphes.

3.4.2 Caractérisations électrochimiques et physico-chimiques des dépôts de Pt-Rh co-électrodéposés

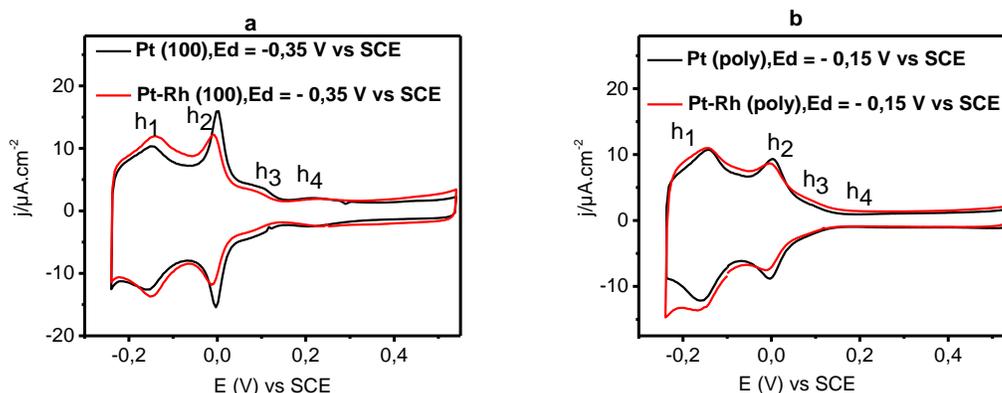


Figure 3.15 : Voltammétrie cyclique des films de Pt-seuls et Pt-Rh co-électrodéposés. a) Pt(100) et Pt-Rh (100), $E_d = -0,35$ V vs SCE. b) Pt (poly) et Pt-Rh (poly), $E_d = -0,15$ V vs SCE. H_2SO_4 0,5 M, $v = 10$ mV /s.

La figure 3.15 présente les courbes de voltammétrie cyclique des films minces de Pt-seuls et de Pt-Rh co-électrodéposés en milieu acide. La réponse du Pt préférentiellement orienté 100 (figure 3.15a, courbe en noire) illustre les quatre pics de désorption d'hydrogène sur Pt que sont h_1 (-0,15 V), h_2 (0,0 V), h_3 (0,09 V) et h_4 (0,21 V). Comme on l'a déjà mentionné précédemment, les sites (100) et en particulier les terrasses (h_3) sont les plus favorables pour la déshydrogénation de l'ammoniaque. En utilisant le principe de déconvolution, Bertin et al⁵⁵ ont estimé qu'à ce potentiel de dépôt $E_d = -0,35$ V vs SCE, on a une contribution de 24 % et 76 % pour les marches et terrasses (100) respectivement. Par ailleurs, sur le Pt polycristallin (figure 3.15 b, courbe en noire), on observe une diminution des pics h_3 (0,09 V), et également une diminution de la densité de courant des pics h_2 . En effet, cette dernière est passée de $16 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur Pt (100) à $9 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur Pt polycristallin (valeurs mesurées sans tenir compte de la ligne de base). En calculant le ratio h_2/h_1 , on obtient les valeurs de 1,6 et 0,9 pour Pt (100) et Pt (poly) respectivement. Ceci permet tout simplement confirmer la nature cristalline de ces différents films.

Sur la figure 3.15a, on a superposé les CVs des films de Pt (100) et Pt-Rh (100). On constate une diminution du signal sur h_2 et h_3 en présence de rhodium (courbe en rouge). Le pic h_4 quant

à lui demeure constant. Le Rh commencerait à se déposer premièrement sur les marches et les terrasses (100) du Pt à $E_d = -0,35$ V. On a également une augmentation du courant d'oxydation sur Pt-Rh (100) à partir $-0,37$ V jusqu'à $+ 0,54$ V dans les zones anodiques et cathodiques. Ceci correspond à la signature du pic d'oxyde de rhodium¹²⁰. Lorsqu'on va dans la région de plus bas potentiels, on a un nouveau pic sur Pt-Rh (100) qui apparaît autour de $-0,08$ V avec une augmentation du signal du pic h_1 qui est un peu décalé en présence de Rh. Il s'agit de la signature du rhodium¹²¹. Le Pt-Rh polycristallin présente une réponse semblable à celle du Pt polycristallin (figure 3.15.b, courbe en rouge) en milieu acide. Cependant, on observe une faible augmentation du signal sur les pics h_3 ($0,09$ V) et à $-0,08$ V en présence de Rh. Par conséquent, on peut dire que la présence du Rh modifie les CVs de Pt-seuls avec conservation des pics d'adsorption /désorption de l'hydrogène.

Les analyses MEB qui ont été effectuées sur Pt (100) et Pt-Rh (100), montrent que la matrice de déposition du rhodium et celui du Pt sont similaires : on a une structure en forme d'aiguilles¹⁰¹ dans les deux cas. La détermination de la composition atomique par EDX permet de mettre en évidence l'augmentation de la composition atomique de Rh lorsqu'on va dans la région de plus bas potentiel. Ainsi pour $E_d = - 0,15$ V, la composition atomique de Rh est de 6 %, tandis que pour $E_d = - 0,35$ V cette valeur augmente (% at. Rh = 11). En effet, il a été montré que le potentiel standard de Rh ($0,76$ V vs ENH) est sensiblement égal à celui du Pt. Ceci fait que lorsqu'on travaille en surtension, la quantité de Rh va augmenter en appliquant un potentiel plus négatif. Par ailleurs, étant donné que le potentiel d'évolution de l'hydrogène a lieu à partir de $-0,23$ V vs SCE, c'est la raison pour laquelle, on se limite à $E_d = - 0,35$ V pour afin d'éviter toute compétition entre la déposition de Pt (de Rh respectivement) et la réduction de l'hydrogène¹⁰¹. La réaction de déposition du Rh n'est donc pas régie par la diffusion.

Les analyses XRD ont été effectuées sur les différents films. Tout d'abord, on peut voir à partir des spectres qu'on a une structure cubique face centrée indiquant la formation d'une solution solide de Pt et Rh (article 3) . La figure 3.16a présente les patrons de diffraction du plan (200) sur les films de Pt-seuls et Pt-Rh co-électrodéposés. Sur Pt pur, l'angle de Bragg indique $2\theta = 46,23^\circ$ (fiche JCPDS ,no 03-065-2868) pour le plan (200), tandis que Rh pur celui-ci apparaît à $2\theta = 47,79^\circ$ (fiche JCPDS ,no 03-087-0714). On observe un déplacement vers la droite des pics de Pt

associés au plan (200) lorsque la composition atomique augmente du Rh ou encore lorsque l'on tend vers les plus basses valeurs de E_d (-0,35 V).

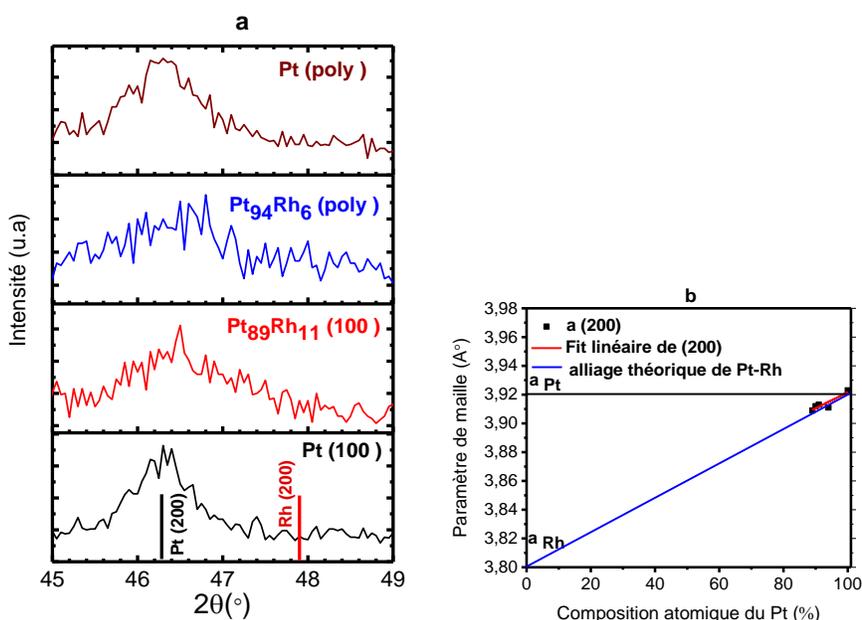


Figure 3.16 : a) Patrons de diffraction des spectres de diffraction du plan (200) des films minces de Pt (100), Pt-Rh (100), Pt-Rh (poly) et Pt-Rh (poly). b) Variation du Paramètre de maille en fonction de la composition atomique de Pt sur les dépôts de Pt-Rh co-électrodéposés. $E_d = -0,35$ V ; $-0,30$ V ; $-0,28$ V et $-0,15$ V vs SCE.

La figure 3.16 b présente la variation du paramètre de maille en fonction de la composition atomique du Pt sur différents films élaborés à des potentiels de dépôts variant de -0,35 V à -0,15 V. Il faut préciser que le paramètre de maille a été obtenu en se basant sur l'intégration des pics (200) des différents films en utilisant la fonction pseudo-voigt. On constate qu'il y a une contraction de la maille lorsque la composition atomique du Pt diminue, on a en l'occurrence $a_{Pt(100)} = 3,92$ Å, $a_{Pt(poly)} = 3,92$ Å, $a_{Pt_{94}Rh_6} = 3,91$ Å, $a_{Pt_{89}Rh_{11}} = 3,90$ Å (a étant le paramètre de maille). La vérification de ces deux critères permet de valider la loi de Vegard¹³⁰ et donc de confirmer la formation des alliages¹²⁹ Pt-Rh à l'issue de la co-électrodéposition des deux métaux. C'est le cas obtenu avec le groupe d'Imbeault et al⁹⁴ avec les alliages de Pt-Ir. Dans la suite des travaux, nous avons étudié le comportement des films de Pt-Rh co-électrodéposés en milieu alcalin au cours de la réaction d'électrooxydation de NH_3 . Ceci sera détaillé dans les prochaines lignes.

3.4.3 Étude des performances catalytiques des alliages de Pt-Rh en milieu NH₃

La figure 3.17 présente une série de balayage cyclique effectué sur le film de Pt (100), $E_d = -0,275$ V en milieu NH₃ avant et après chronoampérométrie ($E_{appl} = -0,275$ V, $t = 600$ s). La fenêtre de balayage varie entre $-0,9$ V et $-0,275$ V vs Ag/AgCl. Tout comme dans les cas précédents avec les films de Pt-Ir_{PD} et Pt-Rh_x, la densité de courant obtenue a été normalisée suivant la surface électroactive des différents échantillons. La densité de courant obtenue est $J = 137 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de $122 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $E = -0,275$ V (cycle 11) avant et après chronoampérométrie respectivement. En effet, dans cette gamme de potentiel, la stabilité de $\pm 10\%$ des courbes est assurée sur Pt(100), ainsi que sur tous les alliages de Pt-Rh avant et après la chronoampérométrie. En effet, la région choisie restreint la formation d'espèces empoisonnées susceptibles de diminuer l'activité catalytique du Pt. On ne va pas s'attarder sur la courbe de chronoampérométrie dans ce paragraphe, cela sera détaillé plus loin. La suite des travaux, consistait à comparer les réponses obtenues sur les différents films de Pt (100) et Pt-Rh (100), Pt (poly) et Pt-Rh (poly) en milieu NH₃.

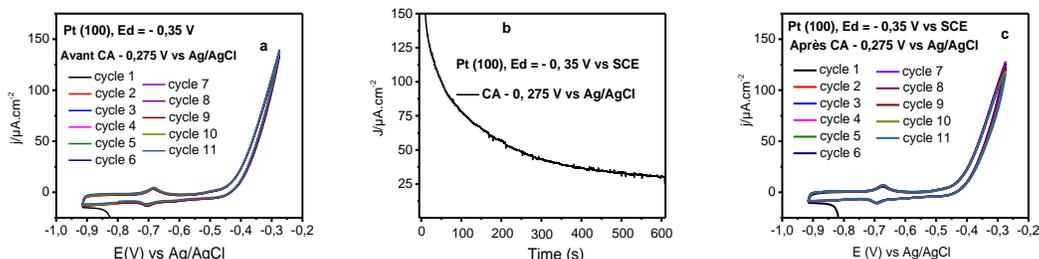


Figure 3.17 : Série de balayage cyclique sur le film de Pt (100) avant et après chronoampérométrie. a) CVs avant chronoampérométrie, b) Chronoampérométrie sur film de Pt $E_{appl} = -0,275$ V vs Ag/AgCl, $t = 600$ s, c) CVs après chronoampérométrie. NaOH 1M + NH₃ 0,1 M. Balayage allant de allant de $-0,9$ V à $-0,275$ V vs Ag/AgCl. $v = 10$ mV/s. Cycle 11.

La figure 3.18 représente le cycle 11 des différentes réponses de Pt-seuls et Pt-Rh co-électrodéposés en milieu NH₃ avant la chronoampérométrie à $E_{appl} = -0,275$ V. On peut voir que le Pt (100) (figure 3.18a, courbe en noir) détient une densité de courant $J = 137 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, environ 5 fois supérieures devant celle du Pt polycristallin, $J = 25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figure 3.18b, courbe en noir). En effet, comme mentionné précédemment, les terrasses (100) sont les sites préférentiels pour l'adsorption des molécules de NH₃. De surcroît, on peut voir que le signal obtenu sur Pt-Rh (100), $J = 95 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figure 3.18a, courbe en rouge) est également inférieur à celui du

Pt(100). Le Pt₉₄Rh₆ (poly) quant à lui présente une densité de courant semblable à celle obtenue sur Pt (poly), $J = 33 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figure 3.18 b, courbe en rouge). Cette dernière valeur demeure inférieure à celle du Pt₈₉Rh₁₁ (100). En effet, nous savons que le Pt et le Rh présentent une affinité chimique¹³¹ de par le fait qu'ils appartiennent au groupe du Pt. Ceci pourrait justifier le comportement similaire dans le cas du Pt-Rh (poly) et Pt (poly). Nous allons maintenant étudier la stabilité des différents catalyseurs.

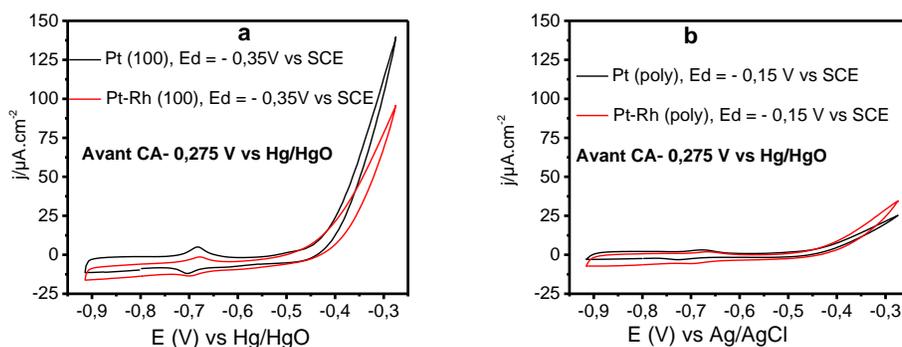


Figure 3.18 : Voltammétrie cyclique des films de Pt-seuls et Pt-Rh co-électrodéposés avant CA - 0,275 V. a) Pt (100) et Pt-Rh (100) et b) Pt (poly) et Pt-Rh (poly). NaOH 1M + NH₃ 0,1 M. Balayage allant de - 0,9 V à - 0,275 V vs Ag/AgCl. $v = 10 \text{ mV/s}$. Cycle 11.

Nous avons effectué l'étude de la stabilité de nos catalyseurs par chronoampérométrie. Trois potentiels ont été appliqués : $E_{\text{appl}} = -0,275 \text{ V}$, $-0,175 \text{ V}$ et $-0,075 \text{ V}$ vs Ag/AgCl pendant une durée $t = 600 \text{ s}$. La figure 3.19, présente les courbes de chronoampérométrie de Pt-seuls et Pt-Rh co-électrodéposés pour $E_{\text{appl}} = -0,275 \text{ V}$. Nous pouvons observer que dans les premières secondes, qui précèdent le début de chronoampérométrie ($t = 0$ à 100 s) on a une forte densité de courant qui va décroître pour atteindre une valeur qui va demeurer constante jusqu'à la fin du processus. Cette chute est due à la création d'une surtension liée à la différence entre le potentiel d'équilibre existant dans le milieu réactionnel et le potentiel appliqué ($E_{\text{appl}} = -0,275 \text{ V}$). Ensuite la stabilité des courbes est liée au fait que la zone dans laquelle on travaille est exempte d'espèces empoisonnées⁶³. Le Pt préférentiellement orienté 100 (figure 3.19a, courbe en noir) détient la plus grande densité de courant ($J_{600\text{s}} = 31 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cette valeur est 3 fois supérieure au signal obtenu sur le Pt polycristallin $J_{600\text{s}} = 11 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figure 3.19b, courbe en rouge). Le Pt-Rh (100), $J_{600\text{s}} = 19 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figure 3.19a courbe en rouge) quant à lui présente une densité de courant qui bien que inférieure à celle du Pt(100), demeure supérieure à celle du Pt-Rh

polycristallin (figure 3.19b, courbe en rouge). On peut également voir que les densités de courant obtenues sur chaque Pt₉₄Rh₆ (poly) et Pt (poly) sont sensiblement égales. En effet, à E_{appl} = -0,275 V, tous les sites actifs⁵⁵ du Pt en particulier les terrasses (100) sont disponibles pour l'électrooxydation de NH₃. Précédemment, on a souligné le fait que le Rh se déposait premièrement sur les sites (100) du platine (figure 3.15a), ce qui fait que l'activité du Pt (100) va diminuer sur Pt₈₉Rh₁₁(100), E_d = -0,35 V. La suite des travaux va consister à étudier ce qui se passe à la surface des alliages de Pt-Rh lorsqu'on applique des potentiels plus élevés en chronoampérométrie (E_{appl} = -0,0175 V ; -0,075 V vs Ag/AgCl) au cours de la décomposition de NH₃.

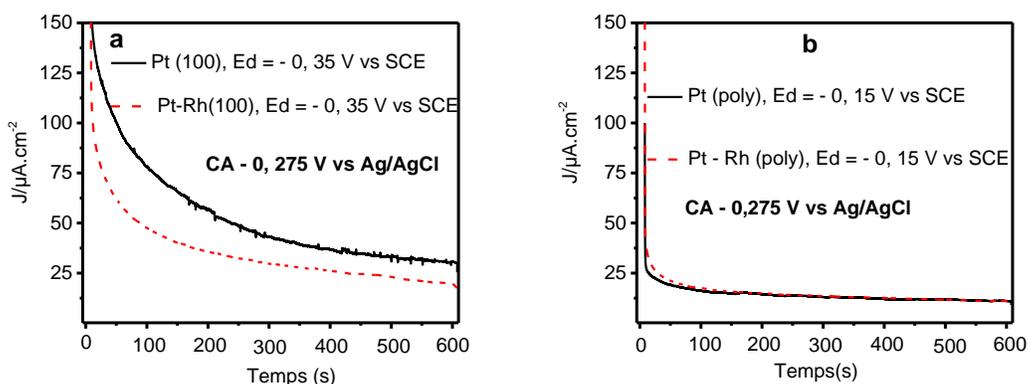


Figure 3.19 : Courbe de chronoampérométrie des films Pt-seuls et Pt-Rh co-électrodéposés. E_{appl} = -0,275 V, t = 600 s. a) Pt (100) et Pt-Rh (100) ; b) Pt (poly) et Pt-Rh (poly). NaOH 1M + NH₃ 0,1 M. v = 10 mV /s.

La figure 3.20 représente les graphes de variation de la densité de courant du pic d'oxydation de l'ammoniaque (mesuré au potentiel appliqué en chronoampérométrie) en fonction du nombre de cycles avant et après le processus de chronoampérométrie sur les différents catalyseurs à base de Pt. On a déjà mentionné que pour E_{appl} = -0,275 V, il y a une stabilité de la densité de courant au cours du temps avant et après chronoampérométrie sur les films de Pt-seuls et Pt-Rh co-électrodéposés. Le Pt (100) détient la plus grande densité de courant. Nous ne nous y attarderons donc plus sur ce cas. Par ailleurs, on peut constater sur la figure 3.20a une décroissance progressive de la densité de courant lorsqu'on applique des potentiels plus élevés sur le film de Pt(100). En effet, la densité de courant a drastiquement chuté de plus de 50 % pour E_{appl} = -0,075 V. Celle-ci va passer de 137 μA.cm⁻² (figure 3.20a, extrême gauche) à une moyenne

d'environ $13 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figure 3.20a, extrême droite). Ceci résulte de la formation d'intermédiaires réactionnels que sont NO_3^- , NO_2^- , N_{ads} , responsables de l'empoisonnement⁴⁴ de la surface du Pt et empêchant ainsi la conversion de NH_3 en N_2 . Le Pt polycristallin va également subir le processus d'empoisonnement, on passe de $25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figure 3.20b, extrême gauche) à environ $6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figure 3.20b, extrême gauche). En ce qui concerne le Pt-Rh (100), on va voir qu'à partir de $E_{\text{appl}} = -0,0175 \text{ V}$ (figure 3.20a graphe du milieu), le signal moyen obtenu au cours des cycles devient supérieur à celui du Pt(100) : $J_{\text{Pt-Rh (100)}} > J_{\text{Pt(100)}}$. Cela va demeurer ainsi après le processus de chronoampérométrie à $E_{\text{appl}} = -0,075 \text{ V}$, $J_{\text{Pt-Rh (100)}} = 27 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figure 3.20a, extrême droite). En effet, les oxydes /hydroxydes⁶³ de Rh se forment plus tôt que ceux du platine. Ceci va contribuer au déroulement du mécanisme bifonctionnel détaillé antérieurement (Pt-Ir_{PD}) qui va favoriser la conversion de l'espèce empoisonnée N_{ads} en gaz volatile (NO_x). Ainsi on aura une augmentation de la résistance à l'empoisonnement sur Pt-Rh(100). De surcroît, la quantité de rhodium présent dans l'alliage Pt-Rh (100) étant faible (% at. Rh =11), on aura non seulement une disponibilité des sites actifs (100) de Pt, mais aussi une contribution des ions OH^- pour participer au mécanisme de décomposition de NH_3 . En bref, l'alliage $\text{Pt}_{89}\text{Rh}_{11}$ (100) permet donc d'augmenter la stabilité à long terme du platine ainsi que son activité. Un résultat similaire a également été obtenu par le groupe d'Asumpção et al¹²⁹ sur les alliages de $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ élaborés par la technique de microémulsion. Les alliages de Pt-Rh (poly) quant à eux présentent un résultat intéressant. La densité de courant va également diminuer pour $E_{\text{appl}} = -0,175 \text{ V}$ et $-0,075 \text{ V}$ comparée à la valeur lue aux bas potentiels avant et après chronoampérométrie. ($E_{\text{appl}} = -0,275 \text{ V}$, $j_{\text{Pt-Rh (poly)}} = 33 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Par ailleurs, on constate que le signal obtenu sur $\text{Pt}_{94}\text{Rh}_6$ (poly), $J = 19 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans la région d'empoisonnement est supérieur celui de Pt polycristallin (figure 320.b, extrême droite). En effet, au cours de l'analyse des CVs en milieu acide, on a observé une augmentation de la proportion des terrasses (100) sur $\text{Pt}_{94}\text{Rh}_6$ (poly) par rapport à Pt polycristallin (figure 3.15b). Ceci pourrait justifier cette augmentation de l'activité catalytique en présence de Rh (% at. = 6). En outre, le mécanisme bifonctionnel entre Pt et Rh favoriserait l'augmentation de la résistance à l'empoisonnement sur $\text{Pt}_{94}\text{Rh}_6$ (poly), $E_d = -0,15 \text{ V}$.

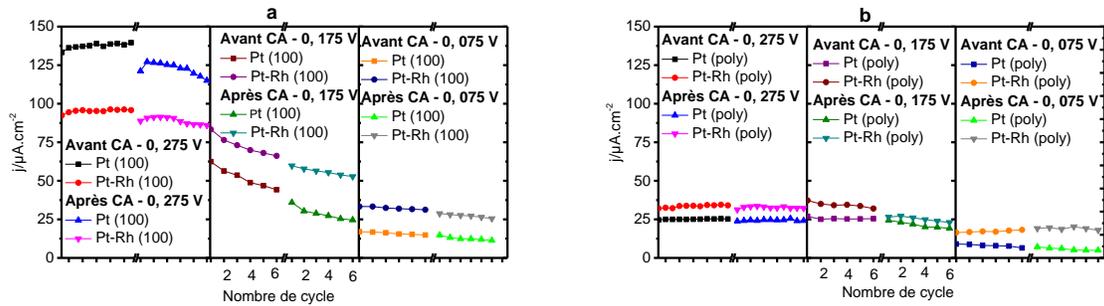


Figure 3.20 : Variation de la densité de courant des films de Pt-seuls et Pt-Rh co-électrodéposés au cours des différents balayages cycle avant et après chronoampérométrie. $E_{appl} = -0,275 \text{ V}, -0,175 \text{ V}, -0,075 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. a) films de Pt(100) et Pt-Rh (100); b) films de Pt (poly) et Pt-Rh (poly). NaOH 1M + NH_3 0,1 M. $v = 10 \text{ mV/s}$.

De cette étude, on peut voir que le Pt(100) détient la plus grande densité de courant au cours de l'électro-oxydation de l'ammoniaque. Cependant dans la région d'empoisonnement ses propriétés catalytiques peuvent être améliorées par la formation d'un l'alliage Pt-Rh contenant une faible quantité en Rh. Il est important de noter que les densités de courant obtenues dans le cas des alliages de Pt-Rh sont inférieures à celles obtenues avec des dépôts de Pt-Rh_x et Pt-Ir_{PD} . En effet, la technique de déposition pulsée permet d'obtenir des cristallites de taille plus petite⁹¹ et uniformes comparés à ceux obtenus par l'électrodéposition classique (à potentiel contrôlé). Ceci va favoriser l'augmentation des performances catalytiques des films formés par cette méthode. Il faut également ajouter que dans le cadre des travaux effectués sur les alliages de Pt-Rh, les problèmes liés à la résistance de la cellule utilisée exceptionnellement pour les différentes caractérisations en milieu NH_3 dans ce cas. En effet, il s'agissait d'une mini-cellule sur laquelle l'échantillon était fixé à l'aide d'une pince et d'un anneau (diamètre = 0,8 cm). Cette mise en œuvre était loin d'être aisée, d'où l'obtention de faibles densités de courant.

4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le but de cette thèse était de développer les catalyseurs à base de platine pour l'optimisation de la détection de l'ammoniaque en milieu alcalin. Il a été montré que le Pt préférentiellement orienté riche en terrasses et marches (100) constitue le meilleur catalyseur pour la réaction d'électrooxydation de l'ammoniaque. Cependant, la formation des espèces empoisonnées telles N_{ads} va diminuer l'activité de ce dernier. À cet effet, pour remédier à cela, d'autres métaux appartenant au groupe du Pt comme le rhodium et l'iridium ont été sélectionnés pour être ajoutés au Pt par le biais de différentes techniques de déposition. Nous avons synthétisé trois différents catalyseurs : Pt-Ir_{PD}, Pt-Rh_x et Pt-Rh co-électrodéposés.

Nous avons eu à synthétiser les films minces de Pt par la technique d'électrodéposition à potentiel contrôlé. Celle-ci se démarque par sa simplicité de mise en œuvre ; son faible coût ainsi que la possibilité de contrôler l'épaisseur du dépôt. La caractérisation en milieu acide a permis la détermination de la surface électroactive, ainsi que la mise en évidence des pics d'adsorption/désorption de l'hydrogène sur Pt (h_1 , h_2 , h_3 et h_4). Ainsi la distinction entre un Pt préférentiellement orienté (100), $E_d = -0,28$ V vs SCE et d'un Pt polycristallin ($E_d = -0,15$ V vs SCE) a pu être clairement défini.

L'électrodéposition de l'iridium sur Pt s'est déroulée suivant la méthode d'électrodéposition pulsée. L'iridium se dépose préférentiellement dans la région d'adsorption /désorption du Pt (-0,14 V à + 0,09 V vs SCE). Par conséquent le potentiel de déposition était compris dans cette dernière. La variation du nombre de pulses allait de 5 à 2000 pulses de 200 ms. Les caractérisations électrochimiques et physicochimiques des différents films présentent une augmentation de la composition atomique de l'Ir avec le nombre de pulses, de 6 à 100 % pour Pt-Ir_{PD5} et Pt-Ir_{PD2000} respectivement. En outre, on constate l'apparition d'un pic caractéristique de Ir (110) qui va augmenter avec le nombre de pulses. À 2000 pulses, toute la surface du Pt est totalement recouverte par l'Ir métallique. Au cours des tests en milieu NH_3 , on obtient une plus grande stabilité (résistance à l'empoisonnement) et activité du Pt (100) sur Pt₉₄Ir₆ (PD = 5). Ceci est dû à la formation des oxydes/hydroxydes d'iridium qui a lieu en plus bas potentiel que celui de Pt favorisant ainsi la tenue du mécanisme bifonctionnel. Cependant, lorsque le nombre de pulses augmente (PD = 50, % at. Ir = 30), la quantité élevée d'Ir va bloquer l'activité des sites

actifs (100) du Pt et donc empêcher la réaction d'électrooxydation de l' NH_3 en azote moléculaire (N_2).

Nous avons également utilisé la technique précédente pour procéder à l'électrodéposition du Rh sur le Pt. Le nombre de pulses variait entre 1 et 200 pulses de 200 ms. Comme attendu, nous n'avons également pas de formation d'alliage Pt-Rh. Par ailleurs, on assiste à deux différents types mode de nucléation du Rh dépendamment du nombre de pulses. En effet, pour $x \leq 2$, on a la déposition de monocouche de Rh à la surface du Pt qui devient constante à $x = 15$. À partir de $x \geq 15$ pulses on assiste à une croissance polycristalline de type 3D du Rh. On a une déposition du Rh sous forme d'îlots à la surface des sites disponibles de Pt, notamment les terrasses (100) responsables de la déshydrogénation du NH_3 . L'évaluation des performances catalytiques des films de Pt-Rh_x en milieu NH_3 montre que le Pt(100) et Pt-Rh , $x \leq 15$ détiennent les plus grandes densités de courant et que le signal chute drastiquement lorsque l'on augmente le nombre de pulses ($x \geq 30$). Cette diminution est due à la non disponibilité des sites actifs des terrasses (100) du Pt favorables pour l'électrooxydation de NH_3 . Cependant, on obtient une augmentation de la résistance à l'empoisonnement en présence de Rh dans la région des faibles potentiels ($E_{\text{appl}} = -0,45 \text{ V}, -0,35 \text{ V vs Hg/HgO}$). Ceci est dû au fait qu'en milieu NH_3 la valeur E_{onset} du Rh est inférieure à celui du Pt.

La co-électrodéposition métallique du Pt et du Rh a permis l'élaboration des films de Pt-Rh (100), $E_d = -0,35 \text{ V vs SCE}$ et Pt-Rh polycristallin, $E_d = -0,15 \text{ V vs SCE}$. La composition atomique du Rh augmente lorsque va dans la région de plus bas potentiels; on a % at Rh = 11 pour $E_d = -0,35 \text{ V}$ et % at Rh = 6 pour $E_d = -0,15 \text{ V vs SCE}$). En outre, la formation des alliages Pt-Rh a été confirmée par la contraction du paramètre de maille lorsque la quantité de Rh augmente. L'étude des tests en milieu NH_3 des différents catalyseurs montre l'influence de la gamme de potentiel dans lequel s'effectue le balayage sur la densité de courant obtenue. Le Pt(100), $E_d = -0,35 \text{ V vs SCE}$ détient la plus grande densité de courant pour $E = -0,275 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Cependant lorsqu'on va dans la région de potentiel positifs $E = -0,075 \text{ V vs Ag/AgCl}$, on assiste à la formation des espèces empoisonnées telles que N_{ads} . Dans cette région l'activité du Pt diminue considérablement. Cependant en présence de Rh, on a une augmentation de la résistance à l'empoisonnement et la plus grande densité du courant est obtenue sur $\text{Pt}_{89}\text{Rh}_{11}$ (100).

Les différents films de Pt-Ir et Pt-Rh élaborés, ont permis d'améliorer la résistance à l'empoisonnement et même l'activité du Pt (100) au cours de la réaction l'électrooxydation de l'ammoniaque en milieu alcalin. Il est intéressant de constater que l'apport des métaux ajoutés (Rh et Ir), ainsi que le potentiel et le temps de déposition jouent un rôle important au niveau des performances catalytiques du Pt. Le type de métal, ainsi que la technique d'électrodéposition a également influé sur les résultats obtenus.

Nous sommes donc en mesure d'augmenter l'activité et la stabilité des capteurs électrochimiques en utilisant les catalyseurs de Pt-Ir_{PD}, principalement avec de faibles nombre de pulses (Pt₉₄Ir₆). Il serait intéressant de procéder à des tests en utilisant les mêmes conditions que celles des industries.

Pour la continuité de ce projet, il serait intéressant d'approfondir les travaux sur le Pt-Rh_x. Nous allons dans un premier temps diminuer le temps accordé aux différents pulses pour voir l'effet observé au niveau de l'activité du Pt (100). Dans un second temps, nous allons effectuer les dépôts de Rh sur Pt polycristallin et comparer les résultats avec ceux de Pt-Rh_x préférentiellement orientés (100). En ce qui concerne les alliages de Pt-Rh, on va étudier l'influence de la variation du ratio Pt : Rh sur la quantité atomique de Rh et également sur la performance catalytique du Pt (100) au cours de la réaction d'électrooxydation de NH₃.

DEUXIÈME PARTIE - ARTICLES

Article 1: Nanostructured Pt Surfaces with Ir Submonolayers for Enhanced NH₃ Electro-oxidation

Submitted to *ChemElectroChem*

Nadège Nzone Fomena, Sébastien Garbarino, Julie Gaudet, Lionel Roué and Daniel Guay*

Institut national de la recherche scientifique
Énergie, matériaux et télécommunications (INRS - EMT)
1650 Lionel Boulet Blvd.
Varenes, QC Canada J3X 1S2

REVISED celc.201600844

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.
Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :
DOI : 10.1002/celc.201600844

* Corresponding Author

Email: guay@emt.inrs.ca

File: Revised_AOR_Pt_IrPD

Prepared : August 15, 2017

Article 2: Surface tailored Pt nanostructures with Rh entities: impact on NH₃ electro-oxidation

Submitted to *Journal of Catalysis*

N. Nzone Fomena, S. Garbarino, E. Bertin, G. Botton, L. Roué and D. Guay*

Institut National de la Recherche Scientifique
Énergie, Matériaux et Télécommunications (INRS - EMT)
1650 Lionel Boulet Blvd.
Varenes, Quebec
Canada J3X 1S2

* Corresponding author
Email: guay@emt.inrs.ca

Abstract

Ammonia electro-oxidation activity is promoted at Pt nanostructured catalysts which combine high surface area values and a high proportion of (100) surface atoms. The latter is extensively known to be the most active surface arrangement of atoms for NH_3 oxidation. In the present study, Pt(100) nanostructured thin films were prepared and subsequently modified by surface functionalization with rhodium through pulsed electrodeposition. Rh surface coverage was varied by modifying the number of applied electrodeposition pulses, and was found to modify the voltammetric H_{upd} features. When Rh surface content was assessed by H_{upd} deconvolution analyses, it was revealed that Rh nucleation first occurred at (100) Pt step sites in the form of Rh(100) sub-monolayers, and subsequently grew further to form Rh multilayer species. For minute amounts of rhodium, NH_3 activity is increased slightly, provided that long range (100) Pt wide domains were not shortened. The lower onset potential for NH_3 oxidation in the presence of Rh surface atoms, which is shifted negatively by more than 50 mV as compared to Pt, is attributed to the NH_3 oxidative dehydrogenation processes at lower potential values. For similar Rh coverage (around 20%), similar NH_3 activity is obtained at pseudomorphic Rh(100) adlayers and Rh 3D islands, a finding which emphasizes the non-specific NH_3 activity of Rh(100) atoms.

Introduction

Heterogeneous catalysis of noble metal surfaces remains an area of active research, and is present in many industrial processes such as petroleum cracking, sensing, and energy-related technologies. Electrocatalysis is also in high demand for the development of catalysts based on platinum group metals (PGM). A deep understanding is accessible from model surfaces while applied catalysts such as nanoparticles or high surface area films are mandatory due to the prohibitive cost of platinum. Accordingly, strategies are being developed to reduce PGM loadings while maintaining the intrinsic turnover frequency of any exposed surface atoms. Some typical strategies involve high surface area electrodeposits, nanoparticles monolayers, and core shell structures.

Seminal studies on single-crystal surfaces elucidated the tremendous importance of the crystallographic surface arrangement of PGM catalysts, even if such model surfaces are not expected to be used in applications. From these observations, it can be determined that many electrochemical reactions are known to be surface structure-sensitive; these include the reduction of oxygen [1], nitrite [2], and nitrate [3], and the oxidation of hydrazine [4], formic acid [5], dimethylether [6], ethylene glycol [7], etc. In the particular case of NH_3 oxidation, the square structure of Pt atoms along the (100) direction was suggested through DFT calculations [8, 9] to provide the active ensemble sites for N-N bonding, which was also empirically demonstrated onto Pt(hkl) single-crystal surfaces [10]. In addition, in the mechanism proposed by Gerisher and Maeurer [11], lower adsorption energy (by ca. 0.3 eV) for atomic nitrogen at Pt(100) compared to Pt(111) and Pt(110) surfaces was found to hinder surface poisoning by N_{ads} species, resulting in rather active NH_3 electrocatalysts [12]. More recently, wide Pt(100) 2D surface domains were found to be the most electrocatalytically active [13] due to easier dimerization of bridging nitrogen atoms to form N_2 [9].

To bridge the gap between specific surface structures and applied catalysts, material scientists have designed shape-controlled nanostructures with the high specific area-to-mass ratio mandatory for such high-cost materials [14, 15]. These include cubic nanoparticles enclosed with (100) facets, core shell octahedral Pt nanoparticles, and others. High surface area Pt electrodeposited films are also interesting due to their high stability under electrochemical environment and operating conditions [16, 17]. Guay *et al.* demonstrated that Pt nanostructured films with high surface areas may be obtained through a single electrodeposition step [18] and hold 40% of Pt (100) surface atoms [19]. These Pt nanostructured films led to a five-to-six-fold increase in current (expressed as $\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Pt}}$) for the oxidation of ammonia, as compared to polycrystalline Pt [20]. Nevertheless, electrochemical NH_3 oxidation is largely known to poison itself [11, 21] due to intermediate reaction by-products, a process which impedes sustainable applications.

Regardless of the identity of the proposed N-poisoning adsorbed species, all of the proposed NH_3 reaction mechanisms [11, 22, 23, 24] specifically mention the predominant role of hydroxyl species. An interesting way to counter this surface poisoning issue is to combine platinum with another metal in an alloyed or bimetallic structure, similar to the design rationale for PtRu catalysts in methanol oxidation [25]. The addition of a more oxophilic surface element (Rh, Ir, Ru) to platinum will provide adjacent oxygen atoms to react with the $\text{NH}_{x,\text{ads}}$ formed at Pt, but at lower potential values. Following a recent work on Pt nanostructured (100) films with Ir sub-monolayer deposits [26], which presented enhanced NH_3 activity for Ir surface content $\leq 10\%$, results of our analysis of the electrocatalytic NH_3 activity at Pt in the presence of low amounts of Rh surface content are presented below.

The Pt-Rh bimetallic system is a common catalyst, applied in so-called “three-way” catalysts to remove CO, hydrocarbons, and NO_x from automotive exhaust gases [27], many fuel cell anodes, H_2 [28], CH_3OH [29], $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [30], and NH_3 [31]. Based on our recent work

highlighting the pulsed electrodeposition of Ir onto Pt(100) nanostructured electrodeposits [26], similar Rh surface functionalization was applied on Pt nanostructured surfaces. While bare Rh surfaces are known to display very low catalytic activity for NH_3 oxidation [31, 32, 33], modification of Pt catalysts with Rh had previously resulted in higher current densities [31, 34,35] as well as decreased onset reaction potentials compared to bare Pt [31,32 ,34]. Since Rh dehydrogenates ammonia at lower potentials than Pt and Ir [33], further improvements may be expected. Indeed, NH_3 oxidation at Pt only occurs following hydrogen desorption potential; in alkaline solutions, the latter processes occur at lower values for Rh as compared to Ir and Pt. Previous chemical and electrochemical procedures attempted to deposit Rh adlayers on Pt substrates [36]. Forced Rh deposition on single crystalline surfaces (consisting of deposition from a small droplet of Rh ions containing electrolyte reduced by H_2 gas atmosphere [37]), did not result in the same Rh deposit quality as compared to electrodeposition from a chloride-containing solution [38]. The latter potentiostatic method was found to lead to a sharp control of the Rh surface content. Herein, Rh deposition was achieved through electrochemical potential pulses, to control nucleation and growth, to evaluate the impact of Rh monolayers and Rh islands on the overall electrocatalytic properties of NH_3 .

Experimental

Platinum nanostructures were prepared by electrodeposition on titanium (Alfa Aesar, 99%, 0.5 mm thick, 1 cm²) pretreated as described elsewhere [39]. The electroplating solution consisted of 10 mM HCl (Fisher Scientific, ACS) and 0.5 mM Na₂PtCl₆ · 6H₂O (Alfa Aesar). Potentiostatic deposition was performed at -0.28 V versus a saturated calomel electrode (SCE), using a Biologic VSP potentiostat. The roughness factor, R_f , of the Pt electrodes, which is the ratio of the real electrochemically-active surface area to the geometric surface area, was fixed at *ca.* $R_f = 40 \pm 2.5$. The electrochemically-active surface area (EASA) was determined by integrating the hydrogen desorption region of double layer-corrected cyclic voltammograms (CV) recorded in Ar-saturated (N50, Air Liquide) 0.5 M H₂SO₄ (96%, TraceMetal™ Grade, Fisher), considering a conversion factor of 230 $\mu\text{C cm}^{-2}$ [40]. Deconvolution of the voltammetric features was performed using Magicplot Student software 2.7.2, using Lorentzian peak profiles [41].

Rh pulsed electrodeposition was performed on these Pt nanostructures in a 0.5 M H₂SO₄ solution containing Rh³⁺ ions (0.5 mM RhCl₃·H₂O, 38% metal basis, Alfa Aesar). A sequence of Rh deposition potential pulses ($E_d = -0.28$ V vs SCE for 200ms every 5sec) was used. The choice of pulse parameters is based on a recent work on pulsed iridium deposition onto similar Pt nanostructures [26]. The ohmic drop, R_Ω , was measured by a current interrupt procedure. R_Ω was $4.5 \pm 2.3 \Omega$ and all results have been corrected for it.

Scanning Electron Microcopy (SEM) was carried out with a FEI Magellan instrument at 1keV incident energy to enhance the surface sensitivity of the secondary electron signal. Thin sections for Transmission Electron Microscopy (TEM) were prepared using a dual beam Focused Ion Beam (FIB)-SEM instrument (Zeiss NVision 40) with the lift-out technique. Prior to sectioning, the area of interest was covered with a carbon layer deposited with electron beam-enhanced deposition so as to protect the topmost surface of the sample while maintaining a strong contrast between the Rh@Pt-deposited nanostructures and the protective layer necessary for FIB

sectioning. The sectioned areas were thinned with multiple iterations of Ga beam thinning at decreasing incident energy with final polishing typically carried out at 2keV incident ion energy.

TEM observations were carried out with a FEI Titan 80-300 Cubed Scanning Transmission Electron Microscope equipped with a high-brightness electron source and a Gatan Quantum Spectrometer (Model 966). Elemental mapping, necessary to extract the distribution of Pt and Rh was carried out with Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) using Pt M_{5,4} (integration window 2100eV to 2400eV) and Rh L_{3,2} (integration window 3070 to 3300eV) edges. The technique of spectrum imaging was used for data spectral acquisition whereby EEL Spectra at each pixel are recorded and subsequently processed to extract the Pt and Rh signals. To highlight the relative distribution of Rh and Pt, elemental maps were colour coded with the red and green channels representing Pt and Rh atoms, respectively.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies were performed on a VG Escalab 220i-XL using a monochromatic Al K α (1486.6 eV) source and a hemispherical analyzer with a multichannel detector. The baseline was established using a Shirley function. The Pt 4f and Rh 3d core level regions were fitted using a symmetric function (GL (70)) with Casa XPS software. The energy scale was corrected for the position of C1 core levels occurring at 284.6 eV.

Results and Discussion

Figure 1 presents the morphological features obtained following Rh pulse electrodeposition. In the following, the notation Rh_x will be used, where x is the number of pulses. The bare Pt electrode is made of pine-tree like structures. As shown elsewhere, these structures are composed of well-ordered domains with (100) facets [42]. The branches of any single pine tree-like structure are parallel to each other. High Resolution transmission electron microscopy of these structures allow to discern that they are growing along the [111] direction and that (100) facets are exposed to the electrolyte [42]. For $Rh_{x \leq 15}$, the morphological features of the bare Pt are still observed, whereas for $Rh_{x \geq 30}$, globular Rh deposits are formed and cover most of the underlying Pt nanostructures.

Figure 2 presents CVs for the Rh-modified Pt electrodes in sulfuric acid solution. Three potential regions may be clearly seen: hydrogen underpotential deposition (H_{upd}) features up to 0.15V, a short double layer region up to 0.25 V, and the oxyhydroxide formation/removal region at higher potential values. Bare Pt electrodes display three main H_{upd} peaks at -140 mV, -10 mV and 110 mV, attributed to hydrogen desorption from (110) steps, (100) steps and (100) terraces, respectively [41]. From previous studies [19, 43], voltammetric H_{upd} profiles for these electrodeposited Pt films, with a preponderant peak from (100) steps and the presence of a wide current shoulder from (100) 2D domains centered at 100 mV, are characteristic of preferentially (100) oriented Pt surfaces, with *ca* 50% of (100) surface atoms [20].

Surface decoration by Rh adatoms modified the properties of the H_{upd} peak currents. For $Rh_{x \leq 15}$, an additional sharp peak at *ca.* -110 mV continuously arose when increasing the number of Rh pulses. It should also be noted that current contribution from Pt(110) steps (E_p at *ca.* -140 mV) was barely affected by these minute Rh loadings. In addition, H_{upd} currents from Pt(100) step sites clearly decreased, while H_{upd} currents from Pt(100) terraces at +110mV are almost unaffected.

For $Rh_x \geq 15$, the current of the sharp peak at $E_p = -110$ mV stays fairly constant as the number of Rh pulses increased to 200. Instead, a second Rh current peak at ca. -170 mV grows in. In this second regime, H_{upd} currents from Pt(100) step sites at -10 mV and Pt(100) terraces at +110mV clearly decreased, and vanished completely at Rh_{200} .

In the oxyhydroxide formation/removal potential range ($E \geq 0.25$ V), a rhodium oxide/reduction peak (E_p at ca. 400 mV) was already present for $Rh_{x \leq 2}$, which confirms the presence of Rh surface atoms at low x values. This Rh oxyhydroxide peak intensity clearly increased with the number of pulses, with an additional cathodic contribution at ca. 230 mV observed in the reverse sweep for Rh pulses ≥ 30 . This was attributed to “rough, defective” Rh microcrystallites [44], and is concomitant with the appearance of a new peak at E_p ca. -170 mV in the H_{upd} fingerprint region.

It should also be noted that the CV profiles in Figure 2 reveal the absence of PtRh surface alloy formation. Indeed, PtRh alloys formed on Pt(100) single-crystal surfaces through flame annealing are known to display peculiar potentiodynamic features, with H_{upd} peaks from Pt(100) surface atoms gradually shifting towards cathodic values as the Rh content is increased, and a complete absence of H_{upd} peaks from pure Rh islands with E_p at ca. -170 mV [44]. These findings are clearly opposite to the electrochemical behavior presented in Figure 2, which demonstrates that rhodium atoms are not forming an alloy but rather are present as a metallic overlayer.

Following a deconvolution procedure developed by Attard *et al* [45], integration of H_{upd} desorption peaks at Rh_x/Pt electrodes was performed and a representative example is shown in Fig.3A. This leads to the speciation and quantification of Rh sub-monolayers (2D growth or Rh on Pt deposition regime), Rh multilayers (3D islands or Rh on Rh deposition regime) and Pt atoms not covered by Rh.

Rh electrodeposition pulses lead to a continuous decrease in Pt underlying surface atoms to reach Rh coverage of more than 65% for Rh_{200} (Figure 3B). It is worth noting that up to 20% of

the Pt atoms initially present at the surface of the electrode are hindered by Rh adatoms after as few as 15 electrodeposition pulses. Rh deposits are initially forming Rh on Pt monolayer species (2D lateral growth), as illustrated by the unique and well-defined H_{upd} sharp contribution at -110 mV (Figure 2). This observation is in close agreement with seminal studies of Rh deposition on Pt single crystals, the H_{upd} contribution at -110 mV being attributed to sorption processes from well-ordered Rh monolayers onto Pt(100) single-crystal electrodes [46]. Also, this peak is similar to that observed during potentiodynamic Rh electrodeposition study published elsewhere [47], without evidence of any bare Rh island formation. It would appear Rh atoms tend to initially nucleate at underlying Pt(100) step atoms, as evidenced by the concomitant H_{upd} peak decrease from the Pt(100) step sites ($E_p = 0.00$ V). In contrast, the H_{upd} currents from Pt(100) terraces at +110mV are almost unaffected for $Rh_{\leq 15}$.

For $Rh_x \geq 15$ pulses, the appearance of a new H_{upd} at -170 mV is observed (Figure 2 and inset of Figure 3B). The appearance of an additional Rh feature for $Rh_x \geq 15$ corresponds to the growth of second and third Rh layers [48]. The latter peak linearly increased with further increases in the number of Rh deposition pulses, indicating the continuous growth of Rh islands, whereas the contribution of the pseudomorphic 2D Rh adlayer at -110 mV remains constant (Figure 3). This could indicate that the growth of 3D Rh islands is not occurring on previously formed 2D Rh adlayers (the intensity of the peak at $E_p = -100$ mV would be expected to decrease in that case). However, it would be surprising that 3D island formation would not be initiated at already formed 2D Rh adlayers. Thus, most probably, the constant intensity of the peak at $E_p = -100$ mV for $Rh_{x \geq 15}$ reflects the fact that an equilibrium has been reached between Rh deposition at Rh 2D adlayers to form Rh 3D island and deposition at unoccupied Pt(100) step sites. This picture is consistent with the noticeable decrease of the H_{upd} contribution of Pt(100) step sites at $E_p = 0.00$ V and Pt (100) terraces at $E_p = +110$ mV.

To understand the peculiar growth mechanisms of Rh on Pt(100), it is necessary to consider the texture of the first Rh electrodeposited layers (after few electrodeposition pulses). These layers are strongly influenced by the structural properties of the underlying Pt substrate. The substrate's influence may change during subsequent Rh growth, and the mechanisms governing formation of the first and second textures of Rh electrodeposits are expected to be different [49]. In the case of Rh electrodeposition onto polycrystalline substrate (preferentially-oriented (100) Pt surfaces in our case), interaction between the Rh atoms and those of the Pt substrate is relatively strong [50]. Thus, the initial growth stages of the pseudomorphic Rh layer are epitaxially influenced by the crystalline structure of the underlying Pt domains, and Rh(100) ensembles are formed (up to two pulses). A gradual transition towards polycrystalline structure is expected upon increasing Rh deposit thickness, due to crystalline defect formation by non-coherent nucleation [51 and references therein]. This is believed to occur upon 15 pulses, according to the Rh 3D growth probed in Figures 2 and 3.

This peculiar mechanisms agrees also closely with thin film growth thermodynamics [52]. Rhodium surface energy (2.53 J m^{-2}) [53] is higher than that of platinum (2.49 J m^{-2}) [54] and its lattice constant is approximately 5% smaller. While a 5% lattice mismatch is sufficient to affect the growth mode [55], the fact that Rh possesses a larger surface energy than Pt causes the deposited Rh overlayer to transform from a kinetically-stable overlayer into bulk (thermodynamically-stable) Rh crystallites, i.e. a minimization of the total surface energy system. For comparison purposes, the surface energy of palladium (1.64 J m^{-2}) [54] is significantly lower than that of platinum (2.49 J m^{-2}) [56] with a 1% lattice mismatch. Therefore, extended Pd monolayers can form on platinum, and the system readily attains equilibrium with respect to film morphology. Accordingly, Pd potentiostatic growth on Pt (100) nanostructured surfaces similar to those studied here demonstrates the formation of a complete Pd monolayer without any second or third Pd layer (3D island) formation [57].

TEM images for $Rh_{x>15}$ confirm that increasing the number of electrodeposition pulses increased Rh deposited thickness and the presence of Rh 3D islands. In the case of $Rh_{x=30}$ (Fig. 4A), Rh thickness remains low, *ca.* < 5 nm, and occurs conformably on the outmost Pt nanostructures. For $Rh_{x=200}$ (Fig. 4B), secondary growth of Rh dendrites is observed on top of underlying pine-tree shaped nanostructures. In both cases, Rh deposition occurred on the entire Pt sections, which is expected from the applied parameters used during the pulsed electrodeposition procedure.

Surface coverages obtained from XPS analyses were compared to those obtained by H_{upd} charge integration. For Rh_{30} and Rh_{200} , Rh coverages determined from voltammetry profiles (28 and 65%, respectively) were lower than their corresponding XPS equivalent (36 and 85%, respectively). So, while both values agree reasonably well at Rh_{30} , they differ significantly at Rh_{200} . The X-ray inelastic mean free path is *ca.* 1.4 nm for Rh [58]. However, voltammetry is not affected by electron escape depth restrictions/complications. Accordingly, deviation between both set of data is expected as the number of Rh pulses is increased above 15, where a transition is observed between 2D and 3D growth modes, with Rh concentrations determined by XPS measurements being overestimated compared to voltammetry. That being said, XPS analyses are consistent with the Rh coverage value obtained by H_{upd} charge integration.

Voltammetric H_{upd} features in alkaline media (Figure 5) are similar to those observed in acid solution (Figure 2). The Rh monolayer peak (E_p at *ca.* -0.65 V), which indicates Rh atoms deposition on Pt atoms, continuously increases with Rh content, concomitant with the decrease of the H_{upd} desorption peak from Pt(100) step sites (E_p at *ca.* -0.55 V). When compared with Figure 2, complimentary information is obtained for a high number of Rh electrodeposition pulses. These include the presence of two separate contributions (see inset of Fig. 4 at -0.75 V and -0.70 V) associated with the second and third Rh layers, respectively [45]. Finally, marked contributions of

hydroxide formation and double layer charging effects are also clearly seen at potentials above *ca.* -0.45 V, with increasing Rh surface content.

Addition of 0.1 M NH₃ in the alkaline solution (Figure 6A) leads to a massive anodic current increase beginning at -0.45 V, due to N₂ formation in this potential range [24, 33]. The upper potential limit was restricted to -0.30 V to avoid surface poisoning intermediates, which will impede assessment of the Pt/Rh_x surfaces' intrinsic activity. This potential limit is deliberately chosen, based on the stability of consecutive voltammetric profiles in this potential range (Figure S1).

Anodic current density at -0.30 V for bare Pt (0.53 mA cm⁻²) increases slightly in the presence of minute surface amounts (Rh₁) to 0.55 mA cm⁻² (Figure 6B). It then decreases and levels off at 0.45 mA cm⁻² for Rh₂ and Rh₁₅, before continuously decreasing upon further Rh addition. For Rh₂₀₀, NH₃ current density was rather low (0.10 mA cm⁻²). This aligns with previous work on Rh metallic flag electrodes, which was one order of magnitude less active towards NH₃ oxidation than Pt [33]. It is worth bearing in mind that any of the Pt/Rh_x electrodes prepared in this work have a roughness factor around 40, which gives substantial geometric current densities expressed in mA cm⁻²_{geometric}.

As it was discussed previously, Rh_x deposits were present only under the form of sub monolayer (2D growth) for $x \leq 2$. For $x = 1$, there is a small but noticeable increase of the anodic current for the oxidation of NH₃ (Figure 6B). There is definitely a beneficial effect of depositing minute amount of Rh atoms on Pt(100) even if they are covering the underlying Pt atoms, therefore decreasing by *ca.* 10% the number of Pt atoms exposed to the electrolyte. This is reminiscent of what was observed upon decoration of the same substrate by minute amount of Ir [26]. For $x = 2$ and 15, the anodic current levels off at 0.45 mA cm⁻², while the number of Pt atoms that are not covered by Rh decreases by another 3%. Upon further deposition of Rh _{$x > 15$} , the large drop of the anodic current seems to be correlated to the significant loss of Pt surface atoms accessible to the electrolyte. Indeed, the peak current observed in the CVs of Figure 6A scales

with the fraction of Pt atoms not covered by Rh atoms and available to react with NH_3 (Figure 6C). So, except for very low Rh loading ($x < 2$), increasing x values clearly leads to enhanced Rh loadings, with varied distribution of these Rh species at the Pt surface. However, these Rh species block and disrupt underlying active Pt(100) sites without contributing significantly to the anodic current for the oxidation of NH_3 at $E = -0.30$ V. Again, the same trend of decreasing current density was observed for decoration with Ir atoms when the number of pulses was increased [26].

The presence of Rh adatoms systematically lowered oxidative NH_3 dehydrogenation processes (*cf* Figure 7A) as well as the onset potential value (arbitrarily fixed at $20 \mu\text{A cm}^{-2}$) from *ca.* -400 mV for bare Pt to *ca.* -450 mV for any Rh-containing surfaces. It should be noted that the onset potential had already shifted towards lower values in the presence of minute quantities of Rh (Rh_1), confirming rhodium's presence and influence at such low surface coverage. This is expected considering that the DFT calculated adsorption energy of atomic N [31] on Rh (448 kJ mol^{-1}) is higher than at Pt (394 kJ mol^{-1}), implying a lower onset potential for NH_3 oxidation. Moreover, NH_3 was also found to be oxidatively dehydrogenated at significantly lower potentials on Rh than on bare Pt [33], as shown by the 100 mV negative shift of the quasi-reversible peaks between bare Pt (at -0.64 V) and Rh-rich surfaces (at -0.74V). This leads to poisoning surface intermediates, N_{ads} , at much lower potentials than on Pt [33], and a lower overall activity for NH_3 oxidation on Rh-modified surfaces.

As seen in Figure 7B, Tafel slope for Pt exhibits a 60 mV/dec relationship, which agrees with similar independent studies [59]. This Tafel slope was identified as the dehydrogenation processes from adsorbed amine ($\text{NH}_{2\text{ads}}$) to imine (NH_{ads}) as being the rate determining step in the overall NH_3 conversion [22,59]. For Rh-containing surfaces, a 120 mV/dec slope was obtained. The latter $2RT/F$ Tafel slope during NH_3 anodic oxidation is attributed to the first electron transfer reaction associated with formation of adsorbed amine ($\text{NH}_{2\text{ads}}$).

Chronoamperometric experiments were also performed on the Rh_x/Pt electrodes to monitor NH₃ oxidation stability over time. A representative example is shown in the inset of Figure 8 for Rh₁. The full set of current densities, obtained following 10 minutes of electrolysis in the presence of 0.1 M NH₃, is presented in Figure 8. It is clear that at low potentials ($E < -0.37$ V), NH₃ current density remains higher for Rh_x electrodes compared to bare Pt, which agrees with previous conclusions drawn from the lower onset potential during potentiodynamic results (Figure 7). For $E > -0.37$ V, NH₃ current densities at Rh_{x \leq 15} are similar to those obtained for Pt, whereas for Rh-rich surfaces, the current density values systematically decreased as x values increased. Once again, such electrochemical behavior under constant polarization conditions is similar to that described in Figure 6, with Rh₂₀₀ being rather inactive for NH₃ conversion.

The electrochemical stability of the various Pt/Rh_x surfaces was assessed by performing a final voltammetric characterization in 0.5 M H₂SO₄ solution (Figure S2). Similar features (preferential (100) surface texturation and electrochemically-active surface area) were obtained for all electrocatalysts studies, but a slight loss of Rh was noted for Rh-rich electrodes. This finding highlights the robustness and durability of the nanostructured Pt films under the applied NH₃ electrolysis conditions.

Conclusions

Nanostructured Pt electrodeposits with a preferential (100) surface orientation were prepared and subsequently functionalized by pulsed electrodeposition of rhodium. A wide range of Rh coverage was obtained by simply varying the number of Rh pulses. At low pulse number (Rh _{\leq 15}), Rh atoms were found to preferentially adsorb on Pt (100) step sites to form a 2D deposit (Rh on Pt). At higher pulse number (Rh _{$>$ 15}), 3D Rh islands are formed that partially covers the Pt(100) terraces. For minute amount of Rh, the preferential deposition of Rh atoms at Pt(100) step sites close to the Pt(100) terraces, where dehydrogenation of NH₃ is occurring, provides the

OH- species needed to complete the oxidation of NH_3 . However, this beneficial effect is gradually lost for larger coverage since Rh atoms are not particularly active for NH_3 electro oxidation and they partially obscure the most active Pt(100) terrace sites.

Acknowledgements

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canada Research Chair program. We also thank the Armstrong Monitoring Corporation for its financial support and our very fruitful discussions. High resolution scanning electron microscopy was carried out at the Canadian Centre for Electron Microscopy, a facility supported by the Canada Foundation for Innovation under the Major Science Initiative program, NSERC, and McMaster University.

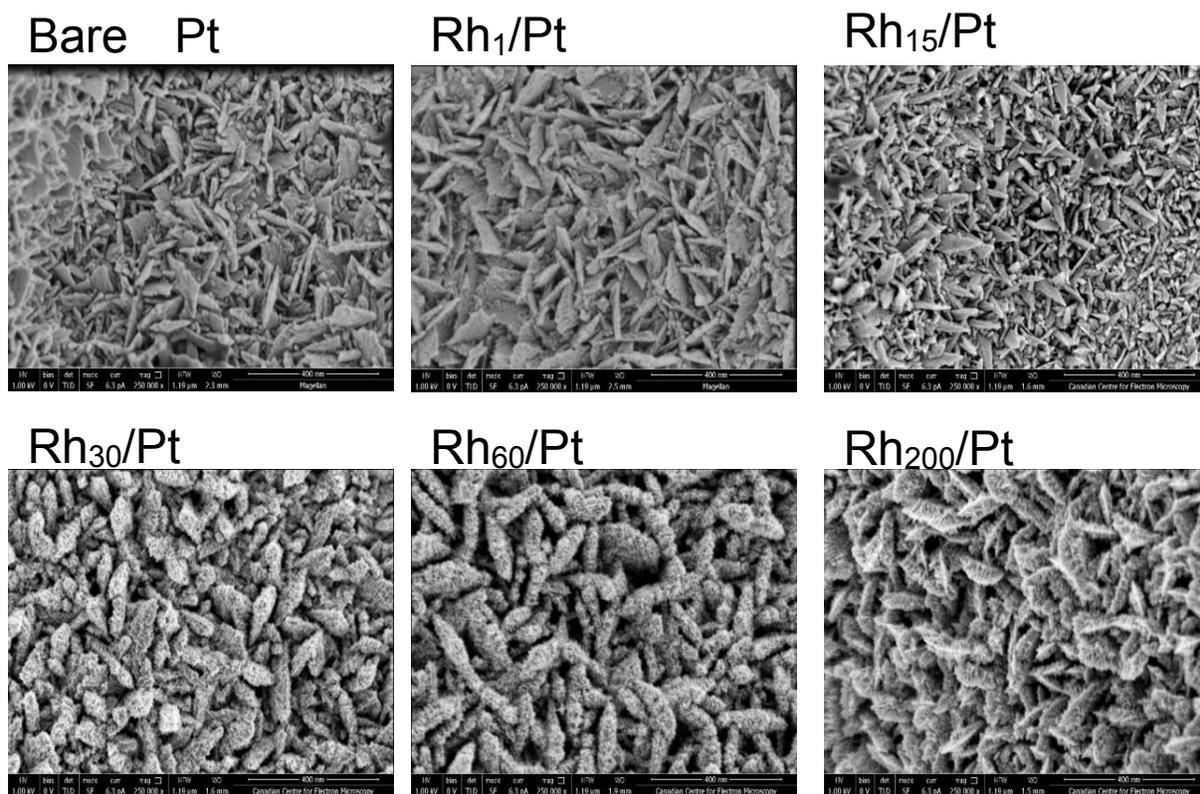


Figure 1 SEM micrographs for Rh_x/Pt electrodes, where x denotes the number of rhodium pulses.

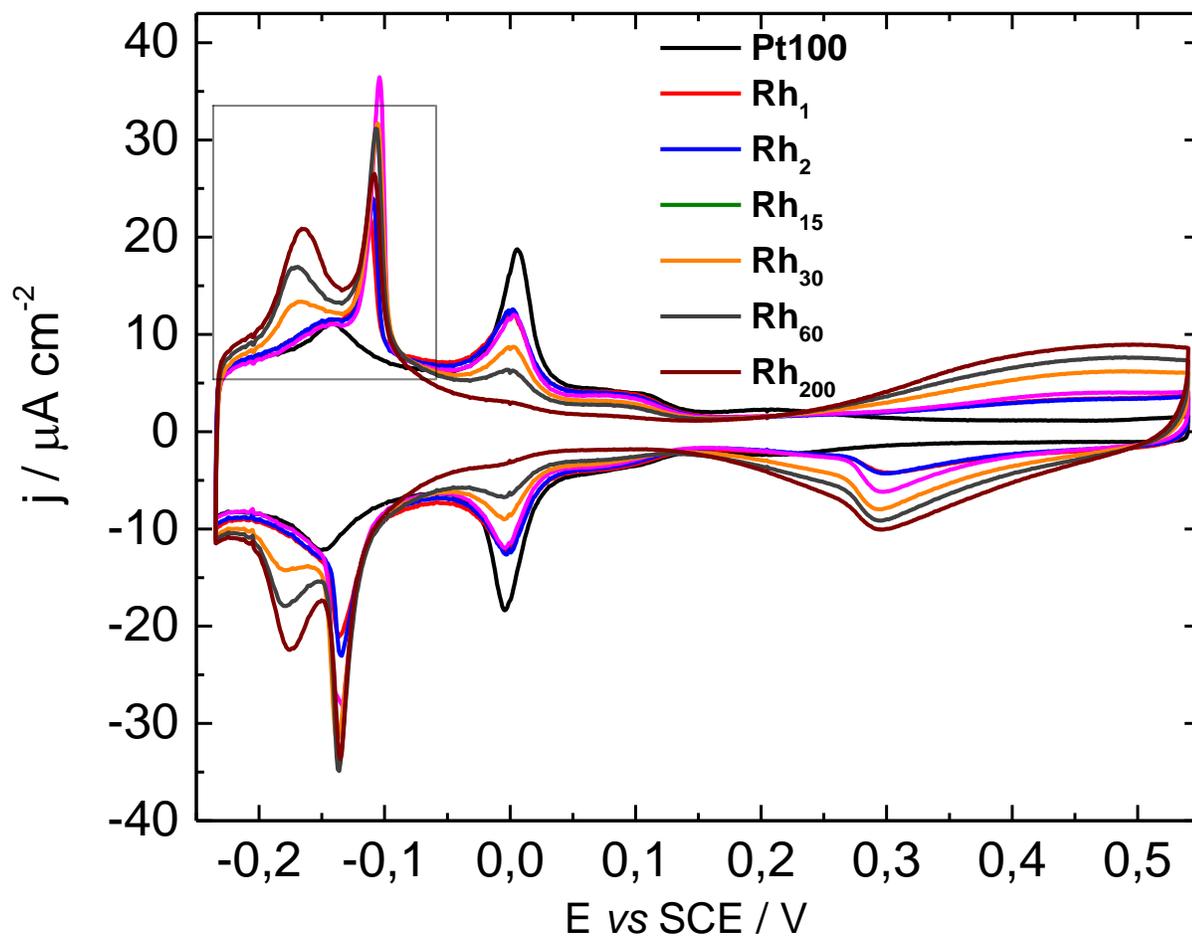


Figure 2 Cyclic voltammetry profiles (10 mV s^{-1}) for Rh_x/Pt electrodes in 0.5 M H₂SO₄.

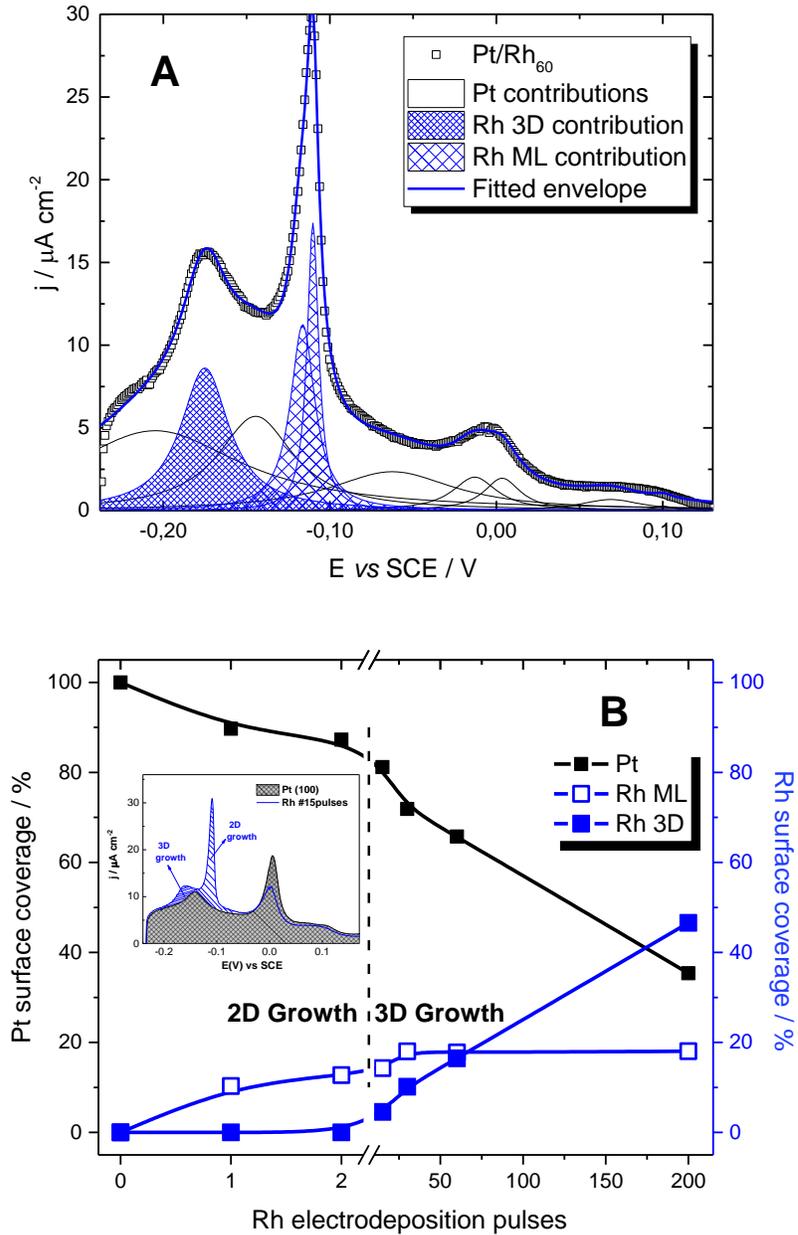


Figure 3 In (A), H_{upd} deconvoluted contributions for the speciation of Rh 2D (monolayer, ML), Rh 3D (multilayer) and free Pt atoms (Pt not covered by RH atoms); (B) proportion of Rh ML, Rh 3D and free Pt atoms as a function of Rh electrodeposition pulses. These data were obtained from H_{upd} desorption profiles shown in Figure 2.

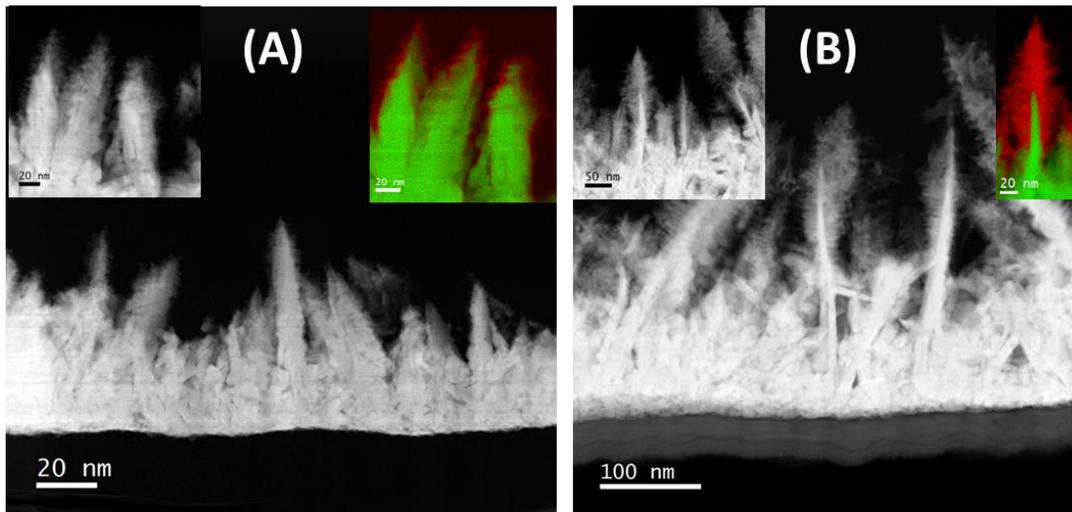


Figure 4 TEM images of Pt nanostructures following Rh electrodeposition sequence of (A) $Rh_{x=30}$ and (B) $Rh_{x=200}$. Inserts correspond to higher magnification images and associated EELS analyses (see the experimental section for details).

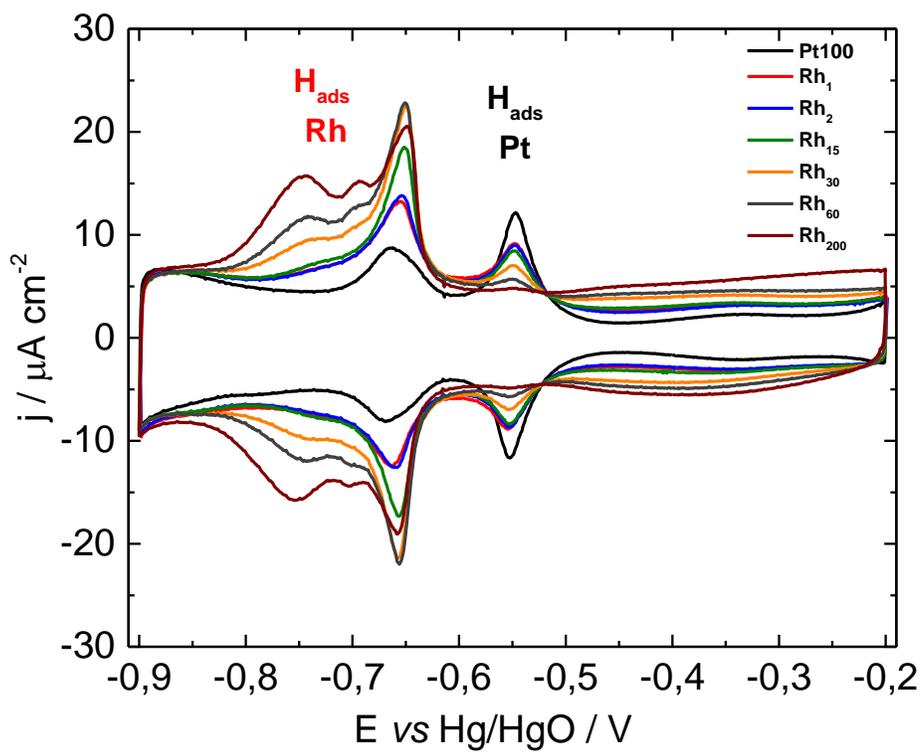
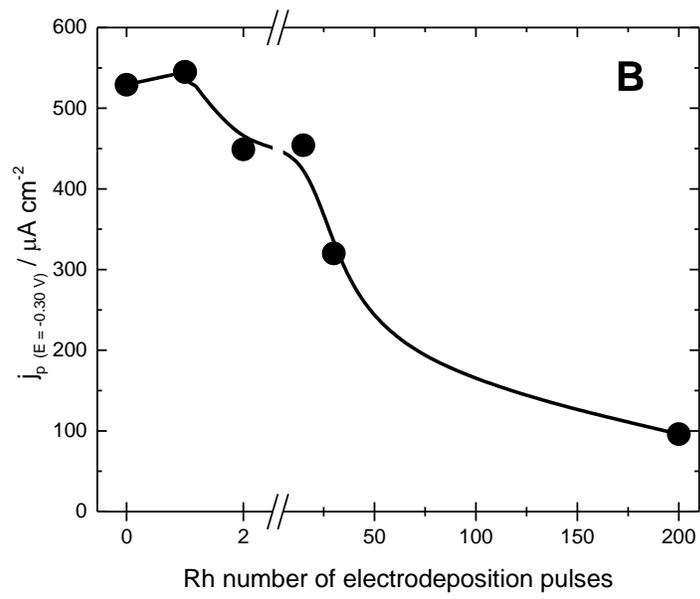
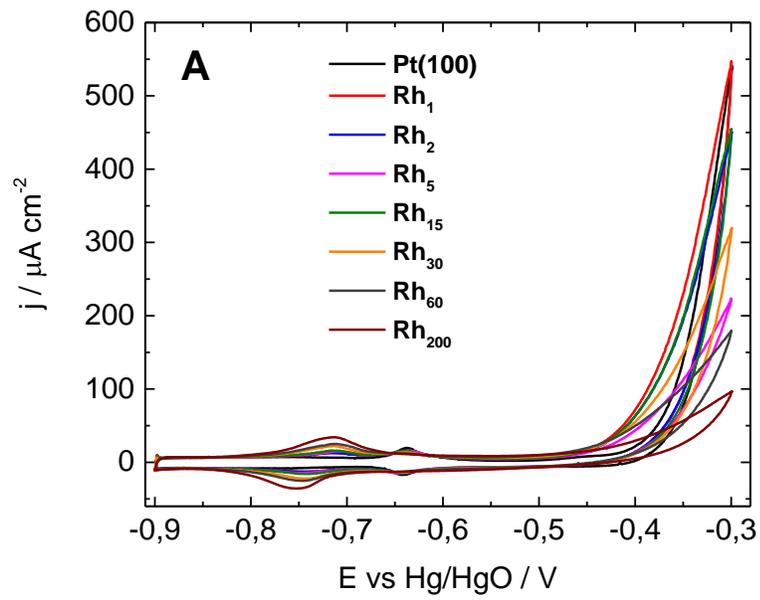


Figure 5 CVs (10 mV s^{-1}) for $\text{Rh}_{x\#}\text{Pt}$ electrodes in 1M NaOH. Specific (de-)hydrogenation surface processes from Rh and Pt are represented by the shaded areas.



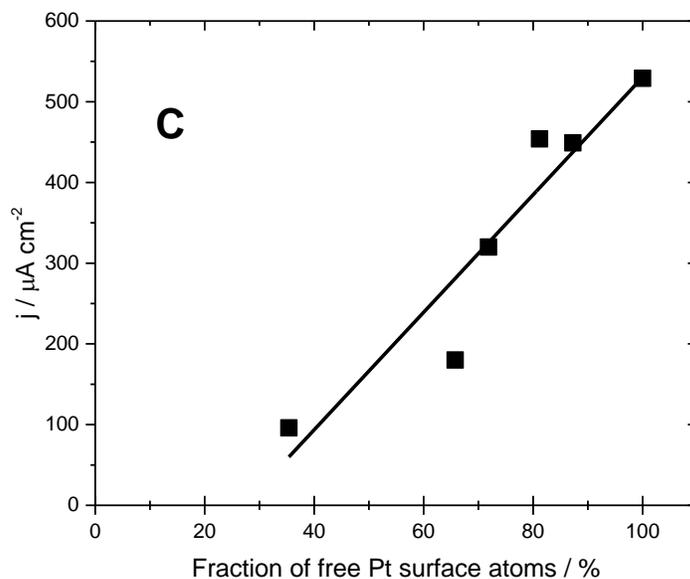


Figure 6 In (A), cyclic voltammetry profiles (10 mVs^{-1}) in $0.1 \text{ M NH}_3 + 1 \text{ M NaOH}$, (B) corresponding current densities recorded at -0.30 V and (C) variation of the current densities recorded at -0.30 V versus the fraction of Pt atoms that are not covered by Rh.

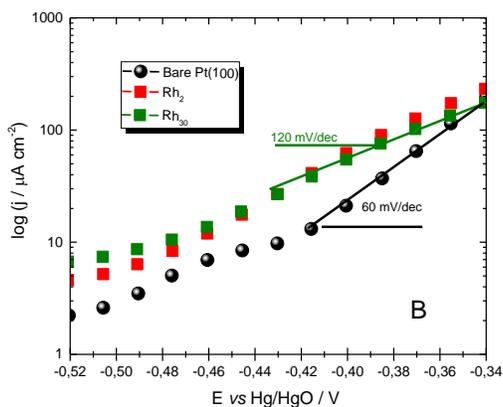
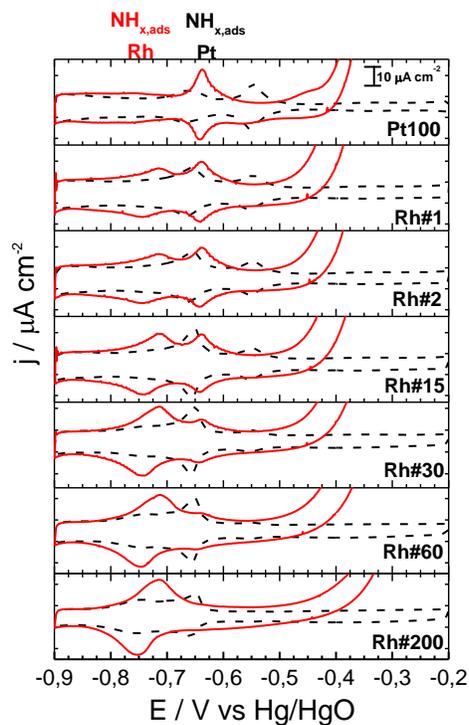


Figure 7 In (A), CV (10 mVs^{-1}) for Rh_x/Pt surfaces in 1 M NaOH (dashed lines) and in presence of 0.1 M NH_3 (solid lines); and (B) corresponding current densities expressed as $\log j$ vs potential. Lines of 60 and 120 mV dec^{-1} slopes are also shown.

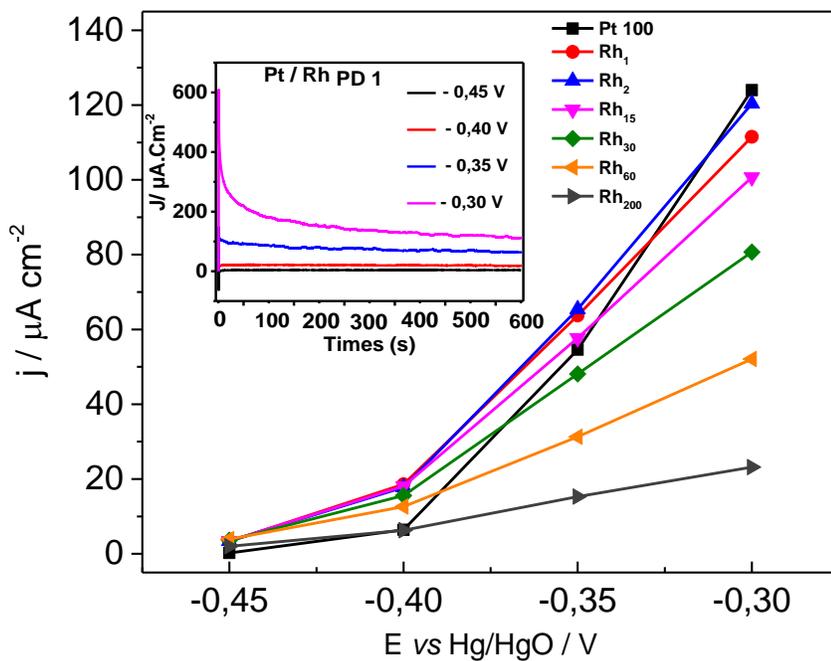


Figure 8 Current densities at Pt/Rh_x surfaces following constant potential polarization for 10 minutes in 1 M NaOH + 0.1 M NH₃. The inset shows one representative i-t curve obtained during potentiostatic NH₃ oxidation.

References

- 1) N. M. Marković, H A. Gasteiger and P N. Ross (Jr.), *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 6715.
- 2) M. Duca, M.C. Figueiredo, V. Climent, P. Rodriguez, J.M. Feliu, M.T.M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 10928.
- 3) A.V. Rudnev, E. B. Molodkina, M. R. Ehrenburg, R. G. Fedorov, A. I. Danilov, Yu. M. Polukarov, J. M. Feliu, *Russ. J. Electrochem.*, **45** (2009) 1052.
- 4) B. Álvarez-Ruiz, R. Gómez, J. M. Orts and J. M. Feliu, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) D35.
- 5) A. Boronat-González, E. Herrero, J. M. Feliu *J. Solid. State Electrochem.*, **18** (2014) 1181.
- 6) Y. Tong, L. Lu, Y. Zhang, Y. Gao, G. Yi, M. Osawa and S. Ye, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 18836.
- 7) N.M. Markovic, M.L. Avramov-Ivić, .N.S. Marinković, R.R. Adžić, *J. Electroanal. Chem.*, **312** (1991) 115.
- 8) H. Li; Y. Li, M.T.M. Koper and F.J. Calle-Vallejo, *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2014) 15694
- 9) D Skachkov, C V Rao and Y Ishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 25451.
- 10) F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 12914.
- 11) H. Gerischer, A. Mauerer, *J. Electroanal. Chem.*, **25** (1970) 421.
- 12) G. Novell-Leruth, A. Valcarcel, A. Clotet, J.M. Ricart and J. Perez-Ramirez, *J. Phys. Chem B.*, **190** (2005) 18061.
- 13) I. Katsounaros, T. Chen, A. A. Gewirth, N. M. Markovic, and M. T. M. Koper, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (2016) 387.
- 14) Y. Yu, Q. Zhang, B. Xu, *Prog. In Chem.*, **16** (2004) 520.
- 15) S. Cheong, J.D. Watt, R.D. Tilley, *Nanoscale* **2** (2010) 2045.

- 16) B. Geboes, J. Ustarroz, K. Sentosun, H. Vanrompay, A. Hubin, S. Bals, T. Breugelmans, *ACS Catal.*, 6 (2016) 5856.
- 17) Y. Li, X-H. Xia, *J. Nanosci Nanotech.*, 16 (2016) 12388
- 18) C. Roy, E. Bertin, M.H. Martin, S. Garbarino, D. Guay, *Electrocatal.*, 4 (2013) 76.
- 19) E. Bertin, S. Garbarino, D. Guay, J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, J.M. Feliu, *J. Power Sources* 225 (2013) 323.
- 20) E. Bertin , C. Roy , S. Garbarino , D. Guay, J. Solla-Gullón , F.J. Vidal-Iglesias , J.M. Feliu, *Electrochem. Commun.*, 22 (2012) 197.
- 21) W. Peng, L. Xiao, B. Huang, L. Zhuang, J. Lu, *J.Phys. Chem. C*, 115 (2011) 23050.
- 22) H.G. Oswin, and M. Salomon, *Can. J.Chem.* 41 (1963) 1686.
- 23) L. Candido, and J.A.C Ponciano Gomes, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 1146.
- 24) D. Finkelstein, E. Bertin, S. Garbarino, D. Guay, *J Phys. Chem. C*, 119 (2015) 9860.
- 25) O.A. Petrii, *J. Solid State Electrochem.*, 12 (2008) 609.
- 26) N. Nzone Fomena, S. Garbarino, J. Gaudet, L. Roué and D. Guay, *ChemElectroChem.*, doi: 10.1002/celec201600844
- 27) I. Bakos, S. Szabo, *J. Electroanal. Chem.*, 547 (2003) 103.
- 28) P.N. Ross, K. Kinoshita, A.J. Scarpellino, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.* 59 (1995) 177
- 29) Narayanamoorthy, B,Datta, K.K.R. Eswaramoorthy, M. , Balaji, S. *ACS Catal*, 4 (2014) 3621.
- 30) L. [Rao, Y-X Jiang, B-W Zhang, S-G. Sun](#), *Phys Chem Chem Phys.*, 16 (2014) 13662.
- 31) H. M. T. Assumpção, R. M. Piasentin, P. Hammer, R. F. B. De Souza, G. S. Buzzo, M. C. Santos, E. V. Spinacé, A. O. Neto, J. C. M. Silva, *Appl. Cat. B: Environ.*, 174-175 (2015) 136.

- 32) F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J Power Sources*, 171 (2007) 448.
- 33) A. C. A. de Vooy, M. T. M. Koper, R. A. van Santen, J. A. R. van Veen, *J Electroanal Chem* 506 (2001) 127.
- 34) B. K. Boggs and G.G. Botte, *Electrochim. Acta*, 55 (20110) 5287-5293
- 35) E P. Bonnin, E J. Biddinger, G. G. Botte, *J. Power Sources*, 182 (2008) 284-290.
- 36) C.R.K. Rao, D.C. Trivedi, *Coord. Chem. Rev.*, 249 (2005) 613.
- 37) R. Gomez, A. Rodes, J.M. Perez, J.M. Feliu and A. Aldaz, *Surf. Sci.*, 344 (1995) 85.
- 38) F. J. G. de Dios, R. Gomez and J.M. Feliu, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 659.
- 39) P. Perret, T. Brousse, D. Belanger, D. Guay, *J. Electrochem Soc.*, 156 (2009) A645.
- 40) Q-S. Chen, J. Solla-Gullón, S.-G. Sun, J.M. Feliu, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 7982.
- 41) J. Solla-Gullón, P. Rodríguez, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, *Phys. Chem. Chem., Phys.* 10 (2008) 1359.
- 42) A. Ponrouch, S. Garbarino, E. Bertin, C. Andrei, G.A. Botton, D. Guay, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 4172.
- 43) S. Garbarino, A. Ponrouch, S. Pronovost, J. Gaudet, D. Guay, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 1924.
- 44) L. Fang, F.J. Vidal-Iglesias, S.E. Huxter, G.A. Attard, P.B. Wells, *Surf. Sci* 631 (2015) 258.
- 45) G.A. Attard, R. Price, A. Al-Akl, *Surf. Sci.*, 335 (1995) 52.
- 46) F. J G de Dios, R Gomez, and J M. Feliu, *Langmuir* 24 (2005) 7439.
- 47) M. Duca, J. Knightley, S. Garbarino and D. Guay, *submitted for publication*.

- 48) L. Fang, F.J. Vidal-Iglesias, S.E. Huxter, G.A. Attard, *J. Electroanal. Chem.* 622 (2008) 73.
- 49) V.M. Kozlov, L. P Bicelli, *Math Chem Phys.*, 77 (2002) 289.
- 50) H Yildirim, S K.R.S. Sankaranarayanan, and J P. Greeley, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 22469.
- 51) L.P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele and L. D Urzo, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 356.
- 52) J.H. van der Merwe, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 7 (1978) 209.
- 53) M. Methfessel, D. Henning and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4816.
- 54) W.R. Tyson and W.A. Miller, *Surf. Sci.* 62 (1977) 267.
- 55) F.C. Frank and J.H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. A* 198 (1949) 205.
- 56) W.R. Tyson and W.A. Miller, *Surf. Sci.* 62 (1977) 267.
- 57) E. Bertin, A. Fleury, C. Roy, M.H. Martin, S. Garbarino and D. Guay *Electrochim Acta* 162 (2015) 237.
- 58) H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn: *Surf. Interf. Anal.* 47 (2015) 871.
- 59) L.A. Diaz, A. Valenzuela-Muniz, M. Muthuvel, and G.G. Botte, *Electrochim. Acta*, 89 (2013) 413.

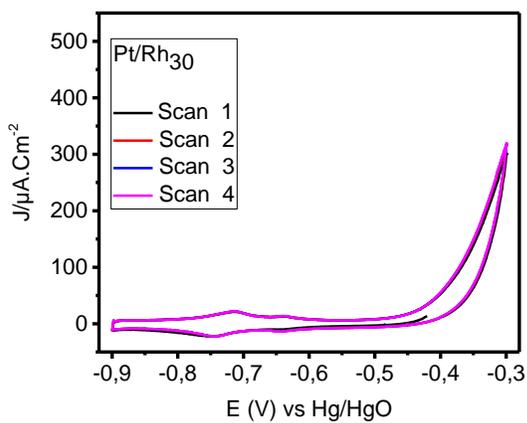
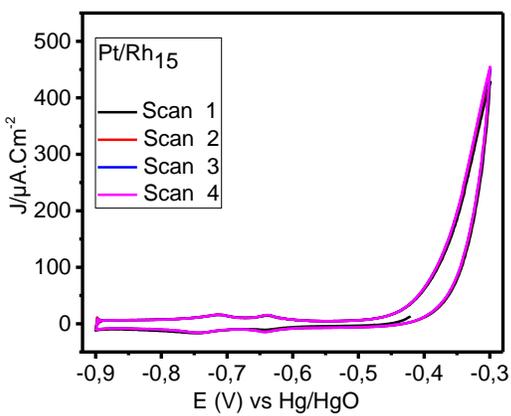
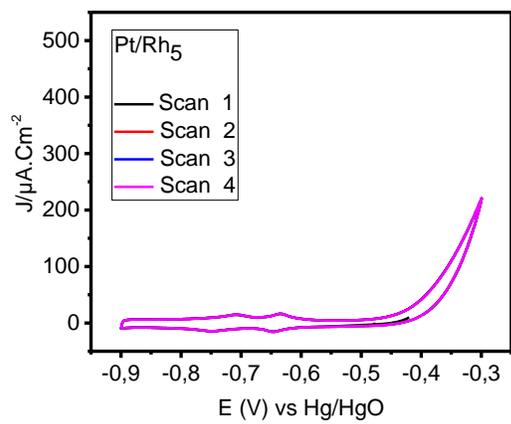
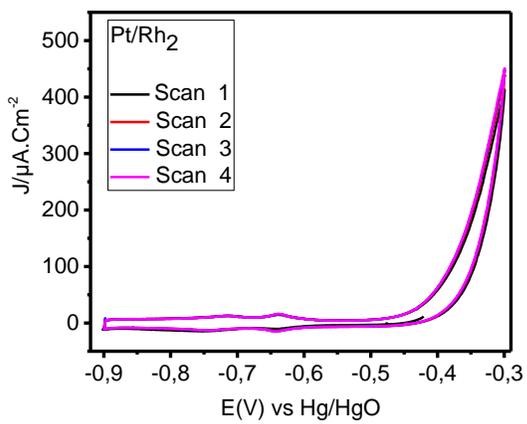
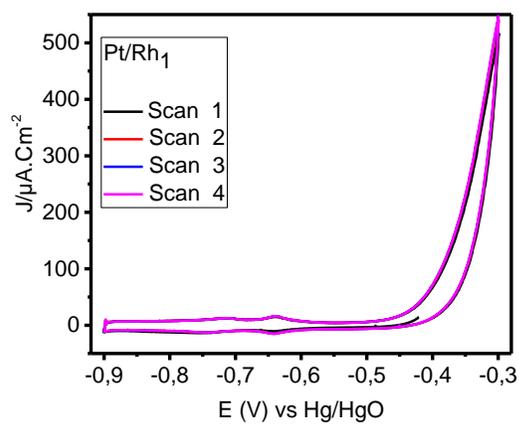
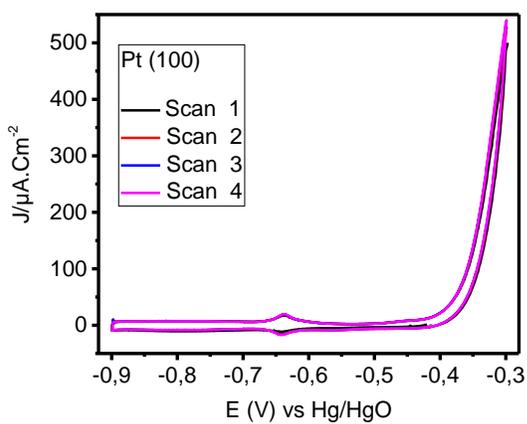
Supplementary Informations

Surface-tailored Pt electrodeposits with Rh entities: impact on NH₃ electro-oxidation

N. Nzone Fomena, S. Garbarino, E. Bertin, G. Botton, L. Roué and D. Guay*

Institut National de la Recherche Scientifique
Énergie, Matériaux et Télécommunications (INRS - EMT)
1650 Lionel Boulet Blvd.
Varenes, Quebec
Canada J3X 1S2

* Corresponding Author
Email: guay@emt.inrs.ca



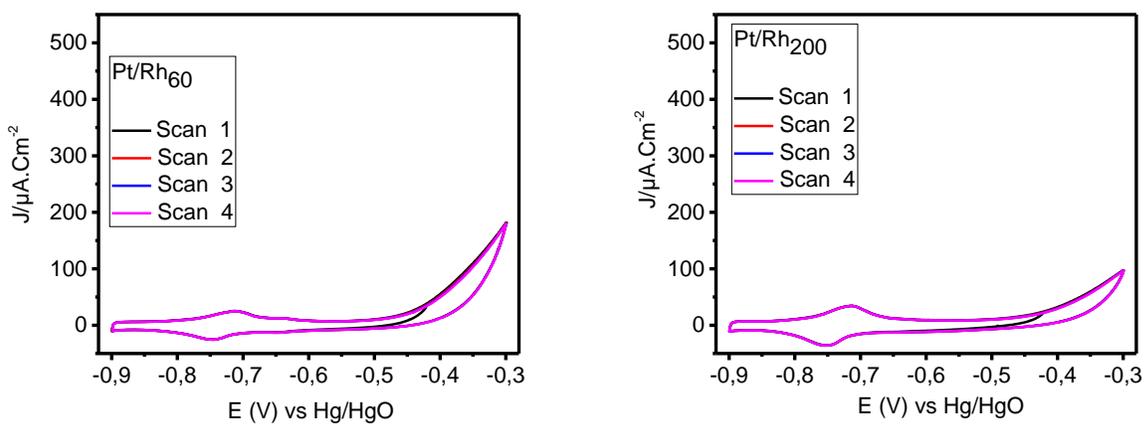


Figure S1 Consecutive CVs (10 mV s^{-1} , from -0.9 to -0.3 V) at Pt/Rh_x in $0.1 \text{ M NH}_3 + 1 \text{ M KOH}$. Potentiodynamic features remained strictly similar after five consecutive CVs.

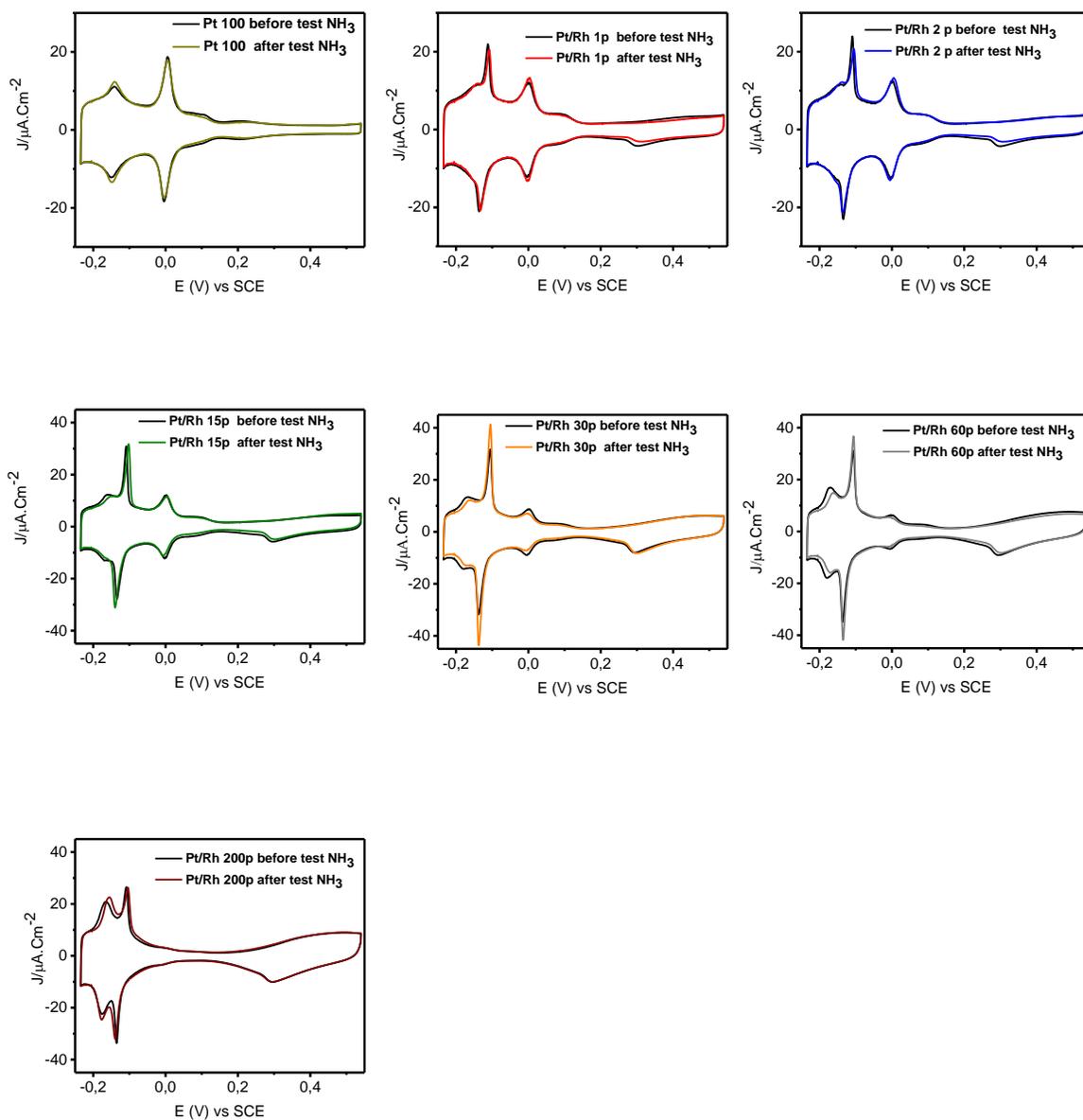


Figure S2 CV profiles (10 mV s^{-1} , $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) for Rh_x/Pt electrodes preceding (black curves) and following (colored curves) a full sequence of electrochemical NH_3 experiments ($1 \text{ M NaOH} + 0.1 \text{ M NH}_3$).

5. RÉFÉRENCES :

- 1 Worldmeters, « Population mondiale »: <http://www.worldometers.info/fr/population-mondiale/> , consulté en Février 2017.
- 2 Connaissance des Énergies, « Consommation d'énergie finale dans le monde » : <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/consommation-d-energie-finale-dans-le-monde-0> , consulté en Février 2017.
- 3 F. Deslile, V. Leblond, S. Nolet, J. Paradis, « Inventaire québécois des émissions de gaz à effets de serre en 2012 et leur évolution depuis 1990 », Gouvernement du Québec (2015) p.8.
- 4 Protocole de Kyoto, Conventions Cadres des Nations Unies Sur les Changements Climatiques « article 3 » (1998) p.3.
- 5 Connaissance des Énergies, « Conference of the Parties, COP » : <http://www.connaissancedesenergies.org/climat-quest-ce-quune-cop-141022> , consulté en Février 2017.
- 6 GIEC, « 5ième rapport sur les changements climatiques et leur évolutions futures, partie 3, Atténuation des changements » : www.leclimatchange.fr , (2014) p.3, consulté en Février 2017.
- 7 Secrétariat de REN21, « Rapport sur le statut mondial des énergies renouvelables » (2016) p.6, 9.
- 8 Environnement et Changement Climatique Canada, « Inventaire des Polluants Atmosphériques (IEPA) » : www.ec.gc.ca, consulté en Février 2017.
- 9 P.-A. Bourque, « Le cycle de l'azote » <http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s3/cycle.azote.html> Université de Laval, Département de Géologie et de Génie Géologique, consulté en Décembre 2016.

- 10 E. J. Bouwer, P. B. Crowe, America Water Works Association, 80 (1988) 82-93.
- 11 Santé Canada, « Recommandation pour la qualité de l'eau potable au Canada : Document technique » (Juin 2013) p.9.
- 12 Environnement et Changement Climatique Canada, « Indicateurs canadiens de durabilité pour l'environnement : Émissions de polluants atmosphériques » (Mai 2016).p. 6, 18, 20.
- 13 B. Timmer, W. Olthuis, A. Van der Berg, Sensors and Actuators B, 107 (2005), 666-677.
- 14 K. Zakrzewska, Thin Solid Films, 391 (2001) 229-238.
- 15 European Space Agency, « Catalysis or make it happen? » ESA, Impress Education: <http://spaceflight.esa.int/impress/text/education/Catalysis/index.html> (2017) consulté en Janvier 2017.
- 16 A. Fernandes, M. J. Pacheco, L. Ciríaco, A. Lopes, Applied Catalysis B: Environmental 176 (2015) 183-200.
- 17 H. B. Beer, Journal of Electrochemical Society, 127 (1980) 303C-307C.
- 18 P.C.S Hayfield, Platinum Metals Review, 42 (1998) 27-33.
- 19 F. Cardarelli, « Élaboration d'anodes stables en dimension du type métal/tantale/oxyde électrocatalytique pour le dégagement d'oxygène en milieu acide, thèse doctorale en génie des procédés » Génie Chimique et Électrochimie, Université Paul-Sabatier, Toulouse, (1996) p. 14-15.
- 20 A. R. de Andrade, P. M. Donate, P. P. D Alves, C. H. V. Fidellis, J. F. C. Boodts, J. Electrochemical Society, 145 (1998) 3839-3843.
- 21 K. Schumpelt, Journal of Electrochemical Society, 80 (1941) 489-498.

22 J.-P. Gueneau de Mussy, J. V. Macpherson, J.-L. Delplancke, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1131-1141.

23 K.-W. Kim, Y.-J. Kim, I.-T. Kim, Gun- Il -Park, E.-H. Lee, *Water Research*, 40 (2006) 1431-1441.

24 J. Bousquet, « Propriétés optiques et électroniques du diamant fortement dopés au bore » PhD thesis Physique et Nanosciences, Institut de Néel CNRS, Université de Grenoble (2015) p. 2-3.

25 M. A. Q. Alfaro, S. Ferro, C. A. M. Huitle, Y. M. Vong, *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, 17 (2006) 227-236.

26 Y. V. Pelskov, A. Y. Sakharova, M. D. Krotova, *Journal of electroanalytical and Interfacial Electrochemistry*, 228 (1987) 19-87.

27 M. Panizza, G. Cerisola, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 191-199.

28 A. Kraft, *International Journal of Electrochemical Science*, 2 (2007) 355- 385.

29 A. Kapalka, L. Joss, A. Anglada, C. Comninellis, K. M. Udert, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 1714-1717.

30 A. Kapalka, S. Fierro, Z. Frontistis, A. Katsaounis, S. Neodo, O. Frey, Nico de Rooij, K. U. Udert, C. Comninellis, *Electrochimica Acta* , 56 (2011) 1361-1365.

31 N.-L. Michels, A. Kapalka, A. A. Abd-El- Latif, H. Baltruschat, C. Comninellis, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 1199-1202.

32 M.E.Henry Bergamnn, J. Rollin, *Catalysis Today*, 124 (2007) 198-203.

33 M. E. Henry Bergamnn, J. Rollin, T. Lourtchouk, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 2102-2107.

- 34 A.M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, F. Ferrara, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008) 979-984.
- 35 L. Marinčić, F.B Leitz , *Journal of Applied Electrochemistry*, 8 (1978) 333-345.
- 36 V. Rosca, M. Duca, M. T.de Groot, M. T.M. Koper, *Chemical Reviews*, 109 (2009) 2209-2244.
- 37 K.-W. Kim, Y.-J. Kim, I.- T. Kim, Gun- Il -Park, E.-H. Lee, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4356-4364.
- 38 R. Halseid, J. S. Wainright, R. F. Savinell, R. Tunold, *Journal of Electrochemical Society*, 154 (2007) B263-B270.
- 39 H. Zöllig, E. Morgenroth, K. M. Udert, *Electrochimica Acta*, 165 (2015), 348-355.
- 40 S. Le Volt « Synthèse et Caractérisation d'électrocatalyseurs à base de platine appliqués à l'oxydation de l'ammoniaque en milieu ammoniacal » Ph.D' thesis, Sciences de l'Énergie et des Matériaux. Université du Québec. Institut Nationale de la Recherche Scientifique, Varennes. (2012) p.53.
- 41 H. Gerischer, A. Mauerer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 25 (1970) 421-423.
- 42 N. J. Bunce, D. Bejan, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 8085-8093.
- 43 H. G. Oswin, M. Salomon, *Canadian journal of Chemistry*, 41 (1963) 1686-1694.
- 44 D. A. Finkelstein, E. Bertin, S. Garbarino, D. Guay, *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 9860-9878.
- 45 I. Katsounaros, T. Chen, A. A. Gewirth, N. N. Markovic, M. T. M. Koper, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 7 (2016) 387-392.

- 46 K. Ravindra, L. Bencs, R. Van Grieken, *The Science of Total environment*, 318 (2004) 1-43.
- 47 D. A. Hansgen, D. D. Vlaschos, J. G. Chen, *Nature Chemistry*, 2 (2010) 484-489.
- 48 E. Müller and F. Spitzer, *Z Electrochem, Angew Physik. Chem.*, 11 (1905) 917.
- 49 K. Sasaki and Y. Hisatomi, *Journal of Electrochemical Society*, 117 (1970) 758-762.
- 50 J. Solla-Gullón, P. Rodriguez, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Journal of Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 1359-1373.
- 51 F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 12914-12919.
- 52 F. J. Vidal-Iglesias, N. García-Aeráez, V. Montiel, J. M Feliu, A. Aldaz, *Electrochemistry Communications*, 5 (2003) 22-26.
- 53 V. Rosca, M. T. M. Koper, *Journal of Physical Chemistry Chemical Physics*, 8 (2006) 2513-2524.
- 54 E. Bertin, C. Roy, S. Garbarino, D. Guay, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, J. M. Feliu, *Electrochemistry Communications*, 22 (2012) 197-199.
- 55 E. Bertin, S. Garbarino, D. Guay, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, J. M. Feliu, *Journal of Power Sources*, 225 (2013) 323-329.
- 56 W. Kossel, « Extending the laws of Bravais [M], *Nachr Ges Wiss göttigen*, » (1927) p.143.
- 57 M.E. Martinsa, C. F Zinolab, G. Andreasena, R.C Salvarezzaa, A.J. Arviaa, *Journal of electroanalytical Chemistry*, 445 (1998) 135-154.
- 58 D. Skachkov, C. V. Rao, Y. Ishikawa, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 25451-25466.

59 B. Alvarez-Ruiz, R. Gómez, J. M. Orts, J. M. Feliu, *Journal of Electrochemical Society*, 149 (2002) D35-D45.

60 R. Imbeault, « Électrooxydation de l'ammoniaque et de l'hydrazine en milieu alcalin : Étude de catalyseurs appliqués à l'optimisation de la production d'énergie ». Ph.D' thesis, Sciences de l'Énergie et des Matériaux. Université du Québec. Institut Nationale de la Recherche Scientifique, Varennes. (2014) p.50.

61 J. F. E Gootzen, A. H. Wonder, W. Visscher, R. A Van Santen, J. A. R Van Veen, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 1851-1861.

62 S. Wasmus, E. J Vasini, M. Krausa, H.T. Mishima, W. Vielstich, *Electrochimica Acta*, 39, (1994) 23-31.

63 A. C. A. De Vooy, M. T. M Koper, R. A. Van Santen, J. A. R. Van Veen, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 506 (2001)127-137.

64 C. H. Bartholomew, *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 17-60.

65 S. Le Vot, D. Reyter, L. Roué, D. Bélanger, *Journal of Electrochemical Society*, 159 (2012) F91-F96.

66 M. Cooper and G. G. Botte, *Journal of Electrochemical Society*, 153 (2006) A1894-A1901.

67 W. Peng, L. Xiao, B. Huang, L. Zhuang and J. Lu, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 23050-23056.

68 L. Candido, J. Antonio C. P. Gomes, 129 (2011) 1146-1151.

69 K. Yao, Y. F. Cheng, *Materials Chemistry and Physics*, 108 (2008) 247-250.

70 J. A. Herron, P. Ferrin, M. Mavrikakis, *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 14692-14701.

71 R.M. van Hardeveld, R.A Van Santen, J.W Niemantsverdriet, *Surface Science*, 369 (1996) 23-35.

72 A. T. Miller, B. Lloyd Hassler, G. G. Botte, *Journal of Applied Electrochemistry*, 42 (2012) 925-934.

73 R. Gómez, M. J. Weaver, *Langmuir*, 18 (2002) 4426-4432.

74 Y. Zhang, X. Xiao, Y. Cao, Y. Cai, J. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013), 2965-2972.

75 Y. Bin-He, J.-F. Jia, H.-S. Wu, *Applied Surface Science*, 339 (2015) 36-45.

76 R. Imbeault, A. Pereira, S.Garbarino, D.Guay, *Journal of Electrochemical Society*, 157 (2010) B1051-B1058.

77 R. Imbeault, D. Reyter, S. Garbarino, L. Roué, D. Guay, *Journal of Physical. Chemistry. C*, 116 (2012) 5262-5269.

78 J. Gustafson, R. Westerström, A. Resta, A. Mikkelsen, J.N Andersen, O. Balmes, X. Torrelles, M. Shmid, P. Varga, B. Hammer, G. Kresse, C.J. Baddeley, E. Lundgren, *Catalysis today*, 145 (2009) 227-235.

79 B. K. Boggs, G. G. Botte, *Electrochimica Acta*, 55 (2010), 5287-5293.

80 K. Endo, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochimica Acta*, 49 (2004)1635-1638.

81 T. L. Lomosco, E. A. Baranova, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 8551-8558.

82 E. Moran, C. Cattaneo, H. Mishima, B. A. López de Mishisma, S. P. Sylvetti, J. L. Rodriguez, E. Pastor, *Journal of Solid State Electrochemistry*,12 (2008) 583-589.

83 S. Le Vot, L. Roué, D. Bélanger, *Electrochimica Acta*, 59 (2012) 49-56.

- 84 E. N. El Sawy, V. I. Birss, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 8244-8252.
- 85 E. N. El Sawy, H. M. Molero, V. I. Birss, *Electrochimica Acta*, 117 (2014) 202-210.
- 86 F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 448-456.
- 87 C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblart, M. Froment, G. Maurin, *Journal of applied Electrochemistry*, 20 (1990) 1025-1032.
- 88 F. Yi, L. Chen, J. Li, J. Li, X. Wang, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 476-479.
- 89 S. Le Vot, L. Roué, D. Bélanger, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 691 (2013) 18-27.
- 90 S. Hyun-Ahn, H. Tan, M. Haensch, Y. Liu, L. A. Benderski, T. P. Moffat, *Energy and Environmental Science*, 8 (2015) 3557-3562.
- 91 M. D. Becker, G. N. Garaventa and A. Visintin, *ISRN Electrochemistry*, 2013 (2013) 1-7.
- 92 F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, P. Rodríguez, E. Herrero, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochimica Acta*, 6 (2004) 1080-1084.
- 93 C. Hamel, S. Garbarino, E. Irissou, M-P. Bichat, D. Guay, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 18931-18939.
- 94 R. Imbeault, D. Finkelstein, D. Reyter, S. Garbarino, L. Roué, D. Guay, *Electrochimica Acta*, 142 (2014) 289-298.
- 95 C. Zhong, W. B. Hu, Y. F. Cheng, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 8064-8072.

96 M. M. SALIM, « Influence de l'acide borique et l'anion chlorures sur les premiers stades d'électrodéposition de cobalt sur platine », mémoire de Magister, Faculté des sciences - chimie appliquée, Université Ferhat ABBAS - Setif 1, Algérie (2010), p.14-16.

97 G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31 (1998) 1927-1949.

97 D. Sabrine, « Électrodéposition et caractérisation de couches métalliques ternaires CuZnSn », mémoire de Magister, Faculté des Sciences - génie électrochimique, Université Ferhat ABBAS - Setif 1, Algérie (2014) p.18-20.

99 G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 138 (1982) 225-239.

100 B. Scharifker, G. Hills, *Electrochimica Acta* 28 (1983) 879-889.

101 A. Ponrouch, S. Garbarino, E. Bertin, C. Andrei, G.A. Botton, D. Guay, *Advanced Functional Materials*, 22 (2012) 4172-4181.

102 H. Baker, « Alloy phase diagram », *ASM Handbook, Material information Society*, 3 (1992) 5 p.35.

103 G. Fournet, « Étude de la loi de Vegard », *Journal de Physique et. Le Radium*, 14 (1953) 374-380.

104 C. R. K. Rao, D.C. Trivedy, *Coordination Chemistry Reviews*, 249 (2005) 613-631.

105 N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5672-5677.

106 B. Nguyen, techniques de l'ingénieur, « Electrodéposition par courants pulsés » Édition T.I. (1998) M1 627-3.

107 R. K. Sharma, G. Singh, A. C. Rastogi, *Solar Energy Material and Solar Cells*, 82 (2004) 201-215.

108 P. Perret, T. Brousse, D. Belanger, D. Guay, *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (2009) A645-A651.

109 M. Mohamedi, *Cours d'électrochimie « Voltampérométrie ; chronoampérométrie »* Institut Nationale de la Recherche Scientifique, Énergie Matériaux et Télécommunications Varennes, Université du Québec. (2014).

110 D. Krulic « Aperçu des méthodes électrochimiques couramment utilisées » Université Pierre et Marie Curie, Paris, (1993) p 5.

111 A. J. Bard, H. R. Faulkner, « *Electrochemical method Fundamentals and Applications* », John Wiley & Sons 2 (2001) p 163.

112 V. V. Gorodetskii, B. E. Nieuwenhuys, W. M. H. Sachtler, G.K. Boreskov, *Surface Science*, 108 (1981) 225-234.

113 M. K. Oudenhuijzen, J. H. Bitter, D. C. Koningsberger, *Journal of Physical Chemistry. B*, 105 (2001) 4616-4622.

114 J. M. D. Rodriguez, J. A. H. Melián, J. P. Peña, *Journal of Chemical. Education*, 77 (2000) 1195-1197.

115 E. Bertin « Nanostructures de Pt (100) : Synthèse, caractérisation et propriétés électrocatalytiques » Ph.D' thesis, Sciences de l'Énergie et des Matériaux. Université du Québec, Institut Nationale de la Recherche Scientifique, Varennes. (2015) p.38.

116 Y. Rosenberg, V. S. Machavariani, A. Voronel, S Garber, A. Rubshtein, A. I. Frenke and E. A. Stern, *Journal of Physics. Condensed. Matter*, 12 (2000) 8081-8088.

117 Q-S. Chen, J. Solla-Gullón, S-G. Sun, J. M. Feliu, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 7982-7994.

- 118 S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 6775-6781.
- 119 S. Motoo and N. Furuya, *J. Electroanalytical Chemistry*, 167 (1984) 309-315.
- 120 L. Fang, F.J. Vidal-Iglesias, S.E. Huxter, G.A. Attard, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 622 (2008) 73-78.
- 121 F.J. Gutiérrez de Dios, R. Gómez, J. M. Feliu, *Electrochemistry Communications*, 2 (2001) 659-664.
- 122 G. A. Attard, R. Price, *Surface Science*, 335 (1995) 63-74.
- 123 W. R. Tyson and W .A. Miller, *Surface Science*, 62 (1977) 267-276.
- 124 M. Arbib, B. Zhang, V. Lazarov, D. Stoychev, A. Milchev, C. Buess-Hermann, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 510 (2001) 67-77.
- 125 R. Gómez, F.J. Gutiérrez de Dios, J. M. Feliu, *Electrochimica Acta*, 8 (2004) 1195-1208.
- 126 E. Bertin, A. Fleur, C. Roy, M. H. Martin, S. Garbarino, D. Guay, *Electrochimica Acta*, 165 (2015) 237-244.
- 127 E. H. Fontes, S. G. da Silva, E. V. Spinacé, A. O. Neto, R. F. B. de Souza, *Electrocatalysis*, 7 (2016) 297-304.
- 128 H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. Powell, D. R Penn: *Surface Interface. Analysis*, 47 (2015) 871-888.
- 129 H.M.T Assumpção, R. M. Piasentin, P. Hammer, R. F. B. De Souza, G.S. Buzzo, M.C. Santos, E. V. Spinacé, A. O. Neto, J.C. M. Silva, *Applied Catalysis .B: Environmental*, 136 (2015) 174-175.
- 130 G. Fournet. Étude de la loi de Vegard. *J. Phys. Radium*, 14 (1953) 374-380.

131 K. Ravindra, L. Bencs, R. Van Grieken, *The science of Total environment*, 318 (2004) 1-43.

ANNEXES :

Travaux de publication menés lors de cette thèse

3) N. Nzone Fomena, S.Garbarino, L. Roué and D. Guay

Study of ammonia electrooxidation on Pt-Rh alloys

2) N. Nzone Fomena, S. Garbarino, E. Bertin, G. A. Botton, L. Roué and D. Guay,

Surface tailored Pt nanostructures with Rh entities: impact on NH₃ electro-oxidation. Submitted to Journal of Catalysis.

1) N. Nzone Fomena, S.Garbarino, J.Gaudet, L. Roué and D.Guay :

Nanostructured Pt surfaces with Ir submonolayers for ammonia electrooxidation, Chemelectrochem,4 (2017)1327- 1333.

Présentation lors des conférences

Présentations orales

1) N. Nzone Fomena, S. Garbarino, D. Finkelstein, L. Roué and D. Guay Armstrong :
“Development of electrochemical sensors for ammonia detection”, Armstrong monitoring Seminar,19 Août 2013,INRS-EMT, Varennes, Québec, Canada

2) N. Nzone Fomena, S. Garbarino, L. Roué and D. Guay : **“Development of electrochemical sensors for ammonia detection”, Armstrong monitoring Seminar 12 Mai 2014, INRS-EMT, Varennes, Québec, Canada**

3) N. Nzone Fomena, S. Garbarino, L. Roué and D. Guay : **“Development of electrochemical sensors for Ammonia Detection”**, **Armstrong monitoring Seminar 22 Mai 2015, INRS-EMT, Varennes, Québec, Canada**

4) N. Nzone Fomena, S. Garbarino, L. Roué and D. Guay: **“Developpment and Evaluation of electrocatalysts based on Pt for the optimization of ammonia detection”**, **5th Electrochemical Society Student Meeting, 5 juin 2015, Montréal, Québec, Canada.**

Présentations par affiches

1) N. Nzone Fomena, S.Garbarino, L. Roué and D. Guay: **“Developpment and Evaluation of electrocatalysts based on Pt for the optimization of ammonia detection”**, **CQMF Annual Symposium 6-7 th November 2014, Trois-Rivières, Québec, Montréal.**

2) N. Nzone Fomena, S.Garbarino, L. Roué and D. Guay: **Development and Evaluation of electrocatalysts based on Pt for the optimization of ammonia detection**, **4th Electrochemical Society Student Meeting, 13 juin 2014, Montréal, Québec, Canada.**

3) N. Nzone Fomena, S. Garbarino, J. Gaudet, G. A. Botton, L. Roué and D. Guay: **“Modification of platinum nanostructures for the electrochemical detection of ammonia”**, **MRS Fall Meeting & Exhibits November 27-2th December 2016, Boston, États-Unis.**