

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

**ÉTUDE DES DÉPÔTS PRÉFÉRENTIELLEMENT ORIENTÉS (100) À
BASE D'ALLIAGE DE PLATINE POUR L'ELECTRO-OXYDATION DE
L'AMMONIAQUE**

Par
Nicolas Sacré

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

Jury d'évaluation

Président du jury et
examineur interne

Pr. Mohamed Chaker
INRS - EMT

Examineur externe

Pr. Elena Baranova
University of Ottawa

Examineur externe

Pr. Gregory Jerkiewicz
Queen's University

Directeur de recherche

Pr. Daniel Guay
INRS - EMT

REMERCIEMENTS

J'adresse mes plus grands remerciements - qui ne seront jamais assez fort - au Professeur Daniel Guay. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler dans cet environnement propice à la recherche et aux rencontres. En plus d'être un mentor pendant toutes ces années, vous m'avez permis de découvrir le Québec en m'acceptant dans votre équipe.

Cette équipe que je remercie tout aussi chaleureusement pour son accueil favorable aux discussions de tous genres (pas toujours scientifique). En premier lieu Séb pour ta bonne humeur et ton humour (parfois boiteux). Mais tu sais toujours comment motiver les troupes, nous aguiller lorsqu'on est bloqué et nous donner de belles idées.

Bien sûr les nombreux locataires du « bureau du café » qui ont partagé de la caféine – le moteur de la science – et de nombreux bons moments. Je pense à Anais, Claudie, Régis, Jaques, Val, Valérie, Andrew et Minghui.

Sans oublier les nombreux autres qui n'ont pas eu la chance de partager mon bureau : Julie, Mattéo, Gaétan, Cybelle, Nidhal, Soraya, Hassan, Erwan, David, Nadège, Jules, Bruno, Maria, Teresa et Mengyang. Avec un remerciement spécial à Jules et Régis qui m'ont ouvert la voie et qui m'ont particulièrement aidé.

Il y a également nos cousins du groupe de Lionel Roué avec qui on partage plus que le multimètre ou l'acétone : Grégory, Cédric, Victor, Sylvain, Cuau, Zouina et Alix.

Évidemment les non-électrochimistes que j'aime quand même : Esen, Alem, Jérémie, Denis, Laura et Jonathan.

Également l'équipe du CEISME : Nazar, Vincent, Zineb, Sébastien, Maxime et Lei. Avec l'aide du CRIEM, on a organisé des évènements sympas dans notre campagne de Varennes.

À tous ceux avec qui j'ai partagé le sable du terrain de volley en été et la glace de la patinoire en hiver.

Je remercie inévitablement Christophe sans qui la moitié des expériences n'auraient pas été possible. Pour l'autre moitié, je remercie tout aussi fortement Étienne pour son soutien avec la PLD. Pour les belles images AFM qui m'ont bluffé, je remercie Gregor et Andreas.

Afin de rendre les longs voyages en bus jusqu'à Varennes plus agréables, je remercie l'administration du centre pour leur aide et leur courtoisie : Les deux Hélène, les deux Nathalie, Louise, Georges, Sylvain, Denis, Carol et Claude.

Je désire également remercier les membres du jury d'avoir accepté de participer à l'évaluation de cette thèse.

Un grand merci à tous mes enseignants qui depuis mini Nico m'ont transmis leur savoir : Didier, Mme Garcia, M. Vandervelde, M. Vincent et les nombreux autres. Une grosse pensée pour mes collègues du CEA qui ont fait de ces 3 années un réel plaisir qui m'a beaucoup apporté.

Un gros merci au Québec pour m'avoir accepté et aux Québécois(e)s de m'avoir accueilli si chaleureusement. J'espère pouvoir apporter autant à cette belle société qu'elle m'a apportée.

Cette section ne serait pas complète sans une grosse pensée pour ma famille qui est loin physiquement, mais toujours présente dans mon cœur.

Pour finir, un tendre merci à ma petite Chacha qui m'a accompagné pour traverser l'Atlantique et qui a accepté la bague que je lui ai passé au doigt.

Et je m'excuse pour ceux que j'ai oublié de citer.

Merci à toi, lecteur, de lire ces lignes !

RÉSUMÉ

L'ammoniac est un composant relativement simple, composée d'un atome d'azote entouré de trois atomes d'hydrogène. Élément présent naturellement dans l'environnement, son utilisation massive par l'homme en fait un polluant important. Ces rejets sont principalement imputables à l'agriculture (engrais) et l'élevage intensif (sous-produit des animaux). Dans ce contexte, la conception d'un catalyseur efficace et stable pour l'électro-oxydation de l'ammoniaque en diazote permettrait de mettre au point des installations afin de décontaminer les eaux. Cette réaction serait également utile pour le développement de détecteur d'ammoniac pour mesurer les concentrations dans l'air ou dans l'eau. Outre ces applications, l'ammoniac pourrait également être utilisé comme carburant pour alimenter une pile à combustible. Ceci permettrait de produire de l'électricité sans rejeter de gaz à effet de serre.

À l'heure actuelle, les catalyseurs permettant de convertir l'ammoniaque en N_2 sont peu efficaces (faible densité de courant) et s'empoisonnent rapidement. Ce qui empêche le développement d'application industrielle par manque de rentabilité. À ce jour, le platine est identifié comme étant le meilleur catalyseur pour cette réaction. La réaction d'oxydation de l'ammoniaque à la surface du Pt a récemment été identifiée comme étant très sensible à l'orientation cristallographique de la surface du métal. En milieu alcalin, elle se produit presque uniquement sur de longues terrasses de type (100). Afin d'optimiser la densité de réaction possible à la surface, il est donc important de privilégier ce type d'orientation.

Une des solutions proposée afin de diminuer l'effet d'empoisonnement de la surface du platine est de combiner le platine avec un autre élément pour former un alliage. Ces éléments sont identifiés pour avoir un potentiel d'oxydation de l'ammoniaque plus faible que celui du platine. De cette façon, il serait possible d'optimiser la réaction catalytique. En combinant une orientation préférentielle (100) de la surface avec la formation d'alliage, la densité de réaction devrait être optimisée et l'empoisonnement diminué.

La façon idéale d'étudier de telles surfaces serait de synthétiser une série de monocristaux de différentes compositions avec l'orientation de surface souhaitée. Cependant, la préparation de monocristaux est difficile, lente et se limite à une surface de quelques mm², ce qui limite une hypothétique production industrielle. La déposition par ablation laser est utilisée depuis quelques années comme technique de déposition hors équilibre permettant d'obtenir des surfaces orientées de qualité proches des monocristaux. Cette technique sera utilisée dans ce travail pour former des films minces (entre 5 et 30 nm) de platine et d'alliages de platine préférentiellement orienté (100).

Les principaux résultats obtenus lors de ce travail sont résumés dans trois articles situés dans la partie 5. Dans un premier temps, des dépôts de platine ont été réalisés par ablation laser pulsée pour différentes températures de déposition et différentes épaisseurs. Les caractérisations par diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé l'orientation préférentielle des films et la croissance cube sur cube de type Pt(001)[010]//[010](001)MgO. Les mesures électrochimiques ont confirmé cette orientation de surface et l'ammoniaque a été utilisée comme sonde pour mesurer la largeur moyenne des terrasses. Dans les conditions utilisées, la largeur des terrasses variait entre 5 et 9 atomes. Le maximum étant mesuré pour entre 300 et 400°C.

Après avoir démontré l'intérêt de la PLD pour synthétiser des films pour l'oxydation de l'ammoniaque, des dépôts d'alliage de platine – iridium ont été synthétisés en utilisant la même technique. L'iridium a été choisi, car il combine l'avantage d'oxyder l'ammoniaque à plus faible potentiel que le platine tout en conservant un courant d'oxydation relativement important. Les analyses de DRX montrent la formation d'un alliage préférentiellement orienté (100) quelle que soit la composition du dépôt. Conclusion qui est également confirmée pour la surface par les analyses XPS (« X-ray photoelectron spectrometry » ou spectrométrie photoélectronique X) et l'analyse électrochimique. En présence d'ammoniaque, une augmentation de la densité de courant est mesurée avec un maximum pour la composition 74% en platine et 26% en iridium. Cette amélioration est aussi visible pour la tolérance à l'empoisonnement. Le bénéfice est probablement dû à un effet bi fonctionnel dans lequel les atomes d'iridium limitent la formation de poison sans pénaliser la réaction des espèces de types NH_x. Mais l'influence

de la déformation de la maille cristalline pourrait également expliquer cette amélioration. Son effet n'est cependant pas entièrement compris.

Comme la synthèse d'alliage de platine – iridium a montré son effet bénéfique tant sur la densité du courant de réaction que sur la résistance à l'empoisonnement, d'autres alliages ont été testés avec des éléments potentiellement intéressants. Ce choix s'est porté sur le ruthénium et le palladium pour leurs habiletés à déshydrogéner la molécule d'ammoniaque de façon similaire à l'iridium. Le rhodium fait également partie des candidats pour sa capacité à adsorber les OH^- présents en solution, ce qui laisserait les atomes de platine libre afin de réagir avec l'ammoniaque. De façon similaire à l'alliage de Pt-Ir, les mesures de DRX confirment la formation d'un alliage préférentiellement orienté (100) pour l'ensemble des compositions pour les systèmes de Pt-Rh et Pt-Pd. Dans le cas du système de Pt-Ru, l'alliage orienté est présent pour les compositions de 40% et plus en teneur de platine. Cette différence provient de la différence de structure cristalline entre le platine (cubique faces centrées) et le ruthénium (hexagonale compacte). Les mesures électrochimiques en présence d'ammoniaque sur ces trois alliages ne montrent pas d'augmentation de la densité de courant comme il a été mesuré avec le système Pt-Ir. On observe cependant une augmentation de la densité de courant mesurée après l'empoisonnement de la surface pour les systèmes de Pt-Pd et Pt-Ru. Ces mesures montrent que la formation d'alliage est efficace pour désorber les poisons de la surface et ainsi libérer les sites réactionnels. Par exemple, le taux de recouvrement du signal après empoisonnement est de 80% pour le platine pur. Ce taux monte à 96% avec seulement 8% de palladium.

Ces travaux montrent l'intérêt d'utiliser la PLD pour former des alliages préférentiellement orientés avec des propriétés catalytiques intéressantes en électrochimie. Les films ainsi synthétisés ont confirmé l'importance de l'orientation (100) pour optimiser le courant de réaction de l'oxydation de l'ammoniaque.

Mots-clés : Ablation Laser Pulsée, Platine, Alliages, Épitaxie, Orientation de surface, Ammoniaque, Film Mince, Électrochimie, Diffraction des Rayons X, Microscopie.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	1
1.1. MISE EN CONTEXTE	3
1.2. PROBLEMATIQUE	5
1.3. ENJEUX.....	6
1.4. OBJECTIFS	6
1.5. MOYENS	7
1.6. ORGANISATION DE L'ETUDE	7
CHAPITRE 2 : GÉNÉRALITÉS.....	8
2.1. PRESENTATION DE L'AMMONIAC	11
2.1.1. <i>Ammoniaque ou ammoniac ?</i>	11
2.1.2. <i>Propriétés physico-chimiques</i>	11
2.2. UTILISATION PAR L'HOMME	13
2.3. SOURCES DE REJET	13
2.3.1. <i>Sources naturelles de rejet</i>	13
2.3.2. <i>Sources anthropiques de rejet</i>	14
2.4. DIFFERENTS ENJEUX DE L'ELECTROCHIMIE BASEE SUR L'AMMONIAC	16
2.4.1. <i>Production d'énergie</i>	16
2.4.2. <i>Traitement des eaux</i>	19
2.4.3. <i>Détection</i>	22
2.5. CONCLUSION.....	26
CHAPITRE 3 : ÉLECTRO-OXYDATION DE L'AMMONIAC	27
3.1. MECANISME DE REACTION.....	31
3.2. INFLUENCE DE L'ORIENTATION DE SURFACE.....	36
3.3. CATALYSEURS METALLIQUES PURS.....	37
3.4. CATALYSEURS D'ALLIAGES METALLIQUES.....	38
3.5. CONCLUSION.....	41

CHAPITRE 4 : PRINCIPES THÉORIQUES ET CONDITIONS

EXPÉRIMENTALES..... 42

4.1.	ABLATION LASER PULSEE	45
4.1.1.	<i>Introduction</i>	45
4.1.2.	<i>Fonctionnement</i>	46
4.1.3.	<i>Croissance épitaxiale</i>	48
4.1.4.	<i>Procédure expérimentale</i>	50
4.2.	CARACTERISATIONS PHYSIQUES.....	53
4.2.1.	<i>Diffraction des rayons X</i>	53
4.2.2.	<i>Spectrométrie des photoélectrons X</i>	60
4.2.3.	<i>Microscopie Électronique à Balayage</i>	62
4.2.4.	<i>Spectroscopie par Dispersion d'Énergie X</i>	64
4.2.5.	<i>Microscopie à Force Atomique</i>	65
4.3.	MESURES ELECTROCHIMIQUES.....	67
4.3.1.	<i>Cellule à trois électrodes</i>	67
4.3.2.	<i>Voltammétrie cyclique</i>	69
4.3.3.	<i>Chronoampérométrie</i>	70
4.3.4.	<i>Électrolytes</i>	71
4.4.	CONCLUSION.....	75

CHAPITRE 5 : PRÉSENTATION DES ARTICLES..... 75

5.1.	ARTICLE 1 : DEPOTS DE FILMS MINCES DE PLATINE AVEC DES TERRASSES NANOMETRIQUES D'ORIENTATION (100).....	79
5.2.	ARTICLE 2 : ALLIAGES DE PLATINE-IRIDIUM ORIENTES (100) AVEC DES PROPRIETES AMELIORES POUR L'ELECTRO-OXYDATION DE L'AMMONIAQUE.....	81
5.3.	ARTICLE 3 : OXYDATION DE L'AMMONIAQUE SUR DES FILMS MINCES A BASE DE PLATINE PREFERENTIELLEMENT ORIENTES (100) ALLIES AVEC Rh, Pd OU Ru	83

CHAPITRE 6 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES..... 161

6.1.	DEPOSITION PAR PLD	205
6.2.	ÉLECTROCHIMIE	206
6.2.1.	<i>Utilisation de l'ammoniaque comme sonde électrochimique</i>	207
6.2.2.	<i>Comparaison des alliages en présence d'ammoniaque</i>	208
6.3.	PERSPECTIVES.....	210

CONTRIBUTION DES AUTEURS

Les contributions de chacun des auteurs des articles scientifiques décrits dans cette thèse (CHAPITRE 5) sont réparties suivant la liste ci-dessous :

- Nicolas Sacré : gestion de l'étude, synthèse des films, mesures expérimentales (sauf exception), traitement des résultats, rédaction des articles.
- Gregor Hufnagel : mesures AFM (microscopie à force atomique) et traitement des résultats AFM.
- Jules Galipaud : aide pour les mesures expérimentales de diffraction des rayons X DRX), traitement des données de DRX et relecture des articles 1 et 2.
- Erwan Bertin : traitement des données électrochimiques et relecture du 1^{er} article.
- Syed Ali Hassan : aide dans l'exploitation des mesures AFM.
- Régis Imbeault : mesures électrochimiques de la figure 8, S2 et S3 du 2^{ème} papier.
- Andrew Wang : mesures électrochimiques de la figure S5 du 2^{ème} papier.
- Matteo Duca : traitement des données électrochimiques et relecture des 3 articles.
- Lionel Roué : supervision.
- Andréas Ruediger : supervision des mesures AFM.
- Sébastien Garbarino : supervision des résultats et relecture des articles.
- Daniel Guay : idéateur de cette recherche, supervision des travaux de recherche pendant toute la durée de la thèse et relecture des articles.

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 2-1 : SPECIFICATIONS D'UN CAPTEUR D'AMMONIAC SUIVANT DIFFERENTES APPLICATIONS. DONNEES COMPILEES A PARTIR DE TIMMER ET AL. ³	23
TABLEAU 2-2 : PRINCIPALES TECHNOLOGIES DE DETECTION DE L'AMMONIAC AVEC LEURS CARACTERISTIQUES. ³ .	24

LISTE DES FIGURES

FIGURE 2-1 : REPRESENTATION DE LA MOLECULE D'AMMONIAC	12
FIGURE 2-2 : LE CYCLE DE L'AZOTE PORTEJOIE ET AL. ⁴⁹	14
FIGURE 4-1 : SCHEMA D'UNE INSTALLATION DE PLD CLASSIQUE.	47
FIGURE 4-2 : SCHEMA EXPLICATIF DE LA CROISSANCE EPITAXIALE DU PLATINE SUR UN SUBSTRAT.....	49
FIGURE 4-3 : SCHEMA ILLUSTRANT LES TROIS PRINCIPAUX MECANISMES DE NUCLEATION ET DE CROISSANCE DES FILMS MINCES	49
FIGURE 4-4 : SCHEMA DE LA CIBLE DE PT-M (M = IR, RH, Pd OU Ru). LA PARTIE EN PLATINE EST UNE FEUILLE RECOUVRANT LA CIBLE DE COMPOSITION M. LA MODIFICATION DE LA ZONE COUVERTE PAR LA FEUILLE DE PLATINE PERMET DE MODIFIER LA COMPOSITION DU DEPOT FINAL.	52
FIGURE 4-5 : SCHEMA DE LA SEQUENCE DE DEPOSITION.....	53
FIGURE 4-6 : REPRESENTATION D'UNE COUPE DE PLANS RETICULAIRES EN 2D D'UN CRISTAL ET DEMONSTRATION DE LA LOI DE BRAGG.	55
FIGURE 4-7 : REPRESENTATION D'UNE MAILLE CRISTALLINE QUELCONQUE.....	55
FIGURE 4-8 : SCHEMA EXPLICATION DE LA MESURE PAR ROCKING CURVE. Ω CORRESPOND A L'ANGLE ENTRE LE FAISCEAU DE RAYONS X INCIDENT ET LA SURFACE DU FILM.....	58
FIGURE 4-9 : SCHEMA DESCRIPTIF DES ANGLES VARIES LORS DE L'ACQUISITION D'UNE FIGURE DE POLE.....	59
FIGURE 4-10 : SCHEMA DE LA CELLULE A 1 COMPARTIMENT ET TROIS ELECTRODES.....	68

LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 1-1	$2\text{NH}_3 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{E}^-$	5
ÉQUATION 2-1	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	11
ÉQUATION 2-2	$\text{NH}_3 + \text{HOCL} \rightarrow \text{NH}_2\text{CL} + \text{H}_2\text{O}$	20
ÉQUATION 2-3	$\text{NH}_3 + 2\text{HOCL} \rightarrow \text{NHCL}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	20
ÉQUATION 2-4	$\text{NH}_3 + 3\text{HOCL} \rightarrow \text{NCL}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	20
ÉQUATION 2-5	$2\text{NH}_2\text{CL} + \text{HOCL} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{HCL} + \text{H}_2\text{O}$	20
ÉQUATION 2-6	$\text{NH}_4^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{E}^-$ NITRITATION.....	21
ÉQUATION 2-7	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{E}^-$ NITRATATION.....	21
ÉQUATION 3-1	$2\text{NH}_3 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{E}^-$	31
ÉQUATION 3-2	$\text{NH}_{3(\text{AQ})} \rightarrow \text{NH}_{3(\text{ADS})}$	32
ÉQUATION 3-3	$\text{NH}_{3(\text{ADS})} + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_{2(\text{ADS})} + \text{H}_2\text{O} + \text{E}^-$	32
ÉQUATION 3-4	$\text{NH}_{2(\text{ADS})} + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_{(\text{ADS})} + \text{H}_2\text{O} + \text{E}^-$	32
ÉQUATION 3-5	$\text{NH}_{(\text{ADS})} + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_{(\text{ADS})} + \text{H}_2\text{O} + \text{E}^-$	32
ÉQUATION 3-6	$2\text{N}_{(\text{ADS})} \rightarrow \text{N}_2$	32
ÉQUATION 3-7	$\text{NH}_{3(\text{AQ})} \rightarrow \text{NH}_{3(\text{ADS})}$	33
ÉQUATION 3-8	$\text{NH}_{3(\text{ADS})} + \text{HO}^- \rightarrow \text{NH}_{2(\text{ADS})} + \text{H}_2\text{O} + \text{E}^-$	33
ÉQUATION 3-9	$\text{NH}_{2(\text{ADS})} + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_{(\text{ADS})} + \text{H}_2\text{O} + \text{E}^-$	33
ÉQUATION 3-10	$\text{NH}_{X(\text{ADS})} + \text{NH}_{Y(\text{ADS})} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_{Z(\text{ADS})}$ (AVEC X, Y=1 OU 2 ET $2 \leq Z \leq 4$)	33
ÉQUATION 3-11	$\text{N}_2\text{H}_{Z(\text{ADS})} + \text{ZHO}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{ZH}_2\text{O} + \text{ZE}^-$	33
ÉQUATION 3-12	$\text{NH}_{(\text{ADS})} + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_{(\text{ADS})} + \text{H}_2\text{O} + \text{E}^-$	33
ÉQUATION 3-13	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	34
ÉQUATION 4-1	$n.\lambda = 2.a.\sin\theta h^2 + k^2 + l^2$	56
ÉQUATION 4-2	$\theta c = \rho.re.\lambda 2.Z.Na\pi.A$	60
ÉQUATION 4-3	$E_c = H.N - E_i - W$	61
ÉQUATION 4-4	$E_{\text{MSE}} - E_{\text{RHE}} = -0,61 - 0,059 * \text{PH}$	68
ÉQUATION 4-5	$it = n.F.A.C.D\pi.t$	71

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AFM : Atomic Force Microscopy – Microscope à Force Atomique

CFC : Cubiques à faces centrées

DEMS : « Differential Electrochemical Mass Spectrometry » - Spectroscopie de Masse Différentielle Électrochimique

DFT : « Density Functional Theory » - Théorie de la Densité Fonctionnelle

DRX : « X-Ray Diffraction » - Diffraction des Rayons X

EDX : « Energie Dispersive X-Ray Spectroscopy » - Analyse dispersive en Énergie

FWHM : « Full Width at Half Maximum » - Largeur à Mi-Hauteur

MEB : « Scanning Electron Microscopy » - Microscopie Électronique à Balayage

MSE : « Mercury Sulfate Electrode » - Électrode au Sulfate de Mercure

PLD : « Pulsed Laser Deposition » - Ablation Laser Pulsée

RHE : « Reversible Hydrogen Electrode » - Électrode Réversible à l'Hydrogène

RRDE : « Rotating Ring-Disk Electrode » - Électrode à Disque Tournant

SERS : « Surface Enhanced Raman Spectroscopy » - Spectroscopie Raman Amplifiée en Surface

XPS : « X-Ray Photoelectron Spectroscopy » - Spectroscopie par Photoélectrons X

XRR : « X-Ray Reflectometry » - Réflectométrie aux Rayons X

CHAPITRE 1

Introduction

1.1.MISE EN CONTEXTE

L'ammoniac est un composé chimique très important dans notre environnement. Il est à la fois primordial pour le cycle de la vie de nombreux organismes et dangereux lorsque présent en trop grande quantité. Intimement lié à la présence de vie sur Terre, il fait partie des composants du cycle de l'azote. Ce cycle permet à l'azote de changer de forme chimique dans la nature. On trouve l'azote principalement sous forme diazotée (N_2) qui est le composé le plus abondant de l'atmosphère avec presque 80 % de sa composition. Cependant, c'est un gaz presque inerte et la quasi-totalité des organismes est incapable d'en faire usage comme source azotée. Différents processus permettent à l'azote de se fixer soit à l'oxygène pour former par exemple des nitrates (NO_3^-) soit avec l'hydrogène pour former par exemple l'ammoniac (NH_3). Certains organismes vont utiliser une forme précise de composé azoté dans leur métabolisme, le transformer et l'introduire à nouveau dans l'environnement sous une autre forme. Ce deuxième composé azoté pourra alors servir de source d'azote pour le métabolisme d'un autre organisme qui le transformera et le réintroduira dans l'environnement sous une troisième forme. Cet enchainement qui utilise les rejets de certains organismes vivants afin d'en alimenter d'autres, créer un équilibre naturel de chacune des formes des composés azotés. Malheureusement avec l'industrialisation croissante, la généralisation de l'usage des engrais chimiques et l'élevage intensif, de plus en plus de composés azotés sont rejetés dans l'environnement. Certains composés se retrouvent en excès important et ne peuvent plus être convertis par les organismes vivants. Ils deviennent alors des polluants qui, pour certains, sont toxiques. C'est à cause de ces rejets que l'ammoniaque se retrouve en concentration trop élevée dans certains endroits, notamment dans les cours d'eau. Il devient nécessaire de trouver des procédés efficaces et à faible coût pour traiter ces eaux.

D'un autre côté, depuis le milieu du XX^{ème} siècle, à la fois la production, le transport ainsi que le stockage de l'ammoniac ont pu être maîtrisés à grande échelle. Par exemple, le mid-Ouest américain est desservi par un pipeline d'un peu moins de 5 000 km de longueur permettant de transporter 2 millions de tonnes d'ammoniac par année.¹ L'importance de l'infrastructure s'explique par son utilisation dans les engrais. Or cette

facilité de distribution combinée à la forte densité énergétique de l'ammoniac en fait un candidat potentiel pour une application bien plus large : une possible source d'énergie alimentant une pile à combustible. Avec l'épuisement assuré des ressources fossiles et le désir de réduire l'impact humain sur la planète, il faut trouver une ou plusieurs solutions pour remplacer les énergies fossiles (pétrole et gaz). Une pile à combustible utilisant de l'ammoniac comme carburant pourrait faire partie de ces technologies de substitution. Elle utiliserait l'énergie chimique pour produire de l'électricité en rejetant du diazote et de l'eau (donc pas de gaz à effet de serre). Cette approche pourrait par exemple être utilisée dans des applications stationnaires (stockage d'énergie) ou pour alimenter un moteur électrique dans les véhicules.

La production industrielle importante - qui devrait continuer de progresser – et l'utilisation toujours plus fréquente des engrais font de l'ammoniac une molécule particulièrement présente dans l'environnement. Il est donc important de pouvoir mesurer les concentrations d'ammoniac dans notre environnement (air et eau) ou dans les infrastructures industrielles afin d'en contrôler les niveaux. En milieu gazeux, l'ammoniac a une odeur très désagréable que l'humain peut sentir dès quelques dizaines de ppm,² ce qui fait de l'odorat un très bon détecteur. Il est cependant impossible de quantifier la concentration avec son nez, car l'effet de saturation est très rapide. Que ce soit pour des applications dans des chaînes de mesures automatiques ou pour la quantification précise des concentrations d'ammoniac, il est nécessaire de recourir à des détecteurs. Actuellement, différentes technologies sont utilisées.³ Elles présentent chacune des avantages et des inconvénients qui permettent de les classer en deux grandes catégories. La première regroupe les techniques de détection basées sur des propriétés optiques (spectroscopie ou absorption). Elles ont l'avantage d'avoir un seuil de détection très bas (quelques ppb ou moins), mais les détecteurs basés sur ce principe présentent un coût important et une utilisation difficile. La seconde catégorie regroupe les catalyseurs qui peuvent être à base d'oxyde métallique, de polymères conducteurs ou de métaux. Ils sont peu chers et faciles d'utilisation, mais ils ont un seuil de détection plus élevé (plus de la centaine de ppm pour la plupart).

Que ce soit pour le traitement des eaux usées, la production d'énergie par pile à combustible ou la détection de l'ammoniaque, les problématiques entourant l'ammoniac sont nombreuses et très diverses. Or soit les solutions actuelles ne sont pas complètement satisfaisantes (traitement de l'eau, détection), soit le futur annoncé sans pétrole nous oblige à entrevoir de nouvelles sources d'énergie. Depuis quelques années, l'électro-oxydation de l'ammoniac qui utiliserait un catalyseur efficace est vue comme un candidat important pour relever ces trois défis.⁴⁻¹⁸

1.2.PROBLÉMATIQUE

Même si l'électro-oxydation de l'ammoniaque en azote est une piste prometteuse, il existe encore de nombreuses barrières avant de la rendre efficace et compétitive. Les trois principales sont : une faible densité de courant d'oxydation (faible taux de conversion), un potentiel de réaction élevé (énergie nécessaire importante) et un empoisonnement rapide de la surface (faible durée de vie). Comme le coût des matériaux constituant les électrodes est très élevé, il n'est pas rentable d'augmenter la taille des dispositifs afin d'augmenter la performance globale. Il est donc nécessaire d'améliorer le rendement des électrodes.

Ces importantes limitations sont en grande partie imputables à la complexité de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque. Cette dernière a été largement étudiée¹⁹⁻³² et peut être résumée comme étant simplement :



Mais la simplicité de la réaction à 6 électrons de l'Équation 1-1 cache une réaction d'oxydation en plusieurs étapes. Certaines de ces étapes sont encore sujettes à discussion dans la littérature et dépendent également des conditions de réaction. Cependant, un consensus se fait autour de la formation de plusieurs intermédiaires de réaction, ce qui engendre plusieurs chemins réactionnels possibles. Parmi ces intermédiaires, l'azote adsorbé (N_{ads}) est souvent pointé du doigt comme étant le principal poison de la surface du catalyseur qui arrête la réaction.³⁰

1.3.ENJEUX

L'application première du catalyseur qui est développée dans cette étude serait la détection de très faible quantité d'ammoniaque : la dizaine de ppb. Il faut donc trouver un catalyseur qui optimise la densité de réaction pour être capable d'obtenir un courant suffisant pour être mesuré. Il faut également que la mesure soit fiable dans le temps et qu'elle ne soit pas influencée par l'histoire du catalyseur. Il faut donc que le catalyseur retrouve son état initial après chaque mesure. Les intermédiaires de réaction et les poisons doivent être éliminés rapidement et facilement. Finalement afin d'être suffisamment compact et à faible coût, la surface ne doit pas faire plus de quelques dizaines de mm².

1.4.OBJECTIFS

Après de nombreuses études, le platine apparaît comme le seul candidat possible pour obtenir une densité de courant suffisante.³³⁻³⁴ D'autres travaux ont démontré l'importance de la structure de surface du platine. En effet, il apparaît que la réaction se déroule presque uniquement sur les sites de symétrie (100) et plus particulièrement sur les longues terrasses de types (100).^{17, 28-30, 35} Augmenter la densité surfacique de ces sites permet d'augmenter la densité de courant et donc la sensibilité de la surface.

Concernant l'empoisonnement de la surface, certaines études ont montré un effet bénéfique d'allier le platine avec un autre élément.³⁶⁻³⁷ Ces catalyseurs préparés par différentes techniques électrochimiques donnent des résultats qui peuvent être contradictoires. Ces variations viennent des différences engendrées sur la surface par les différentes méthodes de préparation et de caractérisation. Une récente étude³⁸ montre une diminution de l'empoisonnement sur des alliages de platine iridium polycristallin préparé par une technique physique.

Le principal objectif de ces travaux est donc de combiner l'orientation préférentielle de type (100) du platine avec l'effet d'alliage de ce dernier avec d'autres éléments. Il devrait ainsi être possible d'optimiser le taux de conversion à la surface du catalyseur et de minimiser les effets de l'empoisonnement.

1.5.MOYENS

Afin d'élaborer facilement différents alliages à base de platine, la technique utilisée sera l'ablation laser pulsée (PLD pour « Pulsed Laser Deposition »). Cette technique de déposition hors équilibre est reconnue pour l'élaboration de films et d'alliages préférentiellement orientés.³⁹⁻⁴¹ La variation des conditions de dépôt fait varier la structure et l'orientation des films, ce qui nous permettra d'optimiser les résultats pour l'oxydation de l'ammoniaque. Même si le coût élevé du platine (plus cher que l'or) peut paraître contradictoire avec l'enjeu du coût, les films déposés seront très minces (entre 5 et 20 nm) et demandent donc une faible quantité de matière.

1.6.ORGANISATION DE L'ÉTUDE

Cette thèse sera divisée en six parties. Dans la première, une description générale du projet est faite ainsi qu'une présentation des moyens et des objectifs. La deuxième partie se concentrera sur les généralités entourant l'ammoniac. Elle commencera par une présentation de l'ammoniac avec ses propriétés pour ensuite détailler les grandes problématiques liées à cette molécule. La troisième partie sera une revue de la littérature concernant l'oxydation de l'ammoniaque. Elle détaillera le mécanisme de la réaction ainsi que l'influence de la surface catalytique. Ensuite, elle exposera les résultats obtenus avec des électrodes en platine et sur les alliages. La quatrième partie présentera les différentes techniques de synthèse et de caractérisation utilisées lors de cette étude. La cinquième résumera les résultats obtenus lors de ce travail par la présentation de 3 articles publiés ou soumis dans des revues scientifiques. Finalement, la sixième et dernière partie résumera les points principaux de l'étude et présentera quelques perspectives.

CHAPITRE 2

Généralités

2.1. PRÉSENTATION DE L'AMMONIAC

2.1.1. Ammoniaque ou ammoniac ?

Ammoniaque ou ammoniac ? Féminin ou masculin ? Ces deux orthographe sont correctes et désignent la molécule NH_3 qui est la combinaison d'un atome d'azote avec 3 atomes d'hydrogène. Mais les deux formes ne s'utilisent pas dans la même situation. Le masculin « ammoniac » désigne la molécule lorsqu'elle se trouve à l'état gazeux. Dès lors qu'elle est dissoute en solution elle se lie avec une molécule d'eau (H_2O) pour former NH_4OH . La molécule est alors désignée par son féminin, « ammoniaque ». Cette différenciation porte parfois à confusion et peut être mal utilisée. D'autant plus qu'en anglais les deux formes sont traduites simplement par le terme « ammonia » sans distinction possible.

Lorsqu'elle se trouve en solution, la situation est encore complexifiée, car il y a alors un équilibre acido-basique qui se met en place. Le couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ est une base faible de pK_a égale à 9,2. La forme ionique NH_4^+ est appelée ion ammonium. Selon le pH de la solution, un équilibre se fait suivant l'équation :



À 25°C, le pourcentage d'ammoniaque est pratiquement nul pour les pH inférieurs à 7 (moins de 1%). Il augmente ensuite rapidement à 36% pour un pH égal à 9 et 85% à pH 10.⁴² Ce changement acide-base montre l'importance de contrôler le pH, car les deux molécules ne vont pas réagir de la même façon.

2.1.2. Propriétés physico-chimiques

Composé d'un atome d'azote lié à trois atomes d'hydrogène, elle présente donc une masse molaire d'environ 17 g.mol⁻¹. La molécule se présente sous une forme pyramidale avec l'azote en son sommet et les atomes d'hydrogène formant une base triangulaire. Sa représentation schématique est visible sur la Figure 2-1.

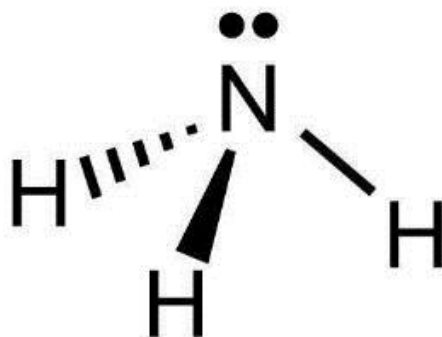


Figure 2-1 : représentation de la molécule d'ammoniac

Présent sous forme gazeuse, l'ammoniac est incolore et plus léger que l'air (densité de $0,6 \text{ g.cm}^{-3}$). Mais il dégage une très forte odeur âcre et piquante qui est extrêmement désagréable. Son seuil olfactif est très bas chez l'humain qui est capable de le sentir dès 50 ppm.⁴³ Il est liquéfiable par simple compression à 8 bar à température ambiante³¹ ou à -33°C à pression atmosphérique.⁴⁴ Sa densité énergétique est alors de $3\,300 \text{ W.h. kg}^{-1}$ avec une proportion de 18% en poids d'hydrogène.³¹ Ces caractéristiques en font une très bonne source d'énergie pour alimenter une pile à combustible.

Fortement soluble (529 g.L^{-1} à 20°C),⁴⁴ c'est sous sa forme ionique qu'il est le plus fréquemment rencontrée puisque dans la nature le pH est souvent inférieur à 8. Cette forme à priori non toxique est largement utilisée par les organismes vivants comme source d'énergie. Par contre, la forme conjuguée (NH_3) est une substance toxique qui peut être la cause de plusieurs effets directs (mort, malformation) ou indirects (changement du pH, modification de l'écosystème). Bien que richement documenté,⁴³⁻⁴⁵ les seuils de toxicologie sont difficiles à déterminer suivant les milieux, surtout sur les effets à long terme avec des concentrations moyennes ou faibles.

2.2.UTILISATION PAR L'HOMME

L'ammoniac fait partie des cinq composés chimiques les plus produits au monde. Par exemple, en 2007, il occupait la seconde place avec 157 millions de tonnes produites.⁴⁶ Environ 80 % de la production est destinée à la production d'engrais. Les propriétés intrinsèques de l'ammoniac en font également un très bon gaz réfrigérant. On peut le retrouver ainsi dans les arénas, les entrepôts frigorifiques, les industries de transformation de viande, les supermarchés et les entreprises agricoles. Il est également utilisé comme composé dans l'industrie pétrolière, l'industrie du plastique, les explosifs ou les détergents. L'essor de sa production depuis des décennies fait en sorte que l'ensemble de la chaîne d'approvisionnement (de la production à l'utilisation) est maîtrisée et optimisée.⁴⁷

2.3.SOURCES DE REJET

Présent dans la nature depuis la formation de la Terre, l'ammoniac est l'un des composés indispensables à la vie. Élément prenant part au cycle naturel de l'azote, il est produit par de nombreuses sources naturelles. Cependant, depuis le début de l'ère industrielle et de l'élevage de masse, les sources de production anthropique sont venues briser l'équilibre naturel. En 1990, les émissions mondiales totales étaient estimées à 43 millions de tonnes par année.⁴⁸ De ce total, 80% des émissions seraient d'origine humaine.

2.3.1. Sources naturelles de rejet

Le rejet d'ammoniac dans l'environnement est un procédé naturel qui intervient lors de la détérioration ou la décomposition des déchets organiques (d'origine animale et végétale). Ce processus fondamental pour la vie sur Terre fait partie du cycle de l'azote. La Figure 2-2 est extraite du travail de Portejoie et al.⁴⁹ Comme le montre la figure, ce cycle est très interconnecté entre les différents composés, qu'ils soient organiques (acides aminés, protéine), minéraux (NO_3^-) ou gazeux (N_2 , NH_3 , N_2O). Ce principe permet d'instaurer un équilibre dans les milieux naturels entre les animaux, les végétaux et les

micro-organismes. Cette interdépendance empêche l'accumulation d'une forme d'azote ou d'une autre. On peut constater sur la même figure que l'ammoniac est une étape fondamentale : c'est un nœud de connexion qui fait le lien entre le minéral et l'organique. Dans le cycle global, c'est donc une étape limitante qui permet la formation d'acide aminé par assimilation. C'est pour cette raison que l'ammoniaque est la base de nombreux engrais.

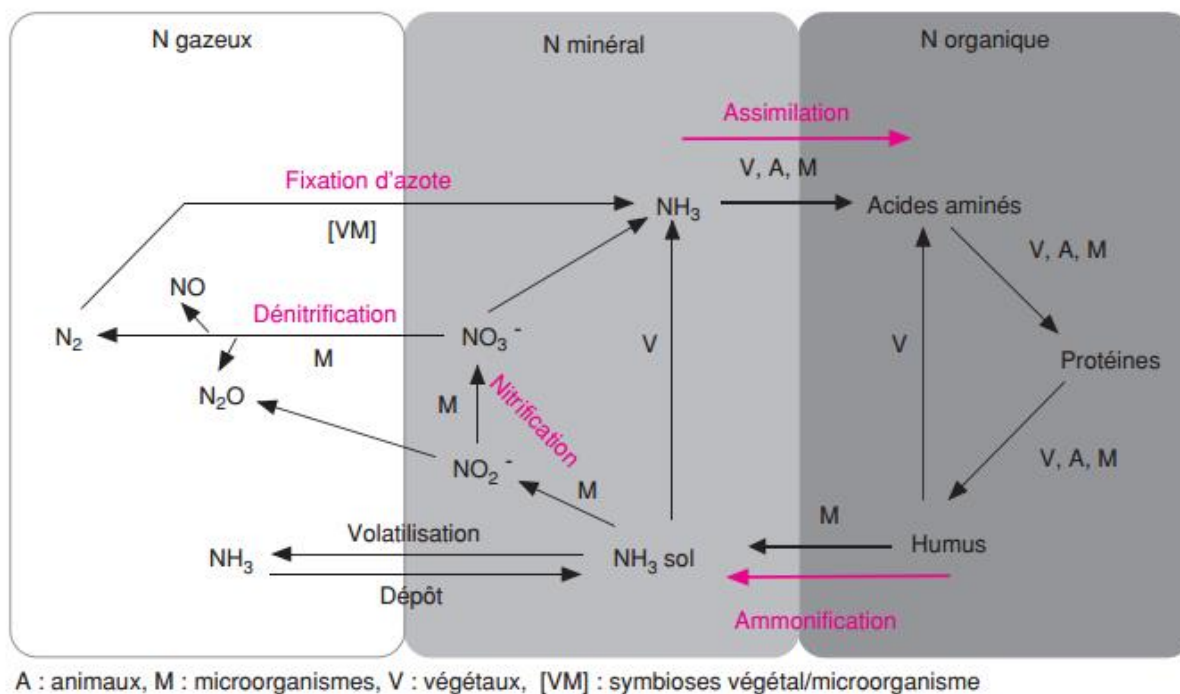


Figure 2-2 : le cycle de l'azote Portejoie et al.⁴⁹

2.3.2. Sources anthropiques de rejet

En 2014 au Canada, les émissions d'ammoniac ont été estimées à 484 kilotonnes. Ce niveau est assez stable depuis les années 1990. De ce nombre, l'agriculture et l'élevage produisent 93% des rejets totaux. Le reste des émissions sont de type industriel (3%), transport (2%) et autres (2%).⁵⁰

Les rejets agricoles sont fortement attribués à l'utilisation massive d'engrais comme le phosphate d'ammonium $((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4)$, le sulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ ou le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) . L'ajout d'engrais vient normalement compenser un manque de matière assimilable par les plantes. Celles-ci utilisent l'ammoniac pour croître et se développer. Elles vont ensuite le rejeter lors de leurs décompositions (cycle de l'azote). Il sera alors utilisé par les prochaines plantes poussant au même endroit et ainsi de suite. Or les plantes récoltées pour la consommation alimentaire ne peuvent pas se décomposer sur place, ce qui appauvrit la terre pour les prochaines récoltes. L'ajout d'engrais n'est donc pas un problème en soi, il permet de rétablir un certain équilibre. Le problème de l'utilisation des engrais est qu'ils sont épandus en trop grande quantité et de façon intermittente. Une grande partie se retrouve alors entraînée par la pluie et se retrouve dans les cours d'eau où ils ne peuvent pas être assimilés naturellement.

La principale source de rejet d'ammoniac provient des déjections des animaux d'élevage. En 1990, elle représentait 50% des rejets mondiaux.⁴⁸ Comme cette source est un résidu, il est difficile de la limiter, car elle dépend directement de la quantité d'animaux d'élevage. Avec l'augmentation de la population mondiale, l'élevage devrait continuer de progresser afin de nourrir la population. Suivant cette tendance, les rejets d'ammoniac augmenteront également. Une des solutions pour limiter l'impact est d'utiliser ces déjections pour les répandre sur les champs afin de les utiliser comme engrais. Mais cette méthode est plus contraignante pour les agriculteurs et la proximité entre l'élevage et le champ agricole est nécessaire.

Les rejets provenant de l'agriculture et de l'élevage sont assez difficiles à mesurer et à contrôler, car ils sont répandus sur de larges étendues ouvertes (champs, enclos). Bien que moins nombreux, les autres types d'émissions comme les rejets industriels sont plus faciles à contrôler et à maîtriser. Ils sont souvent liés à une fuite dans une usine. Dans ce cas, la situation est plus facile à contenir et à traiter. Même si les quantités totales sont assez faibles – elle représente 15 000 tonnes sur 484 000 tonnes rejetées en 2014⁵⁰ au Canada – elles concernent des concentrations très élevées ponctuellement, ce qui engendre des effets plus rapides sur l'environnement proche.

2.4.DIFFÉRENTS ENJEUX DE L'ÉLECTROCHIMIE BASÉE SUR L'AMMONIAC

Les paragraphes précédents ont montré l'importance que joue l'ammoniac dans le cycle de l'azote ainsi que les problèmes liés à son utilisation en trop grande quantité. La maîtrise de l'électro-catalyse de l'ammoniac permettrait de développer plusieurs applications d'intérêts majeurs. Les trois approches qui offrent le plus grand potentiel sont : la production d'énergie, le traitement des eaux afin de limiter l'impact des rejets sur l'environnement et la détection simplifiée de l'ammoniac.

2.4.1. Production d'énergie

2.4.1.1. Problématique majeure de notre société

Après avoir longtemps utilisé l'énergie des hommes et des animaux pour se déplacer ou pour produire des objets, l'avènement de l'ère industrielle a révolutionné notre société. Que ce soit avec la machine à vapeur, le moteur à explosion ou l'énergie nucléaire, ces sources d'énergie nous ont permis d'assouvir les besoins de notre société. Cependant, cette utilisation presque sans limites de ces énergies non renouvelables et polluantes pose un grand nombre de problèmes environnementaux, climatiques et économiques. De plus, les sources de charbon, pétrole, gaz, uranium finiront un jour par s'épuiser, nous privant alors d'énergie. Heureusement, d'autres sources d'énergie sont possibles et sont appelées énergies renouvelables.

2.4.1.2. Énergies renouvelables

La désignation « énergies renouvelables » regroupe une large diversité de sources d'énergie que la nature constitue ou reconstitue plus rapidement que l'homme ne les utilise. Elles peuvent ainsi être considérées comme inépuisables à l'échelle du temps humain. Elles sont utilisées pour produire de l'électricité (le photovoltaïque, l'éolien, l'hydro-électricité, les piles à combustible) ou de la chaleur (la géothermie). L'ensemble de ces technologies est connu depuis très longtemps. Par exemple, les moulins à vent ou à eau existent depuis l'antiquité. Mais leurs développements ont été

limités, car le coût de production des énergies du pétrole et plus récemment du nucléaire étaient bien inférieur. Lors de la course à la conquête spatiale, certaines technologies de niche ont été développées (solaire et pile à combustible) pour cette application particulière. Mais avec l'arrêt du programme Apollo qui a envoyé des humains sur la Lune, ces recherches ont été presque abandonnées. Au global, pendant des décennies, les crédits alloués au développement des énergies renouvelables étaient marginaux par rapport au développement du moteur thermique et du nucléaire. Avec la fin annoncée des ressources en pétrole et la prise de conscience écologique, le développement et l'utilisation des différentes sources de productions d'énergie renouvelable s'accroissent rapidement. En 2012, 20% de la production d'électricité mondiale était d'origine renouvelable.⁵¹ Les taux de croissance de ces énergies sont impressionnants. Par exemple, entre 2002 et 2012, le taux de croissance annuel moyen était de 51% pour le solaire et 26% pour l'éolien. En comparaison, sur la même période, les énergies fossiles ont connu une croissance de seulement 4% pour la production d'électricité.⁵¹

Ces chiffres montrent indéniablement le rôle croissant que jouent les énergies renouvelables dans la production d'électricité. Mais le domaine des transports reste presque exclusivement réservé au moteur à explosion. La principale alternative actuelle est la voiture à moteur électrique. Mais elle reste limitée par sa faible autonomie (rarement plus de 160 km) et un temps de recharge élevé (30 min avec des bornes de recharge rapide). Les travaux récents ont cependant permis d'améliorer l'autonomie tout en diminuant le prix et le poids des batteries. Le prix approximatif d'une batterie au lithium-ion est ainsi passé de 1000\$ en 2010 à 675\$ en 2012 et devrait tomber à 150\$ en 2020.⁵² La faible capacité des batteries devrait par contre continuer à nuire à l'autonomie des véhicules. Une autre alternative permet de s'affranchir des problèmes de la batterie en ne stockant pas l'énergie sous forme électrique mais sous forme chimique. L'utilisation d'une pile à combustible permet ensuite de convertir l'énergie chimique en électricité pour alimenter le moteur électrique.

2.4.1.3. Pile à combustible

La pile à combustible convertit de l'énergie chimique en énergie électrique et thermique. La réaction électrochimique a lieu entre le carburant (hydrogène, ammoniac) et le comburant (l'oxygène de l'air). La réaction complète comporte deux demi-réactions, chacune se produisant dans une électrode distincte. La première à l'anode correspond à l'oxydation du carburant. La seconde se produit à la cathode et implique la réduction de l'oxygène. Entre les deux électrodes, une membrane conduit les ions H^+ pendant que les électrons sont envoyés dans le circuit électrique.⁵³

La technologie la plus étudiée est la pile à combustible utilisant l'hydrogène comme carburant. Cependant, l'utilisation d'hydrogène n'est pas sans problèmes. Il est hautement inflammable et doit être stocké à très hautes pressions pour obtenir une densité énergétique satisfaisante. De plus, la molécule étant très petite, il n'est pas facile de concevoir des compartiments étanches. Tout ceci rend son transport et son stockage difficile. Son utilisation dans un véhicule demande des mesures de sécurité très importantes. Une utilisation à large échelle nécessiterait de reconstruire entièrement toutes les infrastructures, ce qui demanderait du temps et des investissements conséquents.

Des carburants alternatifs riches en hydrogène permettraient de résoudre ces problèmes de dangerosité et de transport. C'est pour cette raison que des recherches sont menées en utilisant de l'éthanol (C_2H_6O),⁵⁴⁻⁵⁵ du méthanol (CH_3OH),⁵⁶⁻⁵⁸ le diméthylether (CH_3OCH_3)⁵⁹⁻⁶⁰ ou de l'acide formique (CH_2O_2)⁶¹⁻⁶³ comme carburants. L'inconvénient de ces derniers est qu'ils contiennent du carbone, ce qui engendre la production de gaz à effet de serre (CO_2). Comme l'ammoniac ne contient pas de carbone, il ne rejette pas de gaz à effet de serre, ce qui lui confère un avantage important sur les autres carburants. Après quelques travaux dans les années 70, les recherches se sont suspendues pour reprendre dans les années 2000. Depuis, les résultats se sont multipliés.⁴⁻¹¹ Les nombreuses infrastructures qui existent déjà prouvent qu'il serait tout à fait possible gérer sa distribution à grande échelle. De plus, l'ensemble des infrastructures qui servent actuellement pour distribuer le pétrole pourrait être rapidement

convertible pour l'ammoniac à moindre coût. Le département américain de l'énergie place d'ailleurs l'ammoniaque en bonne position pour devenir un carburant de transition.¹

Quel que soit le carburant utilisé, l'un des principaux problèmes des piles à combustible reste le prix élevé des matériaux et la durabilité. Afin de rendre cette technologie compétitive, il faut soit trouver des matériaux actifs moins dispendieux, soit améliorer le rendement de ceux déjà utilisés.

2.4.2. Traitement des eaux

2.4.2.1. Techniques actuelles

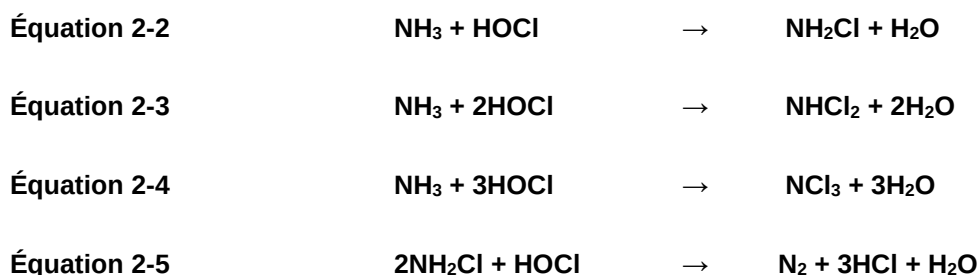
Dans les cours d'eau, l'ammoniac se retrouve dissous sous la forme d'ion ammonium. En effet, le pH naturel des cours d'eau est généralement inférieur à 8, ce qui favorise la formation d'ion ammonium par rapport à l'ammoniaque (comme discuté dans la partie 2.1.1). Même s'il n'est pas directement toxique, l'ion ammonium va favoriser le développement de bactéries s'il est présent en trop grande quantité. Présentement, il existe 4 techniques utilisées pour traiter de grands volumes d'eau contaminées par le couple ion ammonium / ammoniaque : le « stripping », le traitement d'échange ionique, le traitement d'oxydation chimique par le chlore et la nitrification.⁶⁴

Le « stripping » est une technique de séparation physique. Elle consiste à entraîner une substance volatile dissoute dans l'eau (dans ce cas NH_3) par le biais d'un flux d'air qui traverse l'eau à traiter. Pour que cette technique soit efficace, il faut préalablement ajuster le pH pour être supérieur à 11 pour maximiser la proportion de NH_3 comparativement à NH_4^+ . Cette technique est généralement utilisée pour traiter des eaux relativement polluées, car elle demande une installation onéreuse.

Le procédé physico-chimique d'échange d'ions repose sur l'attraction des ions ammonium pour certaines surfaces. Les ions ammonium vont alors prendre la place d'un autre ion (souvent le sodium) qui est relâché dans l'eau. L'utilisation de différentes surfaces naturelles ou artificielles va modifier la sélectivité du procédé. C'est souvent la clinoptilolite qui est utilisée pour adsorber l'ion ammonium.⁶⁵ Cette technique assez efficace mais peut cependant créer un déséquilibre des minéraux présents dans l'eau.

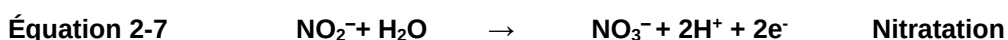
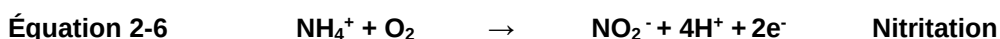
De plus, elle montre ces limites pour des installations traitant plus de 80 000 m³ par jour en raison de l'espace trop important que prendraient les colonnes d'échange d'ions.⁶⁶ Une fois que les membranes sont saturées, c'est-à-dire que l'ensemble des ions Na⁺ ont été substitués par des ions NH₄⁺, la membrane n'est plus efficace. Il faut alors soit la changer, soit la régénérer. Lors de cette étape, les ions ammonium sont à leurs tours désorbés de la membrane et remplacés par des ions Na⁺. Ce processus rejette alors une eau très fortement concentrée en ions ammonium qu'il faut à son tour traiter de façon adéquate.

Le traitement d'oxydation chimique par le chlore, aussi appelé chloration au point critique, utilise les propriétés chimiques de l'ammoniaque et du chlore. Le traitement consiste simplement à ajouter du chlore dans l'eau à traiter. L'ammonium est alors oxydé pour former des chloramines du type mono (NH₂Cl), di (NHCl₂) ou tri (NCl₃) chloramine. Lorsque la concentration dépasse le point critique, ces composés sont à leur tour détruits pour donner de l'azote et des composés libres de chlore (HOCl, ClO⁻ ou Cl₂). Les différentes étapes des réactions impliquées sont décrites ci dessous avec le HOCl comme composé libre :



Cette technique est le plus souvent utilisée lorsque la concentration en ions NH₄⁺ atteint un pic de concentration. L'ajout de chlore représente une quantité assez importante puisque la dose ajoutée doit représenter entre 8 à 10 fois (en poids) celle de l'ammonium à traiter. Comme la concentration en chlore doit être ajustée en permanence, elle demande une surveillance constante des niveaux de chlore. Si le chlore est ajouté en trop faible quantité, les chloramines ne sont pas détruites. Or ces composés ont eux aussi un effet néfaste sur la santé en plus de dégager une forte odeur de chlore qui peut irriter les yeux.⁶⁵

L'oxydation de l'ammoniaque par nitrification utilise simplement le procédé naturel que l'on retrouve dans le cycle de l'azote. Ce système largement présent en Europe combine la filtration avec la présence de colonie importante de bactéries. Ces bactéries sont choisies en fonction de leur fonctionnement. Les premières que l'on appelle bactéries nitrifiantes réalisent la nitrification. Ensuite des bactéries nitrifiantes réalisent la nitrification. Ces deux réactions sont résumées ci-dessous :⁶⁷



Cette technique efficace est contraignante à exploiter, car il faut s'assurer que le milieu reste propice au développement des bactéries. En cas d'effondrement de la colonie bactérienne, le système n'est plus efficace et il faudra plusieurs semaines pour reconstruire la colonie. Il faut également veiller à ce que les nitrites qui sont des produits intermédiaires ne soient pas rejetés dans l'eau.

Même si l'ensemble de ces technologies est relativement efficace, elles présentent toutes des inconvénients importants (sous-produit, taille importante, lenteur, etc). D'autres technologies sont en développement comme la filtration par membrane, les bioréacteurs à membranes immergés ou les lits bactériens.⁶⁵ Parmi ces celles-ci, la plus prometteuse est l'élimination par voie électrochimique.

2.4.2.2. Élimination par voie électrochimique

En théorie, cette technologie est idéale. Elle utilise de l'énergie électrique pour décomposer NH_3 en N_2 et H_2O au contact d'un catalyseur. Les installations sont simples à installer, à entretenir et ont un coût de fonctionnement faible. Si l'électricité provient d'une source verte (solaire, éolien, hydraulique), le système est alors entièrement propre. Étant peu encombrantes, elles pourraient être installées directement dans les endroits stratégiques comme les sorties d'usine. Il existe même des systèmes portatifs qui peuvent être facilement mis en place en cas de problème localisé. Par contre, le coût

initial est assez important (prix des électrodes) et l'efficacité n'est pas encore suffisante. De nombreuses études sont faites afin de s'affranchir des deux précédentes limitations.^{15-16, 68} Dans la majorité des études, le pH doit être suffisamment basique pour être en présence de NH_3 et non de NH_4^+ , ce qui oblige à ajouter certains sels pour augmenter le pH naturel.¹⁵

2.4.3. Détection

2.4.3.1. Besoins vs technologies

En combinant les points évoqués dans les paragraphes précédents, il apparaît clairement que l'ammoniac est largement présent dans notre environnement mais qu'il n'est pas sans risque. Que ce soit pour mesurer la concentration dans les cours d'eau, repérer une fuite dans une usine ou contrôler les taux d'ammoniac dans les systèmes de ventilation, une mesure rapide et efficace est un garant de contrôle et de sécurité.³ Dans l'éventualité d'une utilisation encore plus répandue de l'ammoniac en cas d'utilisation comme carburant, une détection rapide et efficace serait d'autant plus indispensable qu'elle ne l'est déjà, car la proximité du grand public serait quotidienne. Les applications pourraient également être médicales : une branche encore peu explorée mais qui devrait se développer rapidement porte sur les rejets en ammoniac du corps humain. En effet, celui-ci rejette naturellement de faibles quantités d'ammoniac par différents mécanismes. Depuis quelques années, la communauté médicale s'intéresse notamment à la mesure des niveaux d'ammoniac dans l'haleine afin de les relier à certaines maladies touchant les reins ou les ulcères de l'estomac.⁶⁹⁻⁷⁰ Un capteur suffisamment sensible pourrait être utilisé comme premier diagnostic.^{3, 17, 69-72} Un résumé des différentes applications et des contraintes de fonctionnement sont regroupés dans le Tableau 2-1. Les données sont tirées du travail de Timmer et al.³

Secteur / Application	Limite de détection	Temps de réponse	Température de fonctionnement	Remarques
Environnement				
Suivi des conditions ambiantes ⁷³	Entre 0,1 ppb et 200 ppm	Minute	Ambiante	Identifier les pointes de concentration
Contrôle dans les élevages ⁷⁴	Entre 1 et 25 ppm	Minute	Ambiante	Protéger l'environnement et les animaux des fermes
Transport				
Contrôle des émissions des véhicules ⁷⁵	Entre 4 et 2000 g.min ⁻¹	Quelques secondes	Plus de 300°C	Pour le moment ces émissions ne sont pas contrôlées
Qualité de l'air dans l'habitable ⁷⁶	50 ppm	Seconde	Ambiante	Éviter les mauvaises odeurs dans l'habitable
Industrie				
Alarme de fuite ⁷⁶⁻⁷⁷	Entre 20 et 1000 ppm	Minutes	De T _{amb} à plus de 500°C	Les concentrations peuvent être très élevées et dans des conditions explosives
Santé				
Analyse de l'haleine ^{69, 72}	Entre 50 et 2000 ppb	Minute	Ambiante	Diagnostic de certains ulcères ou maladies

Tableau 2-1 : Spécifications d'un capteur d'ammoniac suivant différentes applications. Données compilées à partir de Timmer et al.³

Le Tableau 2-1 donne un bon aperçu des nombreuses applications possibles chacune avec des contraintes particulières. On peut cependant remarquer que dans tous les cas, le temps de réponse doit être rapide (entre la seconde et la minute). On peut également en déduire pour la grande majorité des applications que l'encombrement du dispositif doit être minimum. Surtout s'il doit être installé par exemple dans un véhicule ou sur une chaîne de production. Il existe actuellement plusieurs approches technologiques avec chacune leurs caractéristiques particulières qui sont basées sur un principe différent. On retrouve par exemple la famille des catalyseurs et des mesures optiques. Les principales sortes utilisées à ce jour sont listées dans le Tableau 2-2.³

Principe	Limite de détection	Temps de réponse	Température de travail	Remarques
Oxyde métallique				
WO₃ ⁷⁸	1 ppm	5 min	400°C	Légère dérive de la sélectivité
Catalyse				
Palladium ⁷⁹	1 ppm	1 min	De T _{amb} à 600°C	Faible sélectivité
Polymère conducteur ⁸⁰⁻⁸²	1 ppm	3 min	De T _{amb} à 150°C	Mesure unique
Mesure optique				
Nessler ⁸³	90 ppb	1 min	T _{amb}	Mesures en solution.
Colorimétrie ⁸⁴	1 ppt	5 min		Très cher
Spectroscopie d'adsorption ⁷⁴	1 ppb	5 min		Cher et encombrant

Tableau 2-2 : principales technologies de détection de l'ammoniac avec leurs caractéristiques.³

Il apparaît dans le Tableau 2-2 que l'on peut diviser les approches technologiques utilisant des principes différents en deux catégories. La première regroupe les technologies peu chères et peu encombrantes mais avec une limite de détection haute. La seconde regroupe des technologies très sensibles, mais très chères et difficiles d'utilisation. En comparant les Tableau 2-1 et Tableau 2-2, on aperçoit que certaines applications, notamment dans le domaine de la santé et de l'environnement, ne disposent pas d'approche convenable répondant à leurs besoins. Dans ces domaines où une sensibilité de l'ordre du ppb est à combiner avec un encombrement réduit, aucune approche ne peut être utilisée pour le moment. Les seules approches ayant une sensibilité satisfaisante sont les technologies optiques, mais leurs prix d'utilisation et leurs encombrements sont inhérents à leurs fonctionnements et ne peuvent donc être réduits. Afin de mieux répondre aux besoins du marché, une amélioration des autres approches est primordiale. Dans cette perspective, l'oxydation de l'ammoniac par un catalyseur de platine ou par un alliage à base de platine apparaît comme une piste très prometteuse.

2.4.3.2. Détection électrochimique

L'électrochimie est basée sur les transferts de charges s'effectuant à l'interface électrode / électrolyte. La détection électrochimique mesure le courant provenant du transfert d'électron s'effectuant à la surface du catalyseur lorsque l'espèce réactive réagit avec celle-ci. Ces capteurs permettent de mesurer la concentration d'une espèce en solution. Ils sont constitués d'une électrode de travail (surface sur laquelle la réaction électrochimique a lieu) et d'une électrode de référence de potentiel entre lesquelles le potentiel est mesuré. Une dernière électrode appelée contre électrode permet de mesurer le courant entre celle-ci et l'électrode de travail. Le tout baigne dans un électrolyte conducteur. Les capteurs électrochimiques sont utilisés pour de nombreuses espèces (oxygène, dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, cations minéraux - H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc...).⁸⁵ Si leurs performances varient en fonction de l'espèce à détecter, ils offrent globalement une sensibilité comprise entre le ppb et le ppm tout en étant relativement sélectif. Ils ont également l'avantage d'être très compacts, avec une surface active comprise entre le mm^2 et le cm^2 .

La complication avec l'ammoniaque est que la réaction d'oxydation se fait en plusieurs étapes (contrairement aux exemples cités plus haut qui sont des réactions uniques). Ces intermédiaires de réaction compliquent la mesure puisqu'ils peuvent interférer ou empoisonner la surface du catalyseur. Actuellement, cette approche commerciale est limitée à cause d'une limite de détection assez élevée (dizaine de ppm) et une durée de vie courte. Une optimisation du catalyseur permettrait de résoudre ces deux problèmes et ainsi de viabiliser cette approche.

2.5.CONCLUSION

Cette seconde partie a permis de mettre en avant l'importance de l'ammoniac. Son rôle naturel dans le cycle de l'azote permet à la vie de se développer sous de nombreuses formes. Afin de soutenir l'augmentation de la population humaine mondiale, l'homme a altéré ce cycle naturel en ajoutant de grandes quantités d'engrais. Le traitement des eaux contaminées à l'ammoniaque est devenu un enjeu important pour certaines municipalités. Finalement, les propriétés uniques de cette molécule pourraient en faire un substitut au pétrole respectueux de l'environnement. Que ce soit pour le traitement des eaux contaminé, la production d'énergie ou la détection, l'électro-oxydation de l'ammoniaque pourrait offrir des solutions nouvelles, écologiques, viables et compétitives. Comme ces trois secteurs ont des contraintes différentes, elles ont un cahier des charges différent. Cette étude sera principalement orientée vers l'optimisation de la densité du courant d'oxydation de l'ammoniaque ainsi que sur la résistance du catalyseur à l'empoisonnement. En utilisant cette surface catalytique optimisée, le transfert d'application le plus facilement réalisable est l'amélioration des capteurs d'ammoniaque avec éventuellement un seuil de détection de l'ordre du ppb et une durée de vie satisfaisante.

CHAPITRE 3

Électro-oxydation de l'ammoniaque

L'électro-oxydation de l'ammoniaque est reliée de façon générale avec l'électrochimie de l'ensemble des espèces du cycle de l'azote (nitrates, nitrites, etc). Ainsi, les réactifs de certaines réactions sont les produits d'une autre et vice et versa. Cette interaction est un facteur d'autant plus important dans le cas de l'oxydation de l'ammoniaque en azote. En effet, cette réaction est compliquée et s'accompagne de nombreux intermédiaires qui doivent réagir à leur tour pour ne pas stopper la réaction. Le contrôle de la réaction globale est important afin de l'optimiser. Une revue générale complète de l'électro-catalyse de l'azote a été réalisée par Rosca et al.⁸⁶

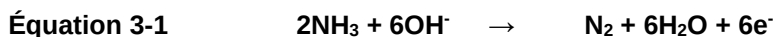
Un autre facteur important pour le contrôle de cette réaction est la densité de réaction possible à la surface du catalyseur. En plus de la nature du catalyseur (métal, alliage, oxyde), l'état de la surface (rugosité, orientation préférentielle) influe sur l'intensité de la réaction et sur la vitesse d'empoisonnement.

Afin de mieux comprendre ces deux problématiques, la revue de littérature sera séparée en deux grandes parties. La première portera sur le mécanisme de réaction et la seconde sur l'influence du catalyseur. Cette seconde partie présentera d'abord les métaux purs pour ensuite se concentrer sur les alliages métalliques.

3.1.MÉCANISME DE RÉACTION

La réaction d'oxydation de l'ammoniaque est principalement étudiée en milieu basique. Comme vu dans la section 2.1.1, le couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ (Équation 2-1) est une base faible avec un pK_a égale à 9,2. Un pH supérieur à 11 est donc nécessaire pour le couple $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3$ soit fortement équilibré vers la présence de NH_3 . Comme la réactivité de l'ion ammonium est plus faible comparativement à celle de l'ammoniaque,⁸⁷ l'étude présente portera uniquement sur des solutions suffisamment basiques afin de négliger la proportion d'ions ammonium.

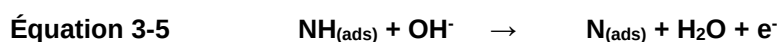
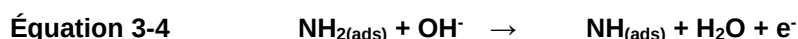
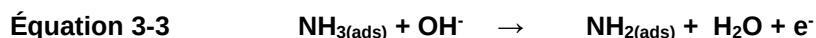
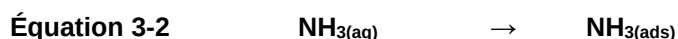
La réaction d'oxydation de l'ammoniaque en azote peut être résumée simplement suivant l'Équation 3-1.



Cette équation montre bien l'avantage qu'elle apporte pour la production d'énergie : elle libère 6 électrons tout en ne rejetant pas d'élément carboné.

Malheureusement, cette simplicité n'est qu'apparente et la réaction s'accompagne de nombreux intermédiaires de réaction. D'ailleurs, le mécanisme complet est encore sujet à discussion dans la littérature. Plusieurs mécanismes peuvent coexister et leur importance relative peut varier selon les conditions expérimentales.

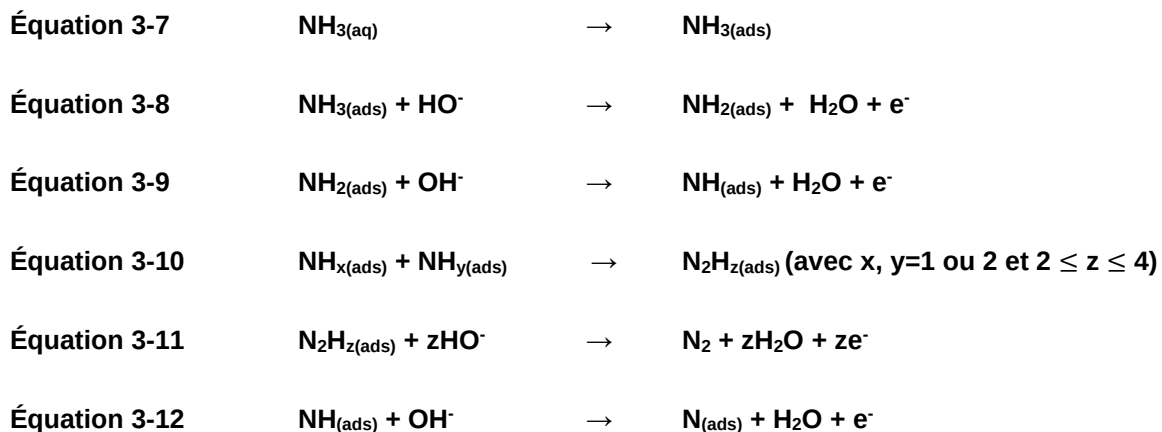
Le premier mécanisme est décrit par Oswin et Salomon en 1963.²¹ Ils ont alors étudié la réaction d'oxydation de l'ammoniaque sur un catalyseur en platine pour mettre au point une pile à combustible. Leur mécanisme de réaction est basé sur une déshydrogénation successive de l'ammoniaque après avoir été adsorbé à la surface du platine. L'ammoniaque (NH₃) se décompose ainsi successivement en NH₂, NH puis N. Finalement l'azote adsorbé se combine pour former du diazote (Équation 3-2 à Équation 3-6). Les sites réactionnels sont ainsi libérés ce qui permet à la réaction de continuer. Si l'un de ces réactifs restes adsorbé à la surface au lieu de participer à la réaction, il devient alors un poison qui ralentit la réaction. C'est principalement le cas pour la dernière étape. Il faut que les deux atomes d'azote soient adsorbés sur des sites voisins afin de pouvoir se lier en diazote. N_{ads} est le poison principal cité dans la littérature.^{26, 33}



En se basant sur la courbe de Tafel de la réaction et en la combinant à l'adsorption isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'ammoniaque, les auteurs suggèrent que l'étape limitante est l'Équation 3-4 pour les densités de courant faibles et modérées. Pour les potentiels plus élevés, c'est l'étape de recombinaison des atomes d'azote adsorbés (Équation 3-6) qui limiterait la réaction. Ce mécanisme fût rapidement contesté à cause de désaccord avec les données expérimentales, notamment sur la dernière étape. La

principale objection est portée sur l'affinité trop importante de l'azote adsorbé avec le platine. L'énergie de liaison est plus favorable pour que l'azote reste adsorbé et donc qu'il empoisonne la surface, plutôt qu'il se recombine pour former du diazote.¹⁹ Ce raisonnement est appuyé par une étude de DFT.³³ Cette étude détermine l'énergie de stabilisation de l'azote adsorbé sur le platine à 394 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est énergétiquement plus favorable à la formation d'une triple liaison N≡N d'une valeur de 946 kJ.mol⁻¹.

Ces critiques poussèrent Gerischer et Mauerer à proposer une variante en 1970.²² Comme son prédécesseur, ce nouveau mécanisme s'applique principalement aux catalyseurs en platine mais s'étend généralement à l'ensemble des catalyseurs métalliques. Ce mécanisme est globalement proche de celui d'Oswin et Salomon, car il est également basé sur une déshydrogénation successive de l'ammoniaque. La modification notable concerne la formation d'un chemin supplémentaire qui mène à la formation du diazote. Il se forme deux intermédiaires d'ammoniaque déshydrogénés que l'on notera NH_{x(ads)} et NH_{y(ads)} avec x et y = 1 ou 2. Cette combinaison produit un nouveau réactif appelé hydrazine (N₂H_z). La valeur de z est la somme des hydrogènes des molécules déshydrogénés (z = x + y), il est donc compris entre 2 et 4. L'hydrazine réagit à son tour pour libérer du diazote et de l'eau. Dans ce mécanisme, les trois premières étapes (Équation 3-7 à Équation 3-9) sont identiques à celui d'Oswin et Salomon. Il y ensuite deux possibilités : soit la formation de diazote (Équation 3-10 et Équation 3-11) qui libère le catalyseur et permet à la réaction de continuer, soit la formation d'azote adsorbé qui empoisonne la surface et stoppe la réaction (Équation 3-12) :



Même s'il sert encore aujourd'hui de référence, certains aspects du mécanisme de Gerischer et Mauerer sont encore sujet à débat. Le point principal est qu'afin d'optimiser la réaction et de ne pas diminuer la surface catalytique, il faut privilégier le chemin de l'Équation 3-10. Cependant, l'étape précise qui mène à la formation de la triple liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ n'est pas claire. L'hypothèse la plus souvent avancée est que l'affinité entre N_2H_2 et la surface est suffisamment faible pour conférer à la molécule une relativement bonne mobilité pour se déplacer à la surface.²⁰ Cette mobilité permet d'augmenter la probabilité de réaction entre deux molécules pour former le diazote. De récents travaux expérimentaux ont conforté le mécanisme de Gerischer et Mauerer grâce à de nouvelles techniques d'analyse in situ comme la spectroscopie Raman amplifiée en surface (SERS),^{26, 88-90} la spectroscopie de masse différentielle électrochimique (DEMS)^{17, 23, 91-92} ou l'électrode à disque tournant (RRDE).²⁰ La combinaison de ces résultats donne une preuve directe qu'il y a formation d'intermédiaires denses à la surface de l'électrode de platine. Ils permettent également de noter la présence d'azote adsorbé de façon irréversible à la surface.

Outre la formation de diazote, l'oxydation de l'ammoniaque peut également aboutir à la formation de nitrite et de nitrate. C'est d'ailleurs le premier mécanisme d'oxydation qui est proposé par Fichter en 1913⁹³ pour expliquer les résultats de Müller and Spitzer.⁹⁴ Dans cette réaction, l'ammoniaque est oxydée plusieurs fois suivant la séquence de l'Équation 3-13.



Dans cette séquence, la présence de $\text{N}_2\text{H}_2\text{O}_2$ est déduite à partir de la présence de N_2O gazeux détecté lors de la réaction.⁹⁵ Cependant, les résultats récents tendent à indiquer que NO_2^- est produit directement à partir de NH_2OH .²⁰ Une étude électrochimique complète permet de connaître les différents oxydes formés en fonction des potentiels de réaction.³²

Généralement, N_2 est l'unique produit de réaction pour des potentiels inférieurs à 0,8V (vs RHE)^{23, 91} alors que les oxydes de nitrogène se forme pour des potentiels supérieurs à 0,8V (vs RHE).^{17, 23} Une autre étude portant sur un catalyseur de platine poly-orienté³³ permet de mettre en évidence une troisième région située entre 0,57V et 0,77V (vs RHE). Si la formation de N_2 est bien détectée pour les potentiels inférieurs à 0,57V (vs RHE), elle est nulle entre 0,57 et 0,77V (vs RHE). Cet arrêt de la réaction est expliqué par la formation de N_{ads} fortement lié à la surface, ce qui empoisonne la surface réactive et interrompt la réaction. Après 0,77V (vs RHE), la formation de nitrite par oxydation est également observée conformément aux études précédentes.^{17, 23}

On peut résumer la réaction en 3 grandes régions de potentiels :

1. Entre 0,45V et 0,57V (vs RHE) : formation de N_2 par le mécanisme de Gerischer et Mauerer.
2. Entre 0,57V et 0,77V (vs RHE) : pas de formation de N_2 à cause de l'empoisonnement de N_{ads} . Cet empoisonnement peut être décrit par le mécanisme de Oswin et Salomon en supprimant la dernière étape de recombinaison des N_{ads} , ou par le second chemin du mécanisme de Gerischer et Mauerer qui mène à la formation de N_{ads} .
3. Supérieur à 0,77V (vs RHE) : formation de nitrites et de nitrate par le mécanisme de Fichter.

Cette partie montre la complexité globale de la réaction ainsi que l'importance de la maîtrise des potentiels de réaction. En effet, il est important de ne pas empoisonner la surface de manière irréversible pour ne pas rendre le catalyseur inefficace. En plus de la maîtrise des paramètres de réaction, il faut tenir compte de la structure du catalyseur qui influe de manière très importante sur la réaction.

3.2.INFLUENCE DE L'ORIENTATION DE SURFACE

Une avancée importante dans la compréhension de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque a été faite par Vidal-Iglesias et al. En effet, ils ont montré un lien entre la structure cristalline à la surface du platine et l'intensité de la réaction d'oxydation. En comparant les voltammétries cycliques de monocristaux de platine avec une orientation de surface (100), (110) et (111), ils ont montré que la réaction d'oxydation se produisait presque exclusivement sur les sites de Pt (100). Ils ont également montré que la réaction était largement favorisée sur les longues terrasses de type (100).²⁸ Un approfondissant de ces résultats à l'aide de la DEMS a permis de les confirmer.²⁵ Cette même étude ne montre pas de différence dans les produits de réaction formée entre les 3 orientations préférentielles et une surface polyorientée. L'intensité du signal d'oxydation est cependant nettement plus élevée dans le cas du platine (100) avec un potentiel de réaction plus faible. Ce qui veut dire que l'orientation de surface n'influe pas sur la mécanique de réaction mais uniquement sur l'intensité.

D'autres travaux utilisant des catalyseurs de nanoparticules de platine ont confirmé les résultats précédents.²⁹ Dans cette étude, les nanoparticules ayant la plus grande proportion de facettes (100) montrent la meilleure activité. Pour aller plus loin, ils ont également synthétisé des monocristaux de platine (100) avec différentes tailles de terrasses. Ils ont ainsi observé une influence de la taille des terrasses du platine (100) sur le potentiel d'initiation de la réaction. Ainsi les terrasses plus larges favorisent un potentiel de réaction plus négatif.³⁰

L'importance de l'orientation préférentielle (100) a depuis été confirmée par de nombreuses équipes.^{27, 96-100} Mais l'explication derrière ce phénomène n'est pas entièrement claire. S'il n'est pas surprenant que la réaction soit sensible à l'organisation de la surface, il est plus étonnant qu'elle soit sensible à l'organisation à plus longue échelle. Il est supposé que la distance interatomique du plan (100) permettrait de mieux stabiliser les intermédiaires NH_2 pour permettre la formation d'hydrazine puis la recombinaison en diazote.²⁷ De récents calculs par DFT confirment ces observations expérimentales.¹⁰¹⁻¹⁰³ Dans l'une de ces études,¹⁰³ il est montré que l'adsorption de NH_2 est plus favorable sur une surface Pt (100) que sur une surface Pt(111). Il est aussi

montré que l'énergie d'adsorption de N est plus faible sur le Pt (100) comparativement au Pt(111), ce qui diminue l'empoisonnement des sites réactionnels.

L'ensemble de ces études montre qu'une orientation de surface de type (100) du platine avec de longues terrasses est un facteur clé afin d'optimiser la réaction.

3.3.CATALYSEURS MÉTALLIQUES PURS

La très grande majorité des études portant sur l'électro-oxydation de l'ammoniaque sont faites en utilisant des catalyseurs en platine. C'est pour cette raison que le mécanisme de réaction ainsi que l'influence de l'orientation de surface discutée précédemment sont basés sur le platine. Concernant les autres métaux, il est généralement assumé que le mécanisme de réaction est également celui de Gerischer-Mauerer, mais ce point est toujours à prouver.

Rapidement, le platine s'est imposé comme étant le catalyseur générant les courants d'oxydation les plus importants. Cet avantage important vis-à-vis de la réaction à concentrer les études de l'oxydation de l'ammoniaque en utilisant ce métal. Ces principales limitations étant son empoisonnement rapide qui désactive la surface et son prix très élevé qui limite la taille des dispositifs.

Dans un travail très complet, De Vooy et al.³³ étudient le rôle des intermédiaires adsorbés lors de l'électrolyse de NH_3 sur plusieurs métaux polycristallins nobles et de transition en combinant la voltammétrie cyclique et la DEMS. Cette étude confirme l'efficacité largement supérieure du platine sur les autres métaux. En effet, seul l'iridium est également capable d'oxyder NH_3 . Il présente d'ailleurs une signature voltampérométrique semblable à celle du platine. La densité de courant est cependant plus faible (environ d'un facteur 5) mais le potentiel de réaction est légèrement plus négatif (-0,1V) avec un taux de recouvrement de N_{ads} inférieur (estimé à 0,2 pour l'iridium et 0,5 pour le platine). Globalement, les auteurs montrent que l'électrode est active si les intermédiaires $\text{NH}_{2(\text{ads})}$ ou $\text{NH}_{(\text{ads})}$ sont présents. Inversement, si N_{ads} est présent, l'électrode est inactive. On peut donc relier directement l'activité d'une électrode à la nature des espèces présentes. Or le potentiel auquel $\text{NH}_{2(\text{ads})}$ et $\text{NH}_{(\text{ads})}$ se forment dépend du métal composant l'électrode. La même conclusion peut être portée sur la

formation de $N_{(ads)}$ et la force de la liaison qu'il forme avec le métal. Ainsi, l'ordre suivant est proposé pour l'intensité de la liaison $M-N_{(ads)}$: $Ru > Rh > Pd > Ir > Pt \gg Au, Ag, Cu$. Cette tendance est en accord avec les énergies de liaison calculées par DFT avec l'iridium faisant exception. Le principe de Sabatier peut être utilisé pour expliquer le lien entre l'activité et la tendance précédente. On peut séparer les métaux en trois catégories. Dans le cas des métaux avec une faible affinité avec N_{ads} (Cu, Ag et Au), la réaction de déshydrogénation successive de NH_3 avec la formation des intermédiaires $NH_{2(ads)}$ et $NH_{(ads)}$ ne peut pas s'enclencher. Leurs capacités à oxyder NH_3 en N_2 sont donc nulles. De plus, ils ont tendance à se dissoudre en présence d'ammoniaque par la formation de complexes $Me(NH_3)_2^+$. À l'autre extrême, les métaux avec une forte affinité avec $N_{(ads)}$ tel que Ru, Rh et Pd vont avoir tendance à déshydrogéner complètement NH_3 ce qui mène à la formation du poison $N_{(ads)}$ à la place de N_2 et donc à un empoisonnement de la surface qui entraîne un arrêt de la réaction. Seuls les métaux ayant une énergie d'adsorption intermédiaire (Pt et Ir) combinent une bonne capacité à déshydrogéner NH_3 tout en limitant la formation rapide de $N_{(ads)}$. Il s'installe alors un équilibre entre les différents intermédiaires pour former N_2 . Cette tendance liant l'énergie d'adsorption de l'azote avec le métal et la capacité du métal à oxyder NH_3 en N_2 reste à être démontrée. Mais elle ouvre la possibilité de modifier les énergies de liaison en formant des alliages afin d'optimiser la formation de $NH_{2(ads)}$ en limitant $N_{(ads)}$.

3.4.CATALYSEURS D'ALLIAGES MÉTALLIQUES

L'utilisation d'alliages comme catalyseur est assez répandue et répond à deux objectifs principaux : baisser le coût et/ou améliorer la vitesse de réaction catalytique. Dans cette étude, le platine sera allié avec différents métaux ayant une bonne affinité pour N_{ads} . L'objectif est d'améliorer le catalyseur en travaillant sur deux aspects : augmenter la densité du courant de la réaction d'oxydation et diminuer la capacité d'empoisonnement des sites réactionnels. Un effet secondaire sera également de baisser les coûts des électrodes, car le prix des métaux de substitution sera moins élevé comparativement au platine.

Globalement, la formation d'un alliage peut influencer sur différents paramètres :

- Modification de la structure électronique, ce qui affecte la force de liaison du réactif adsorbé à la surface du catalyseur.¹⁰⁴
- Changement de la distance interatomique, ce qui favorise une meilleure interaction avec les réactifs.¹⁰⁵
- Émergence d'un effet bifonctionnel dans lequel le second métal participe directement à la réaction en fournissant des sites actifs.
- Ségrégation à la surface d'un des composants, ce qui créer une monocouche avec une structure contrainte.¹⁰⁶

De nombreux alliages à base de platine ont été étudiés pour l'oxydation de l'ammoniaque. On retrouve principalement des alliages bimétalliques comme Pt-Ir,^{13, 17, 34, 38, 107-112} Pt-Rh,^{13, 34} Pt-Pd,^{34, 110} Pt-Ru,^{13, 34, 108} Pt-Ni,^{108, 113-114} Pt-Cu¹⁰⁷ ainsi que quelques alliages trimétalliques comme Pt-Pd-Rh³⁷ ou Pt-Rh-Ir.³⁶ Il est cependant difficile de conclure sur les effets catalytiques et de comparer les alliages entre eux. En effet les résultats peuvent être contradictoires d'une étude à l'autre. Cette contradiction vient en grande partie des divergences expérimentales tant au niveau de la synthèse des catalyseurs que des tests menés par la suite. L'effet le plus répandu est une augmentation de la densité de courant à des potentiels plus négatifs que sur le platine, la réaction débutant à des potentiels plus faibles. Toutefois, ce gain aux bas potentiels est la grande majorité du temps accompagné par une diminution souvent importante de la densité de courant maximale (à environ 0,70 V vs. RHE).

La difficulté de comparer la performance les alliages entre eux est souvent inhérents à la technique de synthèse. Dans la plupart des études citées précédemment, le catalyseur est synthétisé par électrodéposition. Or avec cette technique, une modification de la composition entraîne généralement un changement de la morphologie et de la structure. Il devient alors plus difficile de connaître l'impact réel de chaque modification. Comme la présence de longues terrasses de type platine (100) est le paramètre le plus influent sur la réaction, la modification de structure va primer sur la modification de la composition. Il peut cependant être noté que l'ajout d'iridium entre 30 et 10% dans la structure du platine produit généralement un effet positif sur la résistance

à l'empoisonnement.^{13, 38, 108-109} Un effet similaire est observé avec Pt-Ru^{13, 34, 108} et à moindre mesure avec Pt-Rh.³⁴

Afin de justifier le choix du métal complémentaire du platine, Vitse et al.¹³ se base sur le mécanisme de Gerischer–Mauerer. La présence d'une faible proportion de ruthénium va permettre d'initier facilement les premières étapes de déshydrogénation l'ammoniaque grâce à la forte intensité de la liaison Ru-N_(ads). Les atomes de platine entourant le ruthénium vont empêcher une déshydrogénation complète en favorisant la combinaison des molécules NH_{2(ads)} à se lier par deux pour former l'hydrazine puis le diazote. La proportion de ruthénium doit rester faible pour empêcher la déshydrogénation complète formant le poison N_(ads). Le principe est similaire pour l'iridium sauf qu'il est moins efficace que le ruthénium pour déshydrogéner l'ammoniaque. Une plus grande proportion d'iridium sera donc nécessaire. Mais comme l'iridium est plus actif que le ruthénium, la perte globale d'activité sera beaucoup moins marquée. Dans le cas du rhodium, un fonctionnement différent est proposé.¹¹⁵ Dans la plage de potentiel d'oxydation de l'ammoniaque sur un catalyseur en platine (entre 0,6 et 0,7V vs RHE), la réaction se trouve en compétition avec l'adsorption des ions OH⁻ présent en solution. Cet effet pourrait diminuer le nombre de sites réactionnels disponible. Or le rhodium montre une excellente activité d'adsorption de OH⁻. Les ions hydroxydes auraient alors plutôt tendance à s'adsorber sur le rhodium et laissant ainsi le platine disponible pour oxyder l'ammoniaque.

Les éléments ternaires comme Pt-Ir-Rh pourraient s'avérer prometteurs. Mais le manque de donnée à ce jour ne permet pas de conclure quant à l'efficacité de tels catalyseurs.

À l'opposé, les alliages bimétalliques de platine avec un métal non noble comme le nickel ou le cuivre ne produit aucun effet bénéfique tant sur la cinétique ou sur la sélectivité de la réaction.^{17, 108, 113-114} Ces études ne montrent qu'une diminution de la densité de courant à mesure que la charge en platine diminue. Ce qui confirme que ces métaux ne participent pas à la réaction d'oxydation de l'ammoniaque.

3.5.CONCLUSION

La synthèse de l'ensemble des éléments discutés dans cette partie permet de faire ressortir les points principaux qui seront utilisés dans le choix des catalyseurs et des techniques d'analyse :

- Bien qu'encore incomplet, le mécanisme de Gerischer–Mauerer permet de comprendre l'oxydation de NH_3 en N_2 .
- Une déshydrogénation trop rapide de NH_3 mène à la production de $\text{N}_{(\text{ads})}$ qui empoisonne les sites réactionnels et arrête la réaction.
- L'application de potentiels supérieurs à 0,7V (vs RHE) conduit à la formation irréversible de poisons.
- Une surface avec une structure de type platine (100) est fondamentale pour optimiser la densité de réaction. L'oxydation de l'ammoniaque s'effectue presque exclusivement sur les longues terrasses (100).
- La formation d'un alliage à base de platine pourra permettre un meilleur équilibre entre un catalyseur suffisamment actif pour déshydrogéner NH_3 tout en ne formant pas d'azote adsorbé.

La prise en considération de l'ensemble de ces points va dicter les grandes lignes de cette étude : la synthèse de platine (100) et d'alliages à base de platine sera étudiée. Les éléments qui seront mélangés au platine ont une forte affinité avec N_{ads} (iridium, rhodium, palladium et ruthénium). Dans la majorité des mesures électrochimiques, la borne maximale de potentiel sera limitée à 0,71V (vs RHE).

CHAPITRE 4

Principes théoriques et conditions expérimentales

Cette partie décrit les différents principes des techniques qui ont été utilisées dans cette étude. En commençant par la synthèse des dépôts par PLD qui a permis de fabriquer les films. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation physique seront détaillées (DRX, MEB, EDX, AFM, XPS). Finalement, les techniques électrochimiques qui ont été utilisées pour caractériser la surface et mesurer le comportement en présence d'ammoniaque seront expliquées.

4.1.ABLATION LASER PULSÉE

4.1.1. Introduction

Comme c'est souvent le cas en sciences expérimentales, il y a toujours un délai entre la découverte d'un phénomène et son utilisation maîtrisée. Ainsi depuis la description théorique par Albert Einstein en 1916¹¹⁶ puis sa validation pratique en 1952 par Alfred Kastler,¹¹⁷ le laser ("light amplification by stimulated emission of radiation") n'a pas cessé de se perfectionner et de se diversifier dans ses applications. Utilisé à partir de 1965 pour l'usinage de pièces en métal avec des lasers toujours plus puissants, il est également utilisé avec des lasers de faibles puissances dès 1964 pour lire les codes-barres ou 1982 pour la lecture des disques compacts (CD).¹¹⁸

Le laser a été utilisé pour la première fois pour la préparation de semi-conducteur en couches minces en 1965,¹¹⁹ la PLD était née (de l'anglais "Pulsed Laser Deposition"). Il a cependant fallu attendre 1987 pour que le potentiel de cette technique soit mis en avant avec la mise au point de laser plus performants.¹²⁰ Depuis elle a été largement utilisée pour déposer des oxydes métalliques, des isolants, des semi-conducteurs, des systèmes métalliques, des polymères, des fullerènes et même des matériaux biologiques. La PLD a montré son potentiel comme technique de déposition hors équilibre pour déposer presque l'ensemble du tableau périodique.

4.1.2. Fonctionnement

L'engouement provoqué par la PLD depuis le début des années 1990 est en grande partie dû à sa simplicité d'utilisation et sa polyvalence. C'est une technique de déposition physique hors équilibre de principe relativement simple. Dans une enceinte sous vide, un faisceau laser impulsionnel de courte durée (ns) est concentré sur une cible du matériau à déposer. Si la densité d'énergie du laser est suffisante, chaque impulsion sur la cible va vaporiser une petite proportion du matériau et créer un plasma fortement directionnel que l'on appelle plume. C'est cette plume qui alimente le flux de matière pour la croissance du film. Différents paramètres permettent de modifier l'interaction laser-matière et donc la structure du dépôt final.¹²¹ Un schéma classique de la PLD est présenté avec la Figure 4-1. Les principaux paramètres avec leurs influences sont listés ci-dessous :¹²²

- La longueur d'onde du laser. Cette caractéristique est fixe pour chaque système et dépend du type de laser utilisé. Elle est choisie au préalable afin de favoriser l'absorption de l'énergie du laser par le genre de matériau que l'on souhaite déposer (métaux, polymères).
- La fluence du laser sur la cible. La fluence correspond à la quantité d'énergie reçue à la surface de la cible. Afin de créer un plasma, il faut dépasser un seuil minimum d'énergie par pulse. Ce seuil change en fonction du matériau composant la cible. Une fois ce seuil dépassé, l'augmentation de la fluence va augmenter la quantité de matière ablatée à chaque impulsion, donc le taux de déposition.
- La fréquence des impulsions. Plus la fréquence est faible, plus le temps de relaxation est grand. Si la fréquence est trop élevée, les atomes n'ont pas le temps de se réorganiser à la surface du dépôt (ce processus est typiquement de l'ordre de la nanoseconde mais augmente si la température du dépôt est élevée). Elle doit également être suffisamment lente pour laisser le temps à la surface de la cible de revenir dans sa condition initiale (quelques nanosecondes).¹²¹

- La distance cible / substrat. Le substrat est la partie sur laquelle le dépôt se forme. Il est placé dans la direction du plasma. La distance entre les deux va influencer sur l'énergie et la quantité de particules déposées. En effet plus la distance est grande, plus le plasma perd en énergie. L'influence de ce paramètre est faible si le dépôt est fait sous vide mais augmente fortement si une pression de gaz est présente dans la chambre.
- La pression et le type de gaz injecté dans l'enceinte. Un dépôt sous vide ($\approx 10^{-6}$ mtorr) va permettre de déposer à haute énergie. Le plasma est alors très peu modifié lors de son déplacement entre la cible et le substrat. Il est possible d'injecter une faible pression de gaz (entre la dizaine et la centaine de mtorrs). Un gaz inerte (argon, azote) va diminuer l'énergie du plasma et ralentir les particules. Les plus grosses seront stoppées avant de parvenir au substrat. Si le gaz est réactif (oxygène), il va réagir avec le plasma pour modifier la composition du dépôt. C'est une technique utilisée par exemple pour former des oxydes métalliques à partir d'une cible en métal.
- La nature du substrat. Le substrat a une grande influence sur les propriétés finales du dépôt. Il influence entre autres la rugosité et la cristallinité.
- La température du substrat. L'énergie fournie en chauffant le substrat va permettre aux atomes de se réorganiser (ou non) à la surface du dépôt. Ceci va modifier par exemple la rugosité ou la cristallinité des dépôts.

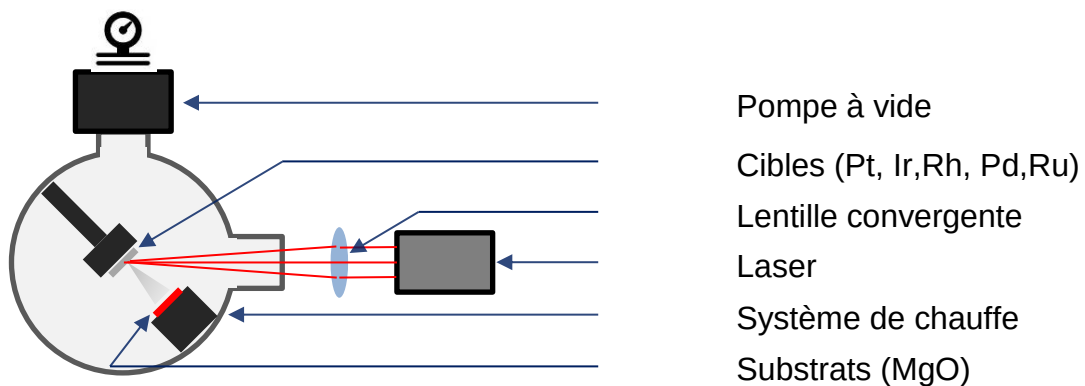


Figure 4-1 : schéma d'une installation de PLD classique.

L'un des principaux avantages de la PLD par rapport à d'autres techniques de déposition physique (sputtering, évaporation thermique) est d'avoir la source d'énergie et la chambre de réaction dans deux enceintes séparées. Ainsi il n'y a pas de compromis à avoir entre le fonctionnement de la source d'énergie et l'atmosphère de déposition. En opposition, le principal inconvénient est la composante hautement directionnelle de la plume. La surface de déposition est assez restreinte et présente un gradient rapide de diminution de l'épaisseur du film déposé en s'éloignant du centre. La zone de déposition utile est de l'ordre du cm^{-2} , ce qui limite la fabrication de grande surface d'électrode.¹²²

Afin de conférer certaines propriétés au film déposé, le choix du substrat est fondamental afin de transmettre certaines de ces propriétés au dépôt. L'une des transmissions les plus utilisées est la croissance suivant une orientation préférentielle en utilisant la croissance épitaxiale.

4.1.3. Croissance épitaxiale

Étymologiquement, épitaxie vient du grec « épi » et « taxis » qui signifient respectivement « sur » et « arrangement ». La croissance épitaxiale est une technique qui permet de faire croître un cristal sur un autre. On parle d'homoépitaxie lorsqu'un matériau A est déposé sur un cristal de même composition et d'hétéroépitaxie lorsque le matériau A est déposé sur un cristal de composition B.¹²³ Dans ce travail, c'est l'hétéroépitaxie qui sera utilisée.

Pour ce type de déposition, il est primordial d'obtenir une bonne interaction entre le substrat et le dépôt ainsi qu'un certain accord entre les dimensions des deux réseaux cristallographiques. La Figure 4-2 schématise la croissance épitaxiale du platine sur un substrat. Dans ce cas, l'objectif est de faire croître le platine sur le substrat tout en conservant la structure et l'orientation du substrat malgré les différences de paramètre de maille. La détermination de la relation épitaxiale est conditionnée par des critères géométriques et énergétiques.¹²⁴

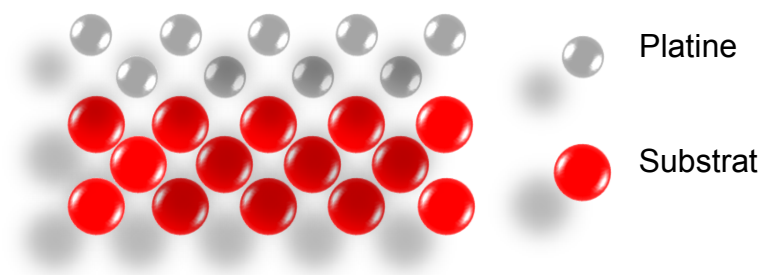
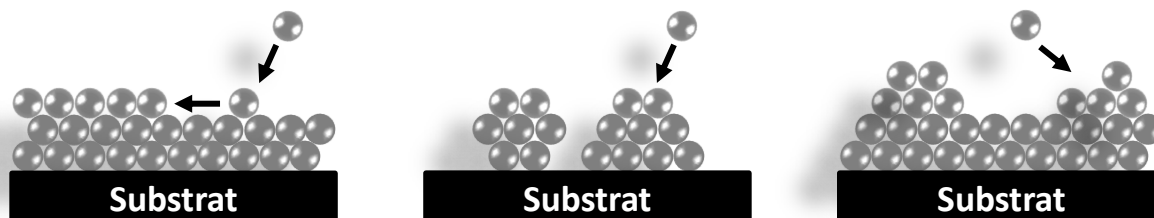


Figure 4-2 : schéma explicatif de la croissance épitaxiale du platine sur un substrat

Pour les dépôts métalliques, la croissance épitaxiale peut suivre trois principaux mécanismes de croissance : Franck-Van der Merwe, Volmer-Weber, ou Stranski-Krastanov.^{122, 125} Ces modes sont schématisés sur la Figure 4-3. Le mode de croissance est basé sur la thermodynamique. Il dépend des interactions substrat / dépôt et des conditions de déposition.¹²⁶⁻¹²⁷ L'atome provenant du plasma se dépose aléatoirement à la surface. Si celui-ci dispose de suffisamment d'énergie, il va pouvoir se déplacer et se réorganiser dans une configuration plus favorable énergétiquement. Cette énergie est en grande partie de nature thermique si le substrat est chauffé.



A : Franck-Van der Merwe

B : Volmer-Weber

C : Stranski-Krastanov

Figure 4-3 : Schéma illustrant les trois principaux mécanismes de nucléation et de croissance des films minces

Ces mécanismes de croissance permettent de distinguer le type de croissance du film en fonction des principales interactions qui sont l'énergie libre de la surface du film (γ_F), l'énergie de surface du substrat (γ_S) et l'énergie d'interface entre les deux (γ_I).¹²⁸ Le mode Franck-Van der Merwe correspond à une forte interaction entre le substrat et le film. Dans ce cas $\gamma_I + \gamma_F < \gamma_S$. Il y aura alors une déposition couche par couche. À l'opposé lorsque l'élément déposé a une faible interaction avec le substrat, le mode Volmer-Weber est privilégié. Ce mode s'apparente à une croissance en 3D avec la formation d'îlots.

Dans ce cas, l'interaction entre les atomes du film est plus forte que l'interaction entre le film et le substrat : $\gamma_f + \gamma_f > \gamma_s$. Le mode Stranski-Krastanov correspond à un changement de type de croissance passant du mode couche par couche (Franck-Van der Merwe) à la formation d'îlots (Volmer-Weber). Durant la croissance, le décalage du paramètre de maille entre le substrat et le film crée une contrainte biaxiale. Il en résulte une déformation élastique qui augmente avec l'épaisseur. Lorsque l'énergie emmagasinée est trop importante, des dislocations se forment pour compenser l'écart de paramètre de maille pour finalement favoriser la formation d'îlots.

4.1.4. Procédure expérimentale

4.1.4.1. Laser

Les films ont été préparés dans une chambre faite sur mesure. Celle-ci permet de travailler à une pression de 3.10^{-5} mbar. Le laser à fluorure de krypton (KrF) a une longueur d'onde de 248 nm et permet des impulsions d'une durée de 17 ns. La fréquence utilisée est de 20 Hz. L'énergie du laser est fixée à environ 3 J.cm^{-2} sur la cible. Cette énergie est suffisante pour créer le plasma, mais n'est pas trop énergétique afin de limiter le détachement d'amas de particules.

4.1.4.2. Substrats

Les films ont été déposés sur des substrats commerciaux de MgO (100) fournis par MTI Corporation. Le MgO forme un cristal ionique de structure similaire au chlorure de sodium (NaCl) avec un paramètre de réseau de 4,21 Å. Le MgO a été choisi parmi d'autres oxydes (SrTiO_3 , LaAlO_3) ou encore le silicium, car il a montré de meilleures dispositions pour obtenir des dépôts de platine orientés de type (100).^{114, 129-131} Juste avant chaque déposition, les substrats ont été nettoyés dans un bain ultrasonique plongés dans de l'acétone puis de l'isopropanol pendant 15 min chaque. Ils ont ensuite été directement transférés dans la chambre à vide et chauffés à la température de dépôt.

4.1.4.3. Prédépôt

Même s'il est possible de faire croître du platine préférentiellement orienté (100) sur du MgO (100),¹²⁹⁻¹³¹ il a été démontré précédemment¹¹⁴ que l'ajout d'une couche tampon entre le substrat et le dépôt permettait d'améliorer la qualité du film déposé. Cette couche que l'on appelle prédépôt permet une meilleure adhésion du film ce qui ralentit le délaminage des dépôts lors des mesures électrochimiques. L'orientation préférentielle est également favorisée. Dans le présent travail, une couche tampon de Ni a été utilisée. Le nickel a une très bonne affinité avec l'oxygène du MgO, ce qui va favoriser une croissance couche par couche dite Franck-Van der Merwe. Même si la différence de paramètre de maille entre le MgO et le nickel est assez importante (16%), il a été montré que le nickel pouvait croître sur le MgO en conservant l'orientation (100).¹³²⁻¹³³

Dans cette étude, le prédépôt de nickel a été réalisé par ablation d'une feuille de nickel pure à 99.994% de 0.1 mm d'épaisseur fourni par la compagnie Alfa Aesar. Cette ablation de 2000 impulsions correspond à une épaisseur d'un peu moins de 1 nm. Elle est effectuée sous vide (3.10^{-5} mbar) à la même température que le film de platine ou l'alliage qui sera déposé par-dessus.

4.1.4.4. Dépôts

Les dépôts de platine ou les alliages de Pt-Ir, Pt-Rh, Pt-Pd et Pd-Ru ont été réalisés juste après le prédépôt sans changer la pression, la température ou la fluence du laser. Les films ne sont donc pas exposés à l'air ambiant entre ces deux étapes.

Les dépôts de platine ont été réalisés en ablatant une cible de platine pure à 99.9% commandée chez la compagnie Kurt J. Lesker. Pour les alliages de Pt-M (avec M = Ir, Rh, Pd ou Ru), des cibles respectives d'iridium, de rhodium, de palladium ou de ruthénium étaient recouvertes d'une feuille de platine. Toutes les cibles proviennent de la compagnie Kurt J. Lesker et sont pures à 99.9%. La feuille de platine pure à 99.99% d'une épaisseur de 0,1 mm provient de la compagnie Alfa Aesar. Comme le montre la Figure 4-4, la composition finale du dépôt était modifiée en changeant la proportion de la cible M recouverte par la feuille de platine.

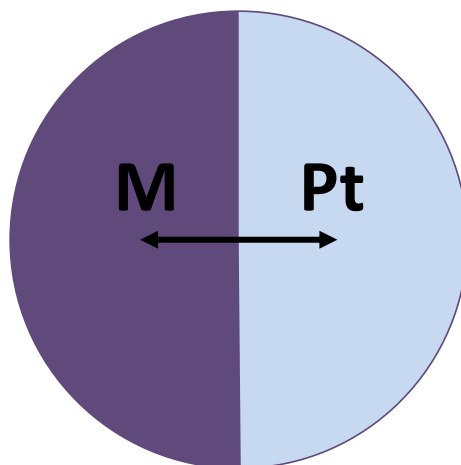


Figure 4-4 : schéma de la cible de Pt-M (M = Ir, Rh, Pd ou Ru). La partie en platine est une feuille recouvrant la cible de composition M. La modification de la zone couverte par la feuille de platine permet de modifier la composition du dépôt final.

Pour chaque déposition, le nombre d'ablations était fixé à 10 000, 20 000, 40 000 ou 60 000. Ceci afin d'obtenir une épaisseur comprise entre 4 et 30 nm. Pour un même métal ou une même composition d'alliage, la relation entre le nombre de coups et l'épaisseur est linéaire. Donc en doublant le nombre de pulsation du laser, l'épaisseur finale du film est également doublée.

La température de consigne était ajustée pour obtenir une température au niveau du substrat comprise en -25°C et 600°C. Les températures présentées dans ce document sont toujours les températures au niveau du substrat.

Pour résumer la procédure de déposition, la Figure 4-5 schématise la chronologie des dépôts. La première étape consiste à faire le vide et à chauffer. Une fois que les ceux paramètres sont stables, le prédépôt de nickel est effectué par ablation de 2 000 coups. Pour finir, le dépôt de Pt ou de Pt-M est réalisé.

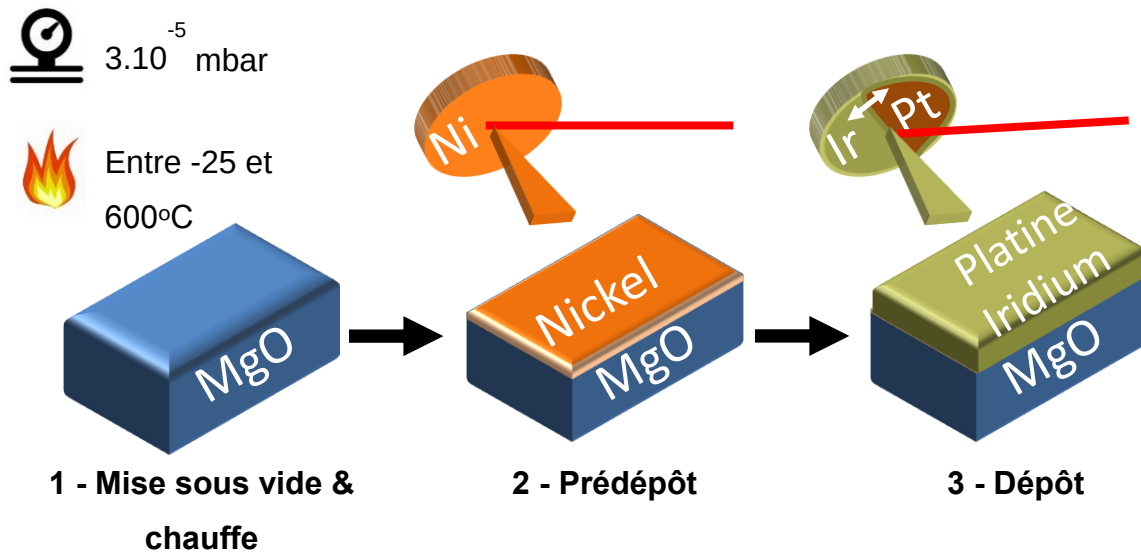


Figure 4-5 : Schéma de la séquence de déposition.

Après la déposition, le système de chauffe est éteint pour permettre à la température de diminuer progressivement. Lorsque la température du film atteint $300^{\circ}C$, le système de vide est également éteint et la pression est progressivement augmentée jusqu'à la pression atmosphérique.

4.2.CARACTÉRISATIONS PHYSIQUES

4.2.1. Diffraction des rayons X

4.2.1.1. Introduction

Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique invisible pour l'homme. Ils ont été découverts en 1895 par Wilhelm Röntgen et nommés ainsi, car leurs natures étaient inconnues à cette époque. Il faut attendre les années 1912 pour que Max von Laue n'est l'idée de les utiliser pour la diffraction avec un cristal et 1913 pour que Sir William Henri Bragg et son fils William Lawrence Bragg n'étudient les premiers cristaux (originellement du $NaCl$).¹³⁴ Cette découverte permet de comprendre ce rayonnement de longueur d'onde comprise approximativement entre 0.01 et 1 nm. C'est cet ordre de grandeur de longueur d'onde qui donne à ce rayonnement toute son importance. En effet,

il est équivalent à la distance interatomique des cristaux, ce qui donne naissance au phénomène d'interférence et de diffraction.¹³⁵

L'interaction entre un faisceau de rayons X avec la matière induit un rayonnement de même longueur d'onde avec une phase cohérente. Cette diffusion crée un rayonnement de très faible amplitude s'il est produit par un seul atome ou électron. En revanche, dans certaines conditions que l'on retrouve dans les cristaux, ces rayonnements interfèrent entre eux, ce qui peut conduire à une amplification du rayonnement lorsque les interférences sont constructives (en phase).

4.2.1.2. Principe

Les cristaux peuvent être vus comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules) que l'on appelle des nœuds. La Figure 4-6 schématise une coupe de plans réticulaires en 2 dimensions séparés par une distance « d ». Les nœuds sont représentés par les boules grises. L'angle θ détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Par rapport à la convention usuelle d'optique, c'est le complémentaire de l'angle d'incidence. La différence de chemin optique entre le rayon du dessus et celui du dessous vaut $2 \cdot d \cdot \sin \theta$. Dans le cas particulier où la différence de marche est égale à un nombre entier p de la longueur d'onde, ils interfèrent de manière constructive et le signal global est alors amplifié. Chaque plan réticulaire pour lequel ce phénomène de diffraction se produit est caractérisé par un pic de diffraction. Comme la position de ces pics dépend de l'orientation du cristal et de la distance interréticulaire, ils permettent d'obtenir une « carte d'identité » pour chaque cristal. Ainsi chaque composé présentant une structure cristalline peut être répertorié par la « Joint Committee on Powder Diffraction Standards » (JCPDS) de « l'International Centre for Diffraction Data » (ICDD). En utilisant ces fiches références, il est possible d'identifier un échantillon inconnu ou de notifier des différences de structure.

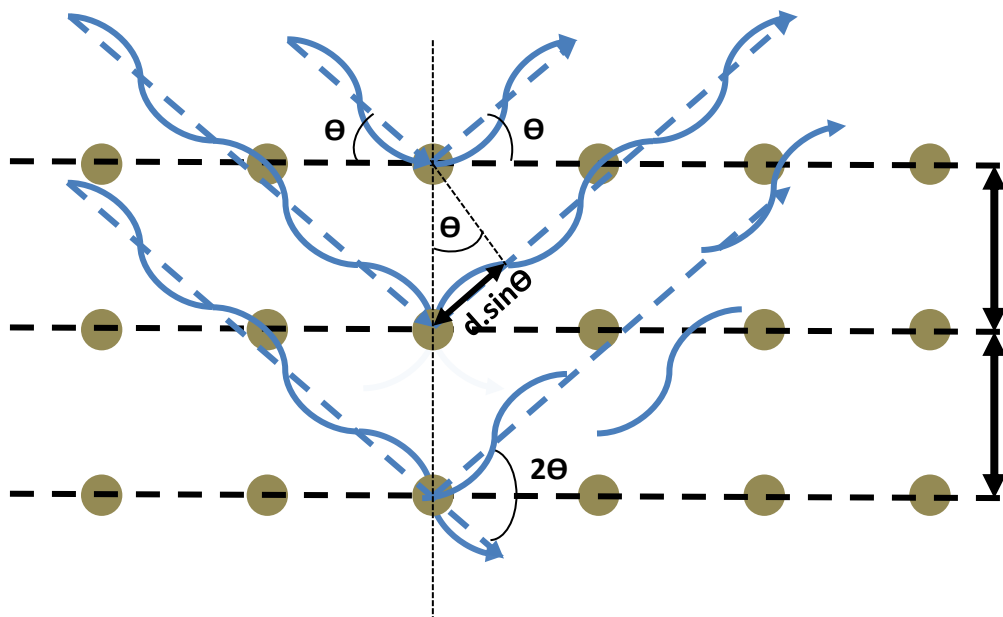


Figure 4-6 : représentation d'une coupe de plans réticulaires en 2D d'un cristal et démonstration de la loi de Bragg.

En travaillant en 3 dimensions, les plans réticulaires sont définis par les indices de Miller. Ces derniers définissent les coordonnées des nœuds pour chacune des 3 dimensions. On les nomme « h », « k » et « l ». Afin d'avoir une référence, chaque structure cristalline est caractérisée par 3 axes (x, y et z) dont les paramètres sont respectivement a, b et c séparés par les angles α , β et γ . Une représentation d'une maille cristalline avec ces différents éléments est visible sur la Figure 4-7.

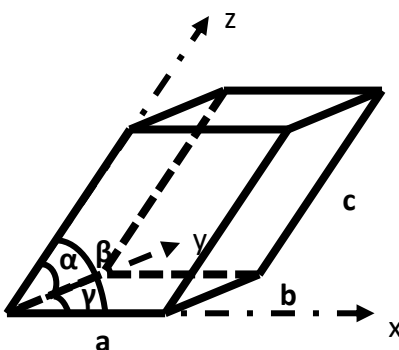


Figure 4-7 : représentation d'une maille cristalline quelconque.

Dans le cas particulier d'un système cubique (comme le platine), ces paramètres sont simplifiés, car $a = b = c$ et tous les angles font 90° . Ce qui permet d'écrire la loi de Bragg :

$$\text{Équation 4-1} \quad n \cdot \lambda = \frac{2 \cdot a \cdot \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Avec n = nombre entier positif

λ = longueur d'onde des rayons X incident

a = paramètre de maille

θ = angle d'incidence

h, k et l = indice de Miller du plan

Un appareil de diffraction des rayons X est constitué de trois éléments : une source monochromatique de rayon X, un porte-échantillon et un détecteur. L'agencement de ces composants permet de faire différents types de mesure. Pour cette étude, l'appareil utilisé est un diffractomètre Panalytical X'pert pro équipé d'une source de Cu avec une longueur d'onde principale ($K_{\alpha 1}$) de $1.5406 \text{ \AA}$. Les différentes mesures effectuées sont : diagramme $\theta - 2\theta$, rocking curves, figure de pole et réflectométrie.

4.2.1.3. Diagrammes $\theta - 2\theta$

Tous les éléments étudiés sont des métaux de transition. Tous sont de structure cubique à faces centrées sauf le ruthénium qui est de forme hexagonale compacte. Les paramètres de maille (a) sont :

- Platine : $3,92 \text{ \AA}$ (JCPDS 00-004-0802)
- Iridium : $3,84 \text{ \AA}$ (JCPDS 00-006-0598)
- Rhodium : $3,80 \text{ \AA}$ (JCPDS 00-005-0685)
- Palladium : $3,89 \text{ \AA}$ (JCPDS 00-046-1043)
- Ruthénium : $a = b = 2,71$ et $c = 4,28$ (JCPDS 00-006-0663)

Le substrat en MgO forme un cristal ionique de structure similaire au chlorure de sodium (NaCl) avec un paramètre de réseau de 4,21 Å (JCPDS 00-045-0946). Le nickel utilisé pour la couche tampon présente une structure CFC avec un paramètre de maille de 3,52 Å (JCPDS 00-004-0850).

La mesure de type $\Theta - 2\Theta$ (dite aussi configuration Bragg-Brentano) permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline. C'est la technique de base en diffraction des rayons X. Dans cette étude, elle permettra à la fois de confirmer l'orientation préférentielle suivant le plan (100), de confirmer la formation d'un alliage et enfin de mesurer la déformation du cristal. Dans cette configuration, la source et le détecteur font tous les deux un balayage rotationnel autour de la surface du film. L'intensité du signal est enregistrée pour chaque angle et présentée sous la forme d'un diffractogramme. Dans cette étude, le signal est enregistré entre 20° et 90° avec un intervalle de 0,02° et 0,5 s par mesure.

4.2.1.4. Rocking curve

La rocking curve (aussi appelée scan Omega) permet de connaître la qualité de l'orientation du cristal suivant le plan mesuré. Dans cette configuration, la source et le détecteur sont positionnés de façon fixe pour obtenir le maximum de signal correspondant au plan que l'on souhaite mesurer (Bragg-Brentano). L'échantillon est alors incliné suivant l'angle Ω de chaque côté de sa position optimale. L'angle Ω correspond à l'angle entre le faisceau de rayons X incident et la surface de l'échantillon. Le signal enregistré présente un pic plus ou moins large. Plus le pic est fin, plus l'organisation du plan cristallin est proche d'un monocristal (voir Figure 4-8). Dans cette étude, cette donnée est utilisée pour comparer l'influence des différents paramètres de déposition sur la qualité de l'épitaxie.

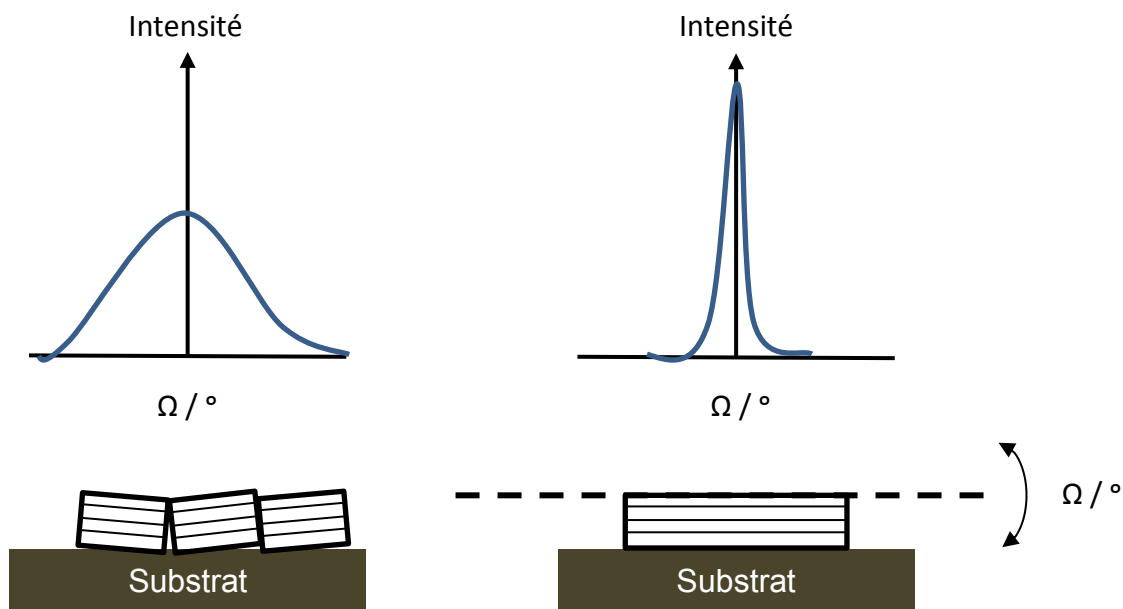


Figure 4-8 : schéma explication de la mesure par rocking curve. Ω correspond à l'angle entre le faisceau de rayons X incident et la surface du film.

4.2.1.5. Figure de pôle

La figure de pôle permet d'avoir une représentation tridimensionnelle de l'orientation des cristallites. En complément à la configuration de Bragg-Brentano qui ne renseigne que sur la direction du plan, la figure de pôle donne la répartition des plans dans le volume. On utilise un plan de référence - le plan (111) pour cette étude – pour projeter les autres plans. Pour ces mesures, la source et le détecteur (θ et 2θ) sont fixes dans le plan (111). Ensuite, les spectres d'intensité en fonction de l'angle de rotation φ autour de la normale au substrat sont enregistrés sur 360° . Cette opération est répétée pour chaque angle d'inclinaison χ tous les 5° entre 5° et 85° . Afin de mieux aider à la compréhension tridimensionnelle des angles, la Figure 4-9 présente les angles χ et φ .

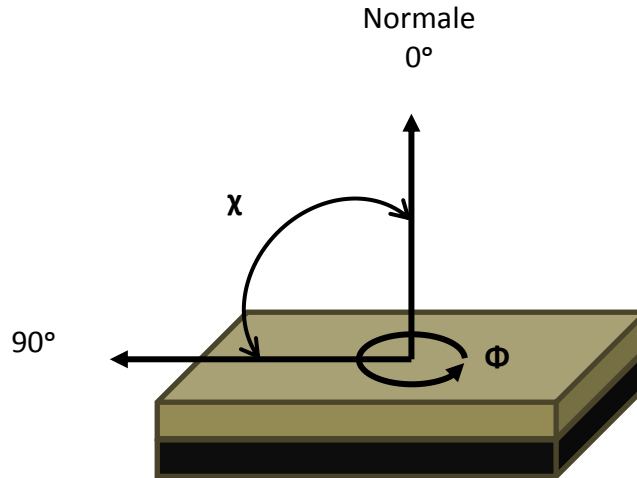


Figure 4-9 : schéma descriptif des angles variés lors de l'acquisition d'une figure de pôle.

Cette configuration de mesure permet de contrôler la symétrie de croissance du film par rapport au substrat. Il est ainsi possible de déterminer si la croissance se fait de façon aléatoire ou suivant une direction précise.

4.2.1.6. Mesure de réflectométrie

La configuration de réflectométrie des rayons X (XRR pour "X-ray reflectometry") permet d'obtenir de l'information sur la densité du film et son épaisseur. Dans cette configuration, l'intensité des rayons X réfléchis par l'échantillon lorsque l'angle d'incidence est proche de l'angle critique (θ_c) est mesurée. Lorsque les rayons X sont presque en incidence rasante (parallèle à la surface), l'ensemble du signal est réfléchi par la surface du film et est reçu par le détecteur. Dès que l'angle dépasse θ_c , une partie des rayons sont transmis dans le film, ce qui diminue rapidement l'intensité du signal reçu par le détecteur. L'angle critique dépend de la densité du film. La densité du film peut être déterminée à partir de la mesure de l'angle critique par la formule :

Équation 4-2

$$\theta c = \sqrt{\frac{\rho \cdot r_e \cdot \lambda^2 \cdot Z \cdot N_a}{\pi \cdot A}}$$

Avec ρ : densité du matériau

r_e : rayon de l'électron

λ : longueur d'onde des rayons X

Z : numéro atomique

N_a : nombre d'Avogadro

A : masse atomique

Un autre phénomène peut être observé lorsque l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique et que les films sont peu rugueux et ont une épaisseur de moins de 300 nm : la présence de franges d'interférence. Il est alors possible de déterminer l'épaisseur du film en mesurant la période de ces oscillations.¹³⁶ En plus d'être non destructive, cette technique permet de déterminer l'épaisseur individuelle de chaque couche dans le cas où plusieurs couches différentes sont déposées successivement.

4.2.2. Spectrométrie des photoélectrons X

4.2.2.1. Introduction

La spectrométrie des photoélectrons X (XPS pour "X-ray Photoelectron Spectroscopy") est également basée sur l'utilisation d'un faisceau de rayons X. Dans ce cas, l'énergie du faisceau X est moins élevée que pour la diffraction. Il ne pénètre plus la matière en profondeur pour interférer avec le cristal, mais ionise les atomes en surface.¹³⁷

Cette technique commercialisée en 1969 grâce aux travaux de Kai Siegbahn en 1954,¹³⁸ permet de déterminer les différentes énergies des orbitales atomiques. Ceci renseigne sur la composition ainsi que le type de liaisons entre les atomes. Comme c'est une technique quantitative, il est possible de déterminer la composition des échantillons.

4.2.2.2. Principe

Un faisceau de rayons X monochromatique bombarde la surface. Ce faisceau est très rapidement atténué par les électrons qui composent la matière. Lorsque l'énergie d'un photon X est absorbée par un atome, une partie de cette énergie est utilisée pour l'ioniser (E_i) et le reste pour se déplacer (E_c). L'énergie cinétique mesurée par le détecteur est égale à l'énergie initiale du faisceau de rayons X moins l'énergie nécessaire à l'ionisation. Il faut également prendre en compte un facteur de travail (w) qui est spécifique à chaque appareil, mais qui est constant (donc qui nécessite une calibration). On obtient la relation suivante :

$$\text{Équation 4-3} \qquad E_c = h \cdot \nu - E_i - w$$

Comme l'énergie d'ionisation est propre au niveau d'énergie de l'orbitale initiale, il est unique pour chaque élément. En se rapportant aux tables des éléments, il est possible de connaître l'origine de chaque pic d'énergie et donc de remonter à la composition. De plus, comme les liaisons interatomiques influencent légèrement le niveau d'énergie de l'orbital au repos, il est possible de connaître les types de liaisons à la surface du film en mesurant l'écart entre les valeurs tabulées de l'orbital au repos et la valeur mesurée (ΔE_c). Dans cette étude, l'XPS sera utilisé pour connaître la composition de la surface et pour confirmer la formation d'alliage à la surface.

4.2.2.3. Conditions expérimentales

Les analyses ont été effectuées en utilisant un spectromètre VG Escalab 220i-XL. La source monochromatique est de type Al avec un K_α de 1486.6 eV. Afin d'éviter au maximum les collisions des photoélectrons, un vide poussé est maintenu en tout temps dans la chambre d'analyse ($\approx 10^{-10}$ Torr). Les spectres d'énergie sont calibrés en se basant sur la position de l'orbital 1s du carbone (C_{1s}) à 284,6 eV. Pour chaque analyse, un survol est réalisé avec une énergie fixée à 100 eV afin d'avoir un aperçu complet des espèces en présence. Ensuite, des spectres à haute résolution sont réalisés avec une énergie de 20 eV sur les pics significatifs (correspondant aux orbitales Pt 4f, Ir 4f, O 1s et C 1s).

4.2.3. Microscopie Électronique à Balayage

4.2.3.1. Introduction

La microscopie électronique à balayage (MEB) mieux connu sous l'abréviation SEM (pour "Scanning Electron Microscopy") permet d'obtenir des images de surface avec un fort grossissement. Il est possible d'observer des structures micro et nanométriques avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Les premières expériences de mise au point de microscope électronique aboutissent en 1931 avec Max Knoll. Il invente le microscope électronique par transmission et obtient des images avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres avec un microscope à deux lentilles fonctionnant sous une tension de quelques milliers de volts. Mais le développement du MEB est plus difficile. Il faut attendre 1965 pour que le premier MEB soit développé par Charles Oatley et commercialisé par la Cambridge Instrument Co.

4.2.3.2. Principe

Le fonctionnement d'un MEB se rapproche de celui d'un microscope optique classique sauf qu'il utilise un faisceau d'électrons à la place de la lumière. Comme la longueur d'onde des électrons est plus petite que celle de la lumière, la résolution est meilleure. Cependant, l'utilisation d'électron comme sonde oblige à travailler avec des surfaces conductrices ou rendues conductrices par l'ajout d'une couche d'or par exemple.

Le faisceau d'électrons est accéléré à des énergies typiquement comprises entre 5 et 30 kV. Il est focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques. Afin de conserver la cohérence du faisceau d'électrons, l'enceinte doit être placée sous vide.¹³⁹ En balayant la surface, le faisceau d'électrons à haute énergie interagit de nombreuses façons avec la matière. Le MEB est basé sur ces interactions électron-matière. Les deux principales mesurées par des détecteurs sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. La combinaison de ces deux types d'interactions permet d'obtenir des images avec un bon contraste.

Les électrons secondaires sont générés par un phénomène appelé diffusion inélastique. Cette diffusion intervient lorsqu'un électron du faisceau primaire vient

percuter un électron du nuage électronique d'un atome. Par un effet « boule de billard », il expulse ce dernier de l'attraction du noyau. Dans ce cas, une partie de l'énergie de l'électron primaire est utilisée pour éjecter l'électron de l'atome pendant que le restant est converti en énergie cinétique. Cette énergie cinétique est alors relativement faible (≤ 50 eV) et ils sont rapidement stoppés dans la matière. Seuls les électrons secondaires provenant d'atomes suffisamment proches de la surface (moins de 10 nm) peuvent alors être détectés. Ce qui fait de ces électrons une bonne sonde pour obtenir les formes et la texture de la surface.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire qui ont été déviés par la matière. Ils n'ont subi qu'une faible perte d'énergie, car ils sont diffusés de manière élastique. La déviation ne provient pas d'un contact avec un autre électron ou un noyau, mais d'une attraction coulombienne due aux charges électriques. Comme ils disposent de plus d'énergie, ils peuvent voyager plus en profondeur dans la matière. Ce qui fait d'eux une mauvaise sonde pour la topographie de surface. Par contre, ils permettent d'obtenir de l'information sur la densité locale des films. En effet, la probabilité qu'un électron soit rétrodiffusé augmente si le noyau est plus dense. Donc un élément avec un numéro atomique élevé générera plus d'électrons rétrodiffusés qu'un atome d'un élément plus léger.

La combinaison de ces deux modes de détection permet d'avoir une image avec un bon contraste topographique et un bon contraste de composition.

4.2.3.3. Conditions expérimentales

L'examen de la morphologie des surfaces des films a été réalisé avec un appareil JEOL, JSM-6300F. Le faisceau d'électrons est accéléré à 5 keV et les grossissements étudiés vont de 150 à 100 000 X.

4.2.4. Spectroscopie par Dispersion d'Énergie X

4.2.4.1. Principe

L'analyse dispersive en énergie (EDX pour "energy dispersive X-ray spectrometry") permet d'établir la présence des divers éléments et de les quantifier. L'EDX est très souvent couplé directement avec un MEB. C'est alors un détecteur supplémentaire de l'appareil qui détecte les rayons X produits par les atomes de l'échantillon. Lors d'une collision inélastique, l'électron éjecté conduit à l'ionisation de l'atome qui est alors dans un état excité (non stable). Après un laps de temps très court, il va se désexciter et un électron des couches supérieures va changer d'orbitale. Lors de ce changement, l'électron va perdre de l'énergie sous forme d'un photon X. L'énergie de ce photon est égale à la différence d'énergie entre la couche supérieure et la couche inférieure. Différents transferts vont se produire jusqu'à ce que l'atome retrouve un état stable. L'ensemble des raies d'émission est alors caractéristique de chaque élément. En comparant les spectres connus de chaque élément avec le spectre mesuré, il est possible de déterminer les atomes présents dans les films (analyse qualitative). Il est également possible de compter le nombre de photons de chaque énergie pour obtenir la composition des échantillons (analyse quantitative). Comme les photons X sont assez pénétrants, la composition mesurée correspond à environ 1 μm d'épaisseur.

Dans cette étude, cette technique sera utilisée pour connaître la composition des alliages métalliques. Il est à noter que la performance de l'EDX peut être limitée dans notre cas. En effet, les raies mesurées sont relativement larges ce qui a pour conséquence un possible chevauchement des signaux. Ceci est d'autant plus vrai lorsque les éléments mesurés sont proches dans le tableau périodique (comme c'est le cas dans notre étude). Il peut alors être plus difficile d'obtenir un résultat fiable. Cependant, comme cette technique est simple et rapide (notamment par rapport à l'XPS), elle sera utilisée pour donner une bonne approximation des compositions. Sauf avis contraire, l'ensemble des compositions citées dans ce document est déterminé par EDX.

4.2.4.2. Conditions expérimentales

Le détecteur intégré dans le MEB est de type Pentafet de la compagnie Oxford Instruments. Il est équipé d'un détecteur à semi-conducteur Si(Li) et d'une fenêtre ultra mince ATW2. Il permet la détection des éléments à partir de Be ($Z = 4$). Le détecteur est refroidi à l'azote liquide et possède une résolution de 133 eV à 5,9 keV. Le grossissement utilisé pour les mesures est de 150 avec un faisceau de 20 kV. Chaque mesure de composition est la moyenne de 5 points pris à différents endroits de la surface d'un même film. Le rapport atomique est déterminé par le logiciel Link ISIS. Dans chacun des cas, la dispersion des 5 points de mesure est inférieure à 3%.

4.2.5. Microscopie à Force Atomique

4.2.5.1. Introduction

La microscopie à force atomique (AFM pour « Atomic Force Microscopy ») a été développée en 1986 par Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber. Ce type de microscopie à champ proche permet de s'affranchir du principal défaut de son cousin mis au point quelques années plus tôt (1982) : le microscope à effet tunnel (STM pour « scanning tunneling microscope »). Ce dernier ne s'applique qu'aux matériaux conducteurs, car il est basé sur l'effet tunnel en mesurant les échanges d'électrons entre la surface et la sonde placée à quelques angströms au-dessus d'elle. Dans le cas de l'AFM par contre, la surface peut être conductrice ou isolante puisque cette technique est basée sur la détection des forces d'interactions interatomiques entre la surface et la pointe.¹⁴⁰ L'image obtenue par balayage de la surface donne une image tridimensionnelle de la topographie de la surface avec une résolution verticale de l'ordre de l'angström.

4.2.5.2. Principe

L'AFM est basée sur un principe très simple. Une pointe située à l'extrémité d'un levier balaye l'ensemble de la surface de l'échantillon. Le balayage permet de couvrir la surface en 2D et les déplacements de la pointe donnent la troisième dimension. La pointe suit la topographie de la surface en utilisant les forces d'attractions et de répulsions des

nuages électroniques et des noyaux entre la pointe et la surface. Un laser suit les déplacements de la pointe et les transmet au système d'exploitation de l'ordinateur. Il existe trois modes d'utilisation : le mode contact, sans contact et tapping (intermittent).

Dans le mode contact, la pointe appuie directement sur la surface. Elle est repoussée par les forces répulsives des nuages électroniques (principe de Pauli). Ce mode est le plus délicat, car les risques de collision entre la pointe et la surface sont grands (donc de destruction de la pointe). Dans le mode sans contact, le levier est mis en vibration légère tout en restant éloigné de la surface (pas de contact). Ce mode permet de minimiser la dégradation de la surface et de la pointe, mais nécessite de travailler dans une enceinte sous vide (contrairement aux deux autres modes qui peuvent s'effectuer à pression atmosphérique). Le mode tapping est le plus utilisé. Il permet de combiner les avantages de chacun des modes précédents tout en limitant l'usure. Le levier vibre à sa fréquence propre de résonnance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz) avec une amplitude plus élevée que dans le mode sans contact. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude diminue, car la fréquence de résonnance change.

Quel que soit le mode de fonctionnement, il y a une boucle de rétroaction entre la pointe dont la position est mesurée par un laser et la hauteur de l'échantillon. Afin de maintenir la distance constante, une cale piézoélectrique située sous l'échantillon ajuste en permanence sa hauteur. La coopération de tous ces éléments permet de balayer la surface à hauteur constante en asservissant z (épaisseur du piézoélectrique).

4.2.5.3. Conditions expérimentales

Les images prises par AFM l'ont été en utilisant le mode intermittent (tapping). L'appareil est un système intelligent AIST-NT protégé par une enceinte acoustique et posé sur un support anti-vibration actif. La pointe est fixée sur un levier avec un système de réflexion du laser de type HQ:NSC14. Les paramètres utilisés sont : un rayon de pointe de 8 nm, une force constante de 5 N.m^{-1} à la fréquence de résonnance de 160 kHz. La résolution verticale permet l'identification des marches monoatomiques sur une surface scannée de 5 nm de large.

4.3.MESURES ÉLECTROCHIMIQUES

L'électrochimie permet l'étude des réactions chimiques produisant des effets électriques créés lors d'un transfert d'électrons entre un électrolyte liquide et une surface solide.¹⁴¹ Dans cette étude, ces mesures auront deux objectifs principaux. Le premier est de connaître l'état de la surface (orientation préférentielle, formation d'alliage) et le second est de relier l'impact de la surface à l'oxydation de l'ammoniaque. L'utilisation combinée de plusieurs électrolytes et techniques électrochimiques permettra de dresser un tableau assez complet. Après une présentation de la cellule utilisée, les différentes techniques seront expliquées. Finalement, l'influence des solutions électrolytiques mises en contact avec la surface sera développée.

4.3.1. Cellule à trois électrodes

La cellule à trois électrodes est la plus souvent utilisée en électrochimie. Elle se compose d'une électrode de travail, d'une contre-électrode et d'une électrode de référence, le tout baignant dans une solution électrolytique conductrice. Les réactions électrochimiques étudiées se produisent à l'interface entre l'électrode de travail et l'électrolyte. Ces réactions entraînent des échanges d'électrons à l'interface électrode-électrolyte. La contre électrode ne participe pas à la réaction, mais permet d'assurer et de mesurer le flux de courant. L'électrode de référence dispose d'un potentiel fixe qui correspond à l'équilibre du couple redox qui la compose. Elle permet ainsi d'avoir une lecture précise et fixe du potentiel grâce à sa valeur de référence. La stabilité de cette électrode est impérative afin d'obtenir des résultats fiables et ainsi de pouvoir les comparer. Il existe plusieurs types d'électrodes de référence.

La cellule utilisée ne comporte qu'un seul compartiment. Elle a été mise au point précédemment et un schéma représentant les principales constituantes est montré dans la Figure 4-10.¹⁴² Comme le substrat en MgO se dissout dans l'électrolyte (surtout acide), seule la surface des films est en contact avec celui-ci. Deux joints en caoutchouc circulaires permettent l'étanchéité entre la surface et la cellule tout en laissant une surface de contact de 0.28 cm^2 entre le film et l'électrolyte. Un fils d'or enroulé à l'extérieur du

joint, mais en contact avec le film permet de relier l'électrode de travail avec le potentiostat. La contre électrode est composée d'un fil de platine enroulé en spirale pour permettre une plus grande surface de contact. Finalement, l'électrode de référence est au sulfate de mercure (MSE pour « mercury sulfate electrode ») placé dans un Luggin capillaire afin de ne pas la contaminer. Toutes ces électrodes sont connectées à un potentiostat de type VSP de la marque Biologic contrôlé par le logiciel EC-Lab. Afin de purger l'électrolyte d'oxygène dissous, un gaz neutre (argon) est bullé dans la solution.

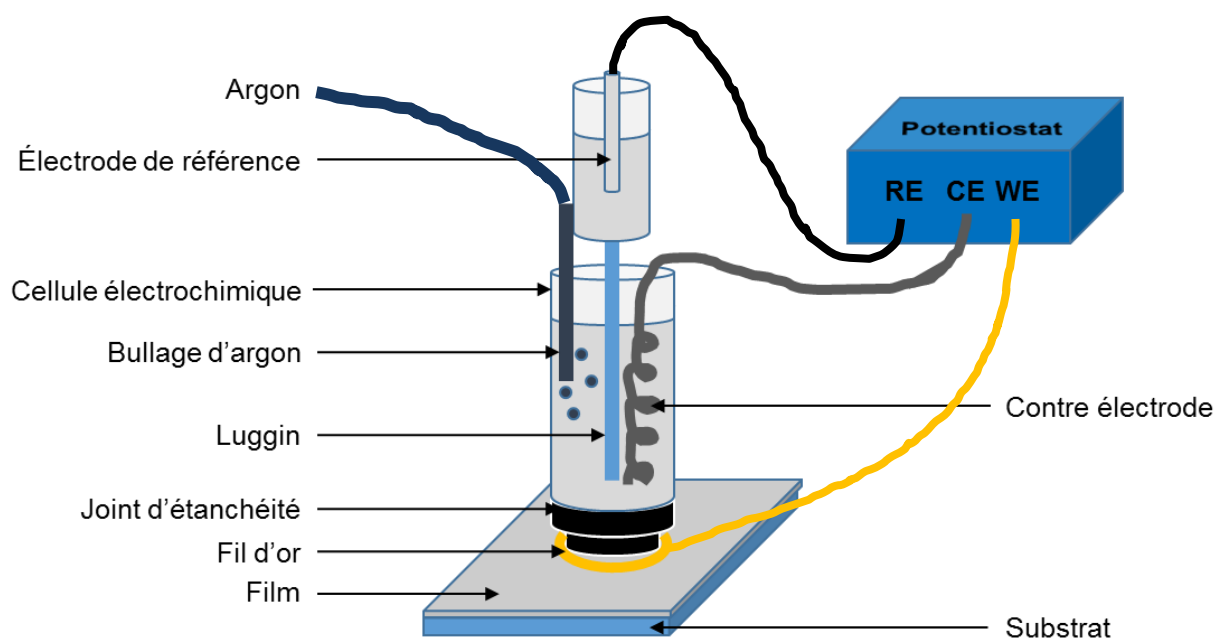


Figure 4-10 : Schéma de la cellule à 1 compartiment et trois électrodes.

Afin de faciliter la comparaison des résultats, l'ensemble des mesures de ce document est converti suivant l'électrode réversible à hydrogène. La relation qui permet de passer d'une électrode de référence à l'autre est :

Équation 4-4
$$E_{MSE} - E_{RHE} = -0,61 - 0,059 \cdot pH$$

La cellule présentée dans la Figure 4-10 a été utilisée en suivant une procédure qui alternait différentes techniques électrochimiques ainsi que des changements d'électrolytes. Les paragraphes suivants présenteront les deux techniques utilisées (voltammétrie cyclique et chronoampérométrie) et les 3 électrolytes utilisés.

4.3.2. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (CV pour "cyclic voltammetry") est la technique la plus couramment utilisée en électrochimie. Elle permet d'obtenir facilement des informations qualitatives et quantitatives sur les espèces électro-actives en présence ainsi que sur la thermodynamique et la cinétique des réactions d'oxydoréduction.

Dans cette technique, le potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail est contrôlé. Il évolue de façon linéaire entre deux bornes de potentiel en augmentant puis en diminuant (commande en triangle). La variation du potentiel modifie l'équilibre électrochimique ce qui met le système global en état hors équilibre. Ce signal d'entrée induit alors des réactions électrochimiques qui produisent un courant de sortie entre l'électrode de travail et la contre électrode. La représentation graphique présentant l'échelle de potentiel en abscisse et le courant en ordonnée est appelée voltampérogramme.

Le courant mesuré est alors la combinaison de deux phénomènes. Le premier appelé courant capacitif est constant pour un même système (surface d'échantillon et électrolyte) à une vitesse de balayage déterminée. Il est issu de la charge électrostatique formée entre la surface de l'électrode et la couche de diffusion qui est analogue à un condensateur. Comme cette composante capacitive ne donne en général pas d'information pertinente, elle est minimisée par des vitesses de balayage lentes et un électrolyte de faible résistivité. La seconde composante est appelée courant faradique. Il est créé par les transferts d'électrons ayant lieu lors des réactions d'oxydoréduction se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. C'est cette composante du courant total qui est intéressante lors de l'analyse quantitative des réactions. Elle est principalement influencée par les cinétiques de transfert de charge ou de transfert de masse (diffusion). Lors des calculs de charge, le courant capacitif de la double couche est retiré.

On peut séparer les réactions d'oxydoréduction en deux types en fonction de la cinétique de réaction. Pour le premier cas, le phénomène limitant est le transport de matière, quel que soit le potentiel. Ce système est dit réversible et se concrétise par une symétrie des pics d'oxydation et de réduction par rapport à l'abscisse, car la réaction est rapide. Dans le second cas, c'est le transfert de charge qui limite la réaction (échange électronique à l'interface). On parle alors de système irréversible. Comme la vitesse de réaction est plus lente que précédemment, les pics d'oxydation et de réduction sont légèrement décalés l'un par rapport à l'autre. Ces deux types de réactions sont les cas extrêmes et il existe évidemment le cas intermédiaire qu'on appelle système quasi réversible. Dans l'ensemble des mesures de voltammétrie cyclique de cette étude, la vitesse de balayage est fixée à 20 mV.s^{-1}

4.3.3. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie ne présente pas l'intérêt analytique de la voltammétrie cyclique, mais elle permet d'obtenir de l'information sur l'empoisonnement de l'électrode. Dans cette technique, le potentiel est imposé fixe et l'évolution du courant généré est mesuré en fonction du temps. Le potentiel imposé est choisi en fonction du potentiel de la réaction électrochimique à étudier. Il est souvent déterminé en utilisant une voltammétrie cyclique.

Lors du saut de potentiel, le courant généré fait également un saut important qui atteint une valeur qui est la somme du courant capacitif et faradique. Le courant capacitif va décroître très rapidement, typiquement en quelques dizaines de millisecondes. De même, comme la réaction consomme et épuise les espèces réactives les plus proches de la surface, la concentration locale diminue ce qui provoque une diminution rapide du courant faradique. Un gradient de concentration se crée alors entre la surface de l'électrode et le cœur de l'électrolyte. La diffusion de l'espèce réactive dans ce gradient alimente la surface de l'électrode en réactif. Après la diminution rapide initiale, le courant se stabilise et devient constant. La valeur du courant est bien plus faible que celle du courant initial, car les espèces réactives doivent parcourir plus de chemin avec d'être en contact avec la surface.

Lorsque la réaction est régie par la diffusion (système réversible), l'évolution du courant est donnée par l'équation de Cottrel.

Équation 4-5
$$i(t) = n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}}$$

Avec i : courant (A)

n : nombres d'électrons échangés

F : constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

A : surface géométrique de contact (cm^2)

C : concentration de l'espèce réductrice ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

D : coefficient de diffusion de l'espèce réductrice ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

t : temps (s)

Le saut de potentiel provoque une décroissance du courant qui est proportionnelle avec l'inverse de la racine carrée du temps. En traçant la courbe i en fonction de $t^{1/2}$, il est alors possible de déterminer le coefficient de diffusion ou le nombre d'électrons échangés. Dans cette étude, la chronoampérométrie sera utilisée afin de déterminer l'aptitude de la surface à s'empoisonner plus ou moins fortement. Dans les mêmes conditions de mesures (potentiel et concentration en ammoniacque identique), la comparaison de la valeur du courant stabilisé informe sur la capacité de la surface catalytique à continuer d'oxyder l'ammoniacque.

4.3.4. Électrolytes

L'électrolyte est une composante fondamentale de la cellule électrochimique. C'est lui qui réagit avec la surface et qui sert de support au déplacement des électrons et des ions. La nature des ions en présence est donc importante, car elle définit les types de réactions ainsi que la bonne mobilité électronique. Dans cette étude, trois électrolytes différents seront utilisés : H_2SO_4 , NaOH et $\text{NaOH} + \text{NH}_3$.

4.3.4.1. H_2SO_4

Le premier électrolyte utilisé est une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 0,5 M provenant de la compagnie Fisher Scientific. Cet électrolyte acide ($\text{pH} = 0,9$) permet d'avoir un grand nombre d'ions H^+ dilué. De nombreux métaux de transition (tous ceux de cette étude sauf le ruthénium) sont de bons ou très bons catalyseurs pour la réduction de l'hydrogène et leurs comportements sont très bien renseignés.¹⁴³ Il est ainsi possible de comparer les signaux obtenus avec des surfaces types. L'utilisation de cet électrolyte aura trois buts principaux. Le premier est de nettoyer la surface des électrodes, le deuxième est de mesurer la surface active des électrodes et le dernier est de confirmer l'orientation de la surface.

Comme il a été démontré précédemment,¹¹⁴ un cyclage de voltammétrie par ouverture de potentiel permet de nettoyer et d'améliorer la qualité de la surface. Lors de cette première opération, des voltammétries cycliques sont paramétrées en augmentant la borne maximale après chaque cycle. Ceci permet de réorganiser progressivement la surface et d'enlever les espèces adsorbées parasites en oxydant graduellement la surface du catalyseur.

Une fois que la borne maximale est atteinte et que le signal est stable, la CV peut être utilisée pour déterminer la surface électro active de l'électrode. Ceci permet de la distinguer de la surface géométrique et de pouvoir mieux comparer les électrodes les unes aux autres. En effet, une rugosité plus importante va augmenter le courant de sortie. Mais cette augmentation n'est pas représentative de l'efficacité du catalyseur, car elle ne dépend que de la quantité de matière. Afin de déterminer la surface réellement active, on utilise l'hydrogène adsorbé comme une sonde microscopique. Le processus d'adsorption de l'hydrogène à la surface d'un métal se fait par chimisorption. L'atome d'hydrogène se lie avec un atome métallique de la surface et échange un électron. En connaissant le taux de recouvrement du métal (la proportion maximale d'atomes recouverts par l'hydrogène) et en mesurant la charge accumulée due à l'adsorption de l'hydrogène, on peut connaître le nombre d'atomes composé par la surface. En connaissant la densité d'atome à la surface, on peut calculer la surface réelle. En divisant ce nombre par la surface géométrique, on obtient la rugosité.

Les charges théoriques des métaux ont été déterminées dans la littérature. Elles sont de $210 \mu\text{C.cm}^{-2}$ pour le platine,¹⁴⁴ $137 \mu\text{C.cm}^{-2}$ pour l'iridium,¹⁴⁵ $221 \mu\text{C.cm}^{-2}$ pour le rhodium¹⁴⁶ et $212 \mu\text{C.cm}^{-2}$ pour le palladium.¹⁴⁶ Pour connaître expérimentalement la charge associée à l'adsorption de l'hydrogène, il suffit de calculer l'aire sous la courbe de la CV dans la région de potentiel de l'adsorption de l'hydrogène. Cette zone se situe entre 0.1 et 0.5V vs RHE et est appelée zone H_{upd} (pour « hydrogen under potential »). Il faut tenir compte de la composante capacitive en supprimant la double couche de l'intégration et de la vitesse de balayage.

Finalement, la voltammétrie cyclique nous donne de l'information sur l'orientation de la surface. De nombreux travaux ont été réalisés sur différents types d'électrodes préférentiellement orientées ou non qui nous permettent de mieux comprendre les voltampérogrammes obtenus. Par exemple des électrodes de platine,^{99-100, 114, 147-150} d'iridium,¹⁵¹ des alliages Pt-Ir,³⁸ Pt-Rh,¹⁵²⁻¹⁵³ Pt-Pd^{90, 154-155} ou Pt-Ru.¹⁵⁶ Le système le plus étudié étant le platine. L'adsorption de l'hydrogène dans la zone H_{UPD} est très sensible à la structure de la surface. Il y a principalement 4 pics caractéristiques pour les orientations primaires. L'allure et le potentiel de ses pics nous renseigneront sur l'état de surface des films déposés. Sur le profil positif, on retrouve un premier pic à environ 0,10 V qui correspond à une surface de type (110) et aux défauts. Ensuite deux pics à 0,25 et 0,30 V qui sont imputables aux sites de type marche (100) pour le premier et aux terrasses de la même orientation pour le second. Un dernier pic assimilable aux sites (111) autour de 0,50 V peut être visible si les sites sont suffisamment longs.

4.3.4.2. NaOH

L'hydroxyde de sodium est un électrolyte alcalin. La concentration utilisée de 0.1 M provenant de la compagnie Alfa Aesar (pure à 99,99%) permet d'avoir un pH basique à 12,5. Ce milieu est intéressant pour deux points principaux. Le premier étant son pH qui lui permet d'être un excellent électrolyte neutre pour les mesures en milieu ammoniacque. Sa basicité garantit la présence de NH_3 et non de NH_4^+ . Ce milieu servira de signal de référence (blanc) par rapport aux mesures en présence d'ammoniacque. Le second avantage, est que légèrement moins étudié et moins sensible qu'en milieu acide

sulfurique, l'hydroxyde de sodium permet d'obtenir des informations sur l'orientation de surface.³⁵

En prenant l'exemple du platine, qui reste l'élément le plus étudié parmi ceux utilisés dans ce travail, on retrouve dans la CV en milieu NaOH des pics caractéristiques de l'orientation (100). Notamment la présence de pic à 0,28 et 0,38V qui sont caractéristiques des marches (100) et des courtes terrasses (100).³⁵ Concernant l'iridium, on retrouve la présence d'un pic à 0,26V pouvant être assigné aux domaines (100). L'évolution de ces différents pics permettra d'obtenir de l'information sur la formation d'alliage en surface.

4.3.4.3. NaOH + NH₃

Cette solution est préparée à partir de 0,2 M d'hydroxyde de sodium (le même que précédemment) et de 0,1 M de sulfate d'ammonium - (NH₄)₂SO₄. Par rapport à la solution précédente d'hydroxyde de sodium, la concentration de NaOH est doublée afin de compenser l'apport en ions ammonium (NH₄⁺) qui réagissent avec les ions hydroxydes (OH⁻). Cet apport supplémentaire en ion OH⁻ permet de maintenir un pH basique. Le pH mesuré de cette solution est de 12,8, ce qui est proche de la solution de référence.

L'organisation de la surface du platine a une grande influence sur l'oxydation de l'ammoniaque. Celle-ci se déroule sur les sites de symétrie (100) de façon presque exclusive et plus particulièrement sur les longues terrasses.^{17, 28-30, 35} Dans un premier temps, en se basant sur les travaux de Vidal-Iglesias et al.³⁰ il sera possible de mesurer une largeur de terrasse (100) moyenne pour les films de platine. Cette mesure s'appuiera sur le potentiel de début de réaction de l'oxydation de NH₃. Ceci permettra de mieux comprendre le mode de croissance des films et de l'influence des différents paramètres de déposition. Ces résultats sont étudiés dans la 1^{ère} publication. Ensuite l'influence des différents alliages de platine (avec de l'iridium, du rhodium, du palladium ou du ruthénium) sera étudiée dans les 2^{ème} et 3^{ème} publications. Les courants d'oxydation ainsi que la capacité à se débarrasser des poisons de surface seront principalement visées.

4.4.CONCLUSION

Cette quatrième partie permet de détailler les principes et le fonctionnement des techniques de caractérisation utilisées. Le principe de l'ablation laser a été expliqué ainsi que l'avantage de la croissance épitaxiale pour former des films orientés. Ensuite, les différentes configurations utilisées avec la diffraction des rayons X ont été détaillées afin d'obtenir un maximum d'information sur la cristallinité des films. Les informations concernant entre autre la composition de surface ainsi que les niveaux énergétiques des orbitales électroniques sont obtenus avec l'XPS. Les mesures par EDX, plus rapides que l'XPS, serviront de référence pour connaître la composition de l'ensemble des alliages. L'état d'organisation de la surface sera visualisé par AFM. Finalement les mesures électrochimiques permettront d'obtenir de l'information sur l'orientation de la surface, la formation d'alliage ainsi que le comportement des films concernant l'oxydation de l'ammoniaque. La combinaison de toutes ces mesures permet de mieux cerner la déposition de films métalliques par PLD ainsi que leur comportement électrochimique en présence d'ammoniaque. Les principaux résultats obtenus sont décrits dans les articles présentés dans la partie suivante.

CHAPITRE 5

Présentation des articles

Cette section se concentre sur la présentation de trois articles scientifiques. Ceux-ci résument les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette thèse. L'enchaînement des articles suit l'évolution des travaux menés. Ils permettent de comprendre le comportement des différents alliages déposés par PLD et leur influence sur l'électro-oxydation de l'ammoniaque. Dans un premier temps, un résumé de chaque article est présenté. Dans un second temps, l'intégralité des articles (en anglais) est reproduite afin de présenter fidèlement les résultats. Les références bibliographiques des articles sont listées indépendamment du reste du document. Elles sont référencées à la fin de chaque article.

5.1.ARTICLE 1 : DÉPÔTS DE FILMS MINCES DE PLATINE AVEC DES TERRASSES NANOMÉTRIQUES D'ORIENTATION (100)

La base de cette étude s'appuie sur les travaux de Galipaud et al.¹¹⁴ qui ont montré la possibilité de faire croître du platine préférentiellement orienté (100) sur du MgO par PLD. Cette étude vise à comprendre les mécanismes de croissance des films ainsi que l'influence de certains paramètres utilisés lors de la déposition. Dans ce but, la température de déposition a été variée entre -25 et 600°C et l'épaisseur des films entre 7 et 45 nm. Différents paramètres comme l'orientation et la relation épitaxiale entre le substrat et le film sont investiguées par microscope à force atomique (AFM) et par diffraction des rayons X (XRD). L'état de la surface de l'électrode sera étudié par différentes mesures électrochimiques. Ainsi des voltampérométries cycliques (CV) en milieu acide sulfurique permettront de connaître la proportion des sites d'orientation (100) à la surface de l'électrode en utilisant la zone d'adsorption de l'hydrogène (H_{UPD}). Finalement, une solution d'ammoniaque sera utilisée comme sonde afin de déterminer la largeur des terrasses de type (100).

Les images AFM des films minces (environ 7 nm) déposés à différentes températures, montrent une forte influence de celle-ci. Pour les températures inférieures à 200°C, la surface est granuleuse avec une rugosité relativement grande. Pour 400 et 500°C, la surface montre une certaine organisation avec des formes parallèles et perpendiculaires. Ceci est caractéristique d'une symétrie cubique (100). À 600°C la

surface se dégrade et la hauteur de marche est équivalente à l'épaisseur totale du film. L'augmentation de l'épaisseur du film provoque une augmentation de la largeur des terrasses.

L'ensemble des films les plus minces (moins de 14 nm d'épaisseur) montre uniquement le pic de diffraction du platine (200) ainsi qu'une symétrie parfaitement cubique alignée sur le substrat (Pt(001)[010]//[010](001)MgO). Les films plus épais (jusqu'à 45 nm) présentent le même comportement avec la croissance d'une faible proportion de phase (111). La mesure du paramètre de maille hors du plan et suivant le plan de la surface du substrat montre une déformation élastique de la maille cristalline. Cependant, cette déformation s'atténue avec une augmentation de la température. Ceci montre une réorganisation plus importante du dépôt lorsque les atomes disposent d'énergie supplémentaire sous forme d'énergie thermique.

Les mesures électrochimiques en milieu acide sulfurique confirment l'orientation préférentielle de la surface. Elles montrent peu de différence entre les différents films avec une proportion de phase (100) d'environ 55%. Cependant, en utilisant l'ammoniaque comme sonde, il a été possible de constater une influence de la température sur la taille des sites (100). Ainsi la largeur moyenne des terrasses de symétrie (100) varie entre 5 et 9 atomes de large avec un maximum situé entre 300 et 400°C. Ces résultats montrent que la température n'influe pas sur la quantité de site (100) mais sur leurs dimensions.

Cette étude illustre la façon dont l'arrangement de la surface peut être contrôlé en jouant sur différents paramètres lors de la déposition par PLD. Il est ainsi possible de modifier la distance interatomique et la dimension des terrasses (100). Ces résultats montrent l'intérêt de la PLD pour former des surfaces catalytiques avec notamment possibilité de former des alliages. Si l'on considère également que le substrat en MgO existe suivant les orientations (110) et (111), il devient possible de former un grand nombre de système de composition et d'orientation différente. Il est alors possible d'étudier un large éventail de réaction en évitant de préparer des monocristaux, ce qui pourrait amener à développer des matériaux à hautes performances pour de nombreuses applications (détection, électrosynthèse, etc).

5.2.ARTICLE 2 : RÉGLAGE DES INTERACTIONS PT-IR POUR L'ÉLECTROCATALYSE DE NH_3 .

Ce travail a pour but de démontrer la possibilité de synthétiser des alliages orientés par PLD avec des propriétés intéressantes pour l'oxydation de l'ammoniaque. L'iridium a été choisi pour deux raisons principales : il est le seul autre métal à présenter une bonne activité d'oxydation de l'ammoniaque³³ et son rayon atomique est proche de celui du platine (ce qui limite la déformation de la maille cristalline). De plus, certains travaux ont montré une meilleure résistance à l'empoisonnement de l'alliage.³⁸ Avec la PLD il est possible de couvrir l'ensemble des compositions entre le platine pur et l'iridium pur.

La première partie de ce travail consiste à caractériser la cristallisation et l'orientation des dépôts. Les mesures de diffractions des rayons X montrent la formation d'une seule phase cristalline d'orientation (100) sur l'ensemble du spectre de composition. De plus, l'évolution du paramètre de maille de cette phase en fonction de la composition est linéaire. La combinaison de ces deux observations montre qu'il y a formation d'un alliage orienté. Comme dans l'article résumé précédemment, la maille cristalline est déformée pour être comprimée dans le plan et allongée dans la direction perpendiculaire. Ce qui montre une bonne similitude dans la formation des films.

Les images prises par AFM de la surface confirment une certaine organisation de la surface. Dans le cas du platine, on observe des carrés tous alignés dans la même direction. Ce qui est cohérent avec une bonne interaction entre le substrat et le dépôt. Pour les films riches en platine (70%), cette interaction est encore plus marquée, car on observe de plus longues structures rectangulaires formant les terrasses (100). Cette organisation est perdue si la proportion de platine est inférieure ou nulle. Dans ce cas, il n'y a pas de structure organisée visible.

La mesure des niveaux énergétiques des orbitales électroniques (XPS) confirme également la formation d'un alliage. La comparaison de la composition totale (mesurée par EDX) avec la composition de la surface (mesurée par XPS) permet de vérifier l'absence de ségrégation importante de l'un ou l'autre des éléments à la surface de l'électrode. Finalement, les caractérisations de surface par électrochimie (zone HUPD)

sont également cohérentes avec la formation d'un alliage orienté. La structure générale des films est donc conforme aux attentes. De plus, il n'y a pas de disparité importante de la morphologie des films ce qui facilite la comparaison des résultats électrochimique.

Les films ont démontré un bon comportement en présence d'ammoniaque. Notamment les voltammétries cycliques faites entre 0 et 0,71 V vs RHE qui sont stables sur plus de 15 cycles et qui ne montrent pas de signe d'empoisonnement irréversible. La comparaison du platine et de l'iridium confirme les observations déjà faites avec ces électrodes : le platine présente un courant d'oxydation plus important mais celui-ci commence pour des potentiels plus faibles pour l'iridium. En formant des alliages de platine-iridium de différentes compositions, on observe une augmentation de la densité de courant généré à la surface de l'électrode avec un maximum pour environ 25% d'iridium. Le courant généré est alors 22% supérieur au platine pur. Une proportion supérieure à 25% en iridium produit une diminution linéaire de la densité de courant mesurée. Une composition 50% platine et 50% iridium permet d'obtenir le même courant d'oxydation qu'avec du platine pur. Cette amélioration ne peut pas être expliquée entièrement par un déplacement du potentiel d'activation, car il varie très peu entre 100% et 60 % en platine avant de diminuer rapidement pour se stabiliser à la valeur de l'iridium. On observe donc bien un effet d'alliage bénéfique pour l'oxydation de l'ammoniaque.

Plusieurs raisons peuvent expliquer cet effet, sans qu'il soit complètement possible de savoir à quelle hauteur. La première hypothèse est une augmentation de la largeur des terrasses. Comme l'iridium a une meilleure affinité avec l'oxygène que le platine, il favorise une croissance couche par couche du dépôt plutôt que la formation d'îlots en 3D. Une seconde possibilité est une diminution de la distance entre les atomes de platine qui diminue l'énergie nécessaire pour les étapes intermédiaires, ce qui augmente la vitesse de réaction. Une troisième hypothèse est basée sur une modification du centre de gravité de l'orbitale d. Mais comme le potentiel de début de réaction n'est pas affecté pour les compositions de 68% et plus en platine, cette hypothèse semble écartée.

Ce travail prouve la pertinence d'utiliser la PLD pour synthétiser des alliages tout en leur donnant des propriétés cristallines spécifiques (orientation préférentielle, organisation de la surface) proche pour l'ensemble des compositions. Il est alors possible

de comparer ces films en présence d'ammoniaque et d'étudier l'effet d'alliage en limitant la contribution de la structure de la surface. La présence d'iridium crée alors un effet d'alliage bénéfique qui améliore l'activité de la surface pour oxyder l'ammoniaque. Enfin, ces films ont démontré leurs potentiels pour servir de surface sensible pour la détection de l'ammoniaque.

5.3. ARTICLE 3 : OXYDATION DE L'AMMONIAQUE SUR DES FILMS MINCES A BASE DE PLATINE PRÉFÉRENTIELLEMENT ORIENTES (100) ALLIES AVEC RH, PD OU RU

Le dernier article présenté dans ce document utilise les conclusions positives de l'article précédent pour les étendre à d'autres alliages qui ont été identifiés comme potentiellement intéressants pour l'oxydation de l'ammoniaque. Ainsi le rhodium, le palladium et le ruthénium seront déposés avec du platine par PLD pour former des alliages et comparer leurs comportements en présence d'ammoniaque.

Comme dans les deux premiers articles, les premières parties sont consacrées à la caractérisation des structures obtenues pour chaque alliage. La diffraction des rayons X montre que la structure cristalline du Pt-Rh est comparable à celle du Pt-Ir, à savoir que la maille cristalline est comprimée dans le plan parallèle à la surface et allongée dans le plan perpendiculaire. Dans le cas du Pt-Pd, la situation est similaire avec une légère différence : le plan comprimé et allongé s'inverse en fonction de la composition. Partant de la même configuration pour les compositions très riches en platine, la situation s'inverse à partir de 90% en platine. Pour la majorité des films, le plan comprimé est donc celui perpendiculaire à la surface et le plan allongé est celui parallèle. Dans les deux cas, le volume total de la maille est conservé. La disposition est complètement différente pour Pt-Ru. En effet, pour les alliages précédents (Pt-Ir, Pt-Rh et Pt-Pd), les deux éléments partagent la même structure cristallographique – cubiques à faces centrées. Or le ruthénium dispose d'une structure hexagonale compacte. Cette différence accompagne une incompatibilité entre les deux éléments. La PLD permet cependant d'obtenir un alliage préférentiellement orienté (100) avec la structure du platine pour les compositions de 40% et plus en platine. Les compositions inférieures ne présentent pas de structure

cristalline particulière, la phase hexagonale ne pouvant pas croître sur la structure cubique du MgO. Pour les trois alliages, la croissance des films s'aligne presque parfaitement sur le substrat en conservant la symétrie (Pt(001)[010]//[010](001)MgO).

Les images prises au microscope montrent une certaine organisation de la surface ce qui concorde avec une interaction forte du film et du substrat. La non-conductivité de certains films est expliquée par la croissance en 3D des films, donc par la formation d'îlots indépendants. Il faut donc une épaisseur minimale afin d'assurer une bonne conductivité des films et donc de pouvoir les utiliser en électrochimie.

Les analyses électrochimiques de la surface confirment l'orientation préférentielle (100) pour les films riches en platine. Mais rapidement cette caractéristique est perdue. Comme les autres éléments sont moins sensibles à l'adsorption de l'hydrogène, il n'est pas possible de connaître l'orientation de surface avec cette technique. Mais la linéarité d'évolution des pics caractéristiques est un signe de formation d'un alliage à la surface.

Le pic d'oxydation en présence d'ammoniaque diminue de façon linéaire mais très rapide pour les trois alliages. Cette diminution est plus rapide qu'une diminution qui serait proportionnelle au taux de platine. En effet, la densité de courant est nulle dès que la composition est inférieure à 80% en platine pour le système Pt-Pd et 60% pour les systèmes Pt-Rh et Pt-Ru. Cette diminution drastique montre que non seulement le platine est important pour la réaction d'oxydation de l'ammoniaque, mais qu'un certain nombre de voisins immédiats doivent être également en platine. La réaction est donc dépendante d'une organisation à relativement longue distance. L'utilisation de ces trois alliages n'est donc pas recommandée pour une activité maximale de l'électrode. Par contre, ils sont moins sensibles à l'empoisonnement (surtout les systèmes Pt-Pd et Pt-Ru). Pour le platine pur, le taux de recouvrement après un empoisonnement de la surface est d'environ 80%. Il monte jusqu'à 99,7% dans le cas du Pt₃₈Pd₆₂ mais cette efficacité est contrastée par la densité de courant qui est bien plus faible. Cependant avec seulement 8% de palladium, le taux de recouvrement est de 96%. Dans le cas du Pt-Ru, 94% du signal est récupéré avec 12% de ruthénium. Dans ces deux derniers exemples, la perte de densité du courant d'oxydation est faible ce qui en fait des candidats intéressants pour

servir de catalyseur dans un détecteur. Comme la surface s'empoisonnera moins vite, la durée de vie en sera allongée.

Ce dernier article permet de montrer la flexibilité de l'utilisation de la PLD pour synthétiser différents alliages orientés. Comme leurs caractéristiques physiques sont proches, il est facile de comparer leurs comportements vis-à-vis d'une réaction électrochimique. La très faible activité en présence d'ammoniaque des éléments ajoutés ne permet pas d'améliorer la densité de réaction générale du catalyseur. Par contre, ils démontrent une meilleure habileté au des-empoisonnement ce qui est un facteur intéressant pour allonger la durée de vie d'un capteur.

Article 1

“ Pt Thin Films with Nanometer-Sized Terraces of (100) Orientation ”

Nicolas Sacré, Gregor Hufnagel, Jules Galipaud, Erwan Bertin, Syed Ali Hassan, Matteo Duca, Lionel Roué, Andréas Ruediger, Sébastien Garbarino et Daniel Guay

J. Phys. Chem. C 2017, 121, 12188–12198

Article 2

“ Tuning Pt-Ir interactions for NH₃ electrocatalysis ”

Nicolas Sacré, Matteo Duca, Sébastien Garbarino, Régis Imbeault, Andrew Wang, Jules Galipaud, Gregor Hufnagel, Andreas Ruediger, Lionel Roué et Daniel Guay

Soumis à ACS Catalysis

Article 3

“ Ammonia oxidation on preferentially (100) oriented Pt-based thin films alloyed with Rh, Pd or Ru “

Nicolas Sacré, Matteo Duca, Sébastien Garbarino et Daniel Guay

En cours de soumission

5.4. ARTICLE 1

Pt Thin Films with Nanometer-Sized Terraces of (100) Orientation

Nicolas Sacré,¹ Gregor Hufnagel,² Jules Galipaud,¹ Erwan Bertin,¹ Syed Ali Hassan,¹
Matteo Duca,¹ Lionel Roué,¹ Andréas Ruediger,¹ Sébastien Garbarino¹
and Daniel Guay^{1*}

1 Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie, Matériaux, et
Télécommunications, Varennes, Québec, Canada J3X 1S2

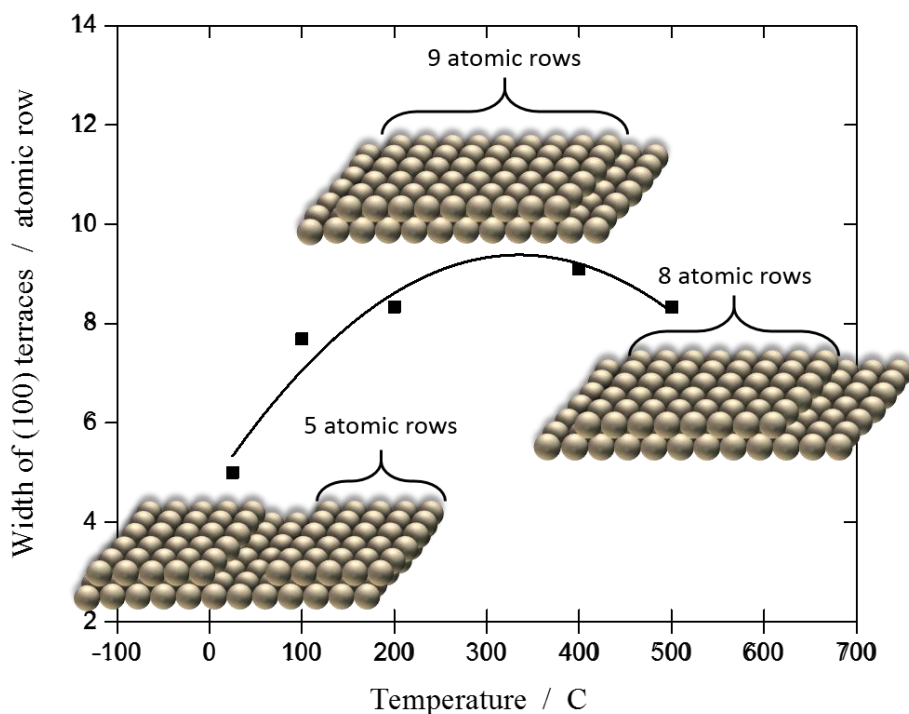
2 Munich University of Applied Sciences, Department of Applied Sciences and
Mechatronics, Laboratory of Microsystems Technology, Lothstraße 34, 80335 München

Keywords: Oriented thin films, platinum catalyst, pulsed-laser deposition, ammonia
oxidation, XRD, AFM, electrochemistry, epitaxial growth

* All correspondence should be addressed to: Email: guay@emt.inrs.ca

5.4.1. Abstract

Pulsed laser deposition was used to grow thin layers of Pt on (001)-oriented MgO substrate. The deposition temperature was varied from -25°C to 600°C and the film thickness was varied from ca. 7 nm to 45 nm. The crystalline quality, orientation, and epitaxial relationship of Pt thin films on (001)-oriented MgO substrate were investigated by atomic force microscopy and x-ray diffraction, as well as through electrochemical probe reactions that are sensitive to the surface crystallographic orientations (H adsorption/desorption) and the width of the (100) terrace (NH_3 electro-oxidation reaction). All thin (7 nm thick) Pt films exhibit only one diffraction peak (the (001) peak) and a 4-fold in-plane symmetry, indicating epitaxial growth is achieved independently of the deposition temperature. Moreover, the pole figure indicates that all films exhibit a $\text{Pt}(001)[010]//[010](001)\text{MgO}$ cube-on-cube epitaxial relationship, which is consistent with the AFM images. The films are prepared with nearly 60% of (100) sites and the maximum width of the (100) terraces is nine atomic rows, attained at 325°C .



5.4.2. Introduction

From the very first studies performed on pure metal single crystals, it has been known that an element's electrocatalytic activity is critically dependent upon surface orientation and atomic surface arrangement, which are characterized by the relative position and distance between surface atoms. For example, the following electrocatalytic reactions occur more easily at metals that exhibit perfect two-dimensional (100) terraces: (i) reduction of CO on copper;^{1, 2, 3} (ii) ammonia oxidation on platinum;⁴ (iii) nitrite reduction on platinum;^{5, 6} (iv) dimethyl ether oxidation on platinum;⁷ and (v) oxygen reduction on gold.⁸

The addition of a second element (bimetallic catalysts) to these well-defined (100) surfaces would allow for further optimization of the activity and stability of the resulting materials through ensemble, ligand, and strain effects.⁹⁻¹³ However, the preparation of bimetallic single crystals is not an easy task and only a few laboratories are equipped to do so. A complete system for the orientation, cutting, and polishing of single-crystal planes from small spherical beads must be designed and access to a goniometer with calibrated rotations must be secured. The study of Pt-based-alloy single crystals would complicate the situation even further, as a series of single crystals with distinct Pt contents would need to be prepared. In the literature, only a few systems have been investigated, emphasizing the inherent difficulty in this approach.¹³⁻¹⁵

Concurrently, a great deal of research has been devoted to the study of face centered cubic (fcc) metal heteroepitaxy on (100)-oriented ceramic substrates, and many studies have been devoted to the growth of Pt films.¹⁶⁻²⁸ It has been observed that the orientation of Pt films can be controlled effectively through a judicious choice in deposition method (pulsed-laser deposition, e-beam evaporation, sputtering), substrate nature (SrTiO₃, LaAlO₃, MgO) and deposition conditions (temperature, deposition rate, etc.). Thus, under the right conditions, Pt deposited on (001)-oriented MgO substrates typically undergoes a transition from a (100) orientation at high temperature ($\geq 500^{\circ}\text{C}$) to a (111) orientation at lower temperatures.^{16, 19, 25, 28} Furthermore, the film surface morphologies are temperature-dependent, as a reduction in deposition temperature leads to smoother surfaces.^{19, 25}

Pulsed laser deposition (PLD) is a particularly attractive deposition method for the formation of epitaxial layers, since it has an unmatched ability to vary kinetic energies of the species impinging the substrate, the nature and the pressure of the gas in the deposition chamber, among others characteristics.^{29, 30} Most importantly, almost all elements can be deposited by PLD, and the formation of oxides and nitrides is well-documented. Moreover, PLD is considered a non-equilibrium deposition technique and several metastable alloys have been prepared so far, allowing the investigation of bimetallic compounds that are kinetically stable but would be difficult to obtain following a heat-treatment step, as the elements are not miscible or only partially so. For example, we recently showed that kinetically-stable Pt-Ir,³¹ Au-Rh³² and Pt-Au³³⁻³⁶ bimetallic alloy thin films and nanoparticles may be prepared by PLD, and that these metastable alloys exhibited unusual properties for several important electrocatalytic reactions.

In the past, PLD was used to form epitaxial layers on a variety of substrates, and several reactions were investigated to determine the effects of surface orientation on electrocatalytic activity. These studies have focused primarily on oxygen electrocatalysis,³⁷⁻⁴³ and the two most recent reports on Pt thin films grown by PLD address the electrocatalysis of oxygen reduction.^{44, 45} In most cases, the crystalline properties (orientation and grain size) were characterized but the morphological features (three-dimensional particles or flat layers) and the quality of the surface orientation and the length of the terraces have never been thoroughly investigated. It is however well established that surface configuration can vary consequently with growth conditions though the formation of facets or the occurrence of surface defects such as steps or grain boundaries.⁴⁶⁻⁴⁸ This is of the utmost importance, since the atomic surface arrangement may differ from the bulk properties and some electrocatalytic reactions are critically dependent on the length of the terraces.

Accordingly, we have undertaken a detailed investigation of the growth and the surface arrangement of Pt thin films deposited on (001)-oriented MgO substrates. To achieve this, a series of films were obtained by varying the deposition temperature and the thickness. Two surface-sensitive electrochemical reactions were used to probe the surface atomic arrangement: hydrogen adsorption/desorption and NH₃ electro-oxidation. The former reaction probes the atomic surface organization, while the latter measures the

length of the (001) terraces at the sample surface. It will be shown that the width of the (100) terraces vary with the deposition temperature and shows a maximum of 9 atoms wide at 325°C.

5.4.3. Experimental

5.4.3.1. Thin film synthesis

Platinum thin films were prepared by pulsed laser deposition (PLD). The depositions were conducted under low pressure conditions ($3 \cdot 10^{-5}$ mbar) in a custom-made vacuum chamber. A KrF laser beam (248 nm, 17 ns pulse width, 20 Hz) was focused at approximately $3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ on the target surface. A detailed description of the experimental setup can be found elsewhere.⁴⁹

Commercial (100)-oriented MgO crystals were used as substrates (10 mm x 10 mm, epi polished, MTI Corporation). Prior to the deposition of thin films, these substrates were cleaned by sonication in acetone (for 15 minutes) and in isopropanol (for 15 minutes) before being dried under an argon stream. The substrates were then transferred to the PLD setup's vacuum chamber and heated to a range of temperatures.

To ensure adherence and facilitate the epitaxial growth of the Pt layer, a nickel buffer layer was first deposited on MgO substrates⁴⁷ through the ablation of a Ni foil (99.994%, 0.1 mm, Alfa Aesar) for 2000 pulses, corresponding to a thickness of approximately 1 nm. Platinum was then deposited on top of this Ni layer without breaking the vacuum or exposing the Ni buffer layer to the atmosphere. The Pt target (99.9%, Kurt J. Lesker Company) was kept in continuous rotational and translational motion during the formation of the Pt layer.

5.4.3.2. Physical characterization

Atomic force microscopy (AFM) images of the various samples were taken, with images acquired in intermittent mode. An AIST-NT Smart system in an acoustic enclosure on an active anti-vibration support was operated with HQ:NSC14 beam deflection cantilevers with nominal values (tip radius of 8 nm, a force constant of 5 N/m and a

resonance frequency of 160 kHz). Minimum lateral feature sizes as determined by line scans are below 5 nm. The vertical resolution enables identification of monoatomic steps. Phase contrast images in intermittent mode were used to identify and discard local contaminations during statistical analysis.

The crystalline phases were studied via x-ray diffraction (XRD) measurements performed with a Panalytical X'pert Pro diffractometer equipped with a Cu K α source (weighted K α 1/ α 2, λ = 1.5418 Å). The diffractograms were recorded in the Bragg-Brentano configuration (θ - 2θ mode) from 20 to 90°. The step size was 0.02° and the counting time was 0.5 seconds per step. The out-of-plane (in-plane) lattice parameter was obtained when the normal to the substrate surface was parallel (perpendicular) to the plane defined by the incident and diffracted beams.

To evaluate the global crystalline orientation of the crystallites, pole diagrams were extracted from ϕ -scans at various incidence angles (χ = 5° to 85° with 5° steps), where ϕ is the rotation angle about an axis parallel to the normal to the surface and χ is the inclination angle with respect to the normal to the surface. Before each measurement, ϕ = 0° was calibrated using the MgO [010] in-plane contribution. Finally, the thickness of the films was evaluated by X-Ray Reflectivity (XRR) measurements, performed by varying the incidence angle from 0.1° to 4°, with a step size of 0.005° and a counting time of 1 second per data point. A few representative examples are shown in Figure S4.

5.4.3.3. Electrochemistry

All electrochemical measurements were performed at room temperature in a homemade single-compartment cell, described previously.⁵⁰ A spiral platinum wire was used as a counter electrode. A mercury-mercury sulfate electrode (MMSE, for experiments in H₂SO₄) and a mercury-mercury oxide electrode (MMO, for experiments in NaOH) were used as reference electrodes and placed in a Luggin capillary. All electrodes were connected to a VSP potentiostat (Biologic) controlled by the EC-Lab software. To facilitate reading, all potentials have been converted and quoted versus the reversible hydrogen electrode (RHE with EMMSE- ERHE = -0.61 V - 0.059 pH and EMMO – ERHE = -0.14 V – 0.059 pH).

All electrolyte solutions were prepared with Millipore water (MilliQ, resistivity > 18 MΩ cm). Reagents were provided by various suppliers: H₂SO₄ (Fisher Scientific, Trace Metal quality), NaOH (99.99% trace metal basis, Alfa Aesar) or (NH₄)₂SO₄ (99.6%, Fisher Scientific), which was stored in a desiccator. Prior to all measurements, electrolyte solutions were purged with high-purity argon (N50, Air Liquide) for five minutes. An Ar flow was maintained over the electrolyte during experiments.

The as-prepared platinum surfaces were first subjected to a pre-treatment procedure. The electrode potential was repeatedly cycled between 0.05 V and 1.5 V vs RHE in 0.5 M H₂SO₄ until a stable voltammetric profile was obtained, as reported in a previous study.⁴⁷ Alternative pre-treatment protocols exist – for instance, potential sweeping at very high scan rate (100 V.s⁻¹) for 20 s between 0.5 and 1 V vs RHE. Clavilier and Armand showed that this method can reconstruct long (100) terraces of a perturbed single-crystal Pt(100).⁵¹ This procedure was tested, but failed to produce a stable voltammogram. The cyclic voltammograms recorded in 0.5 M H₂SO₄ solution enabled a determination of the electrochemically-active surface area (EASA) in accordance with a standard method.⁵² The charge measured under the hydrogen desorption peaks was compared to the reference value of 210 μC.cm⁻²_{Pt} for adsorption of a monolayer of atomic hydrogen.⁵³ In all cases, the exposed geometric surface area is equal to 0.28 cm².

5.4.4. Results

5.4.4.1. Evolution of structural characteristics with substrate temperature

Figure 1 shows the AFM micrographs of Pt films deposited on (001)-oriented MgO substrate maintained at different temperatures, T_{dep}. In all cases, the film thickness was 6.8 ± 0.8 nm. For T_{dep} < 400 °C (Figures 1A and 1B), the films exhibit a globular structure, with no particular relationship between the features of the film and the substrate. For T_{dep} = 400 and 500°C (Figures 1C and 1D, respectively), we can observe elongated structures oriented along two perpendicular lines corresponding to the [110] and [1-10] axes of the (001)-oriented MgO substrate. These indicate the presence of some form of organization and structuring which must result from an interaction between the film and the substrate. At 400 and 500°C, the typical dimensions of the Pt elongated structures are ca. 40 x 100

nm and 40 x 200 nm, while their height is a few nanometers. For $T_{\text{dep}} = 600^{\circ}\text{C}$, these elongated structures are no longer discernable. Instead, the film is composed of small individual grains (diameter less than 40 nm). The substrate is clearly discernible between some of these grains. The films' roughness decreases as substrate temperature is increased from -25 to 500°C and increases again for $T_{\text{dep}} = 600^{\circ}\text{C}$ (see Fig. S2). The mean step height displays the same dependence (see Fig. S2). For $T_{\text{dep}} \leq 500^{\circ}\text{C}$, the maximum step height is smaller than the thickness of the film, indicating that the features observed in the AFM images are most likely deposited on a continuous Pt film (as opposed to being deposited on the MgO substrate). For $T_{\text{dep}} = 600^{\circ}\text{C}$, the maximum step height is ca. 10 nm, which is comparable to the thickness of the film. This indicates that the MgO substrate is not totally covered by the Pt deposit.

A detailed x-ray diffraction (XRD) analysis was performed to investigate the epitaxial relationship between the substrate and the deposited film. Figure 2A shows a typical symmetric $\Theta - 2\Theta$ Bragg-Brentano XRD pattern (log scale) of a Pt film deposited at 400°C on (001)-oriented MgO substrate. The Y-axis is plotted on a log scale to improve the visibility of all peaks. Also shown is the XRD pattern of the substrate. The XRD patterns of Pt thin films deposited at all other temperatures are similar. The XRD pattern of the substrate displays a series of diffraction peaks at $2\Theta = 35.5^{\circ}$, 38.6° , 41.0° and 42.9° . The most intense, found at $2\Theta = 42.9^{\circ}$, originate from the (002) planes. The remaining, less-intense peaks are attributed to reflection from the (002) plane of MgO, but originate from contamination of the x-ray source by different metallic elements responsible for varying incident wavelengths.

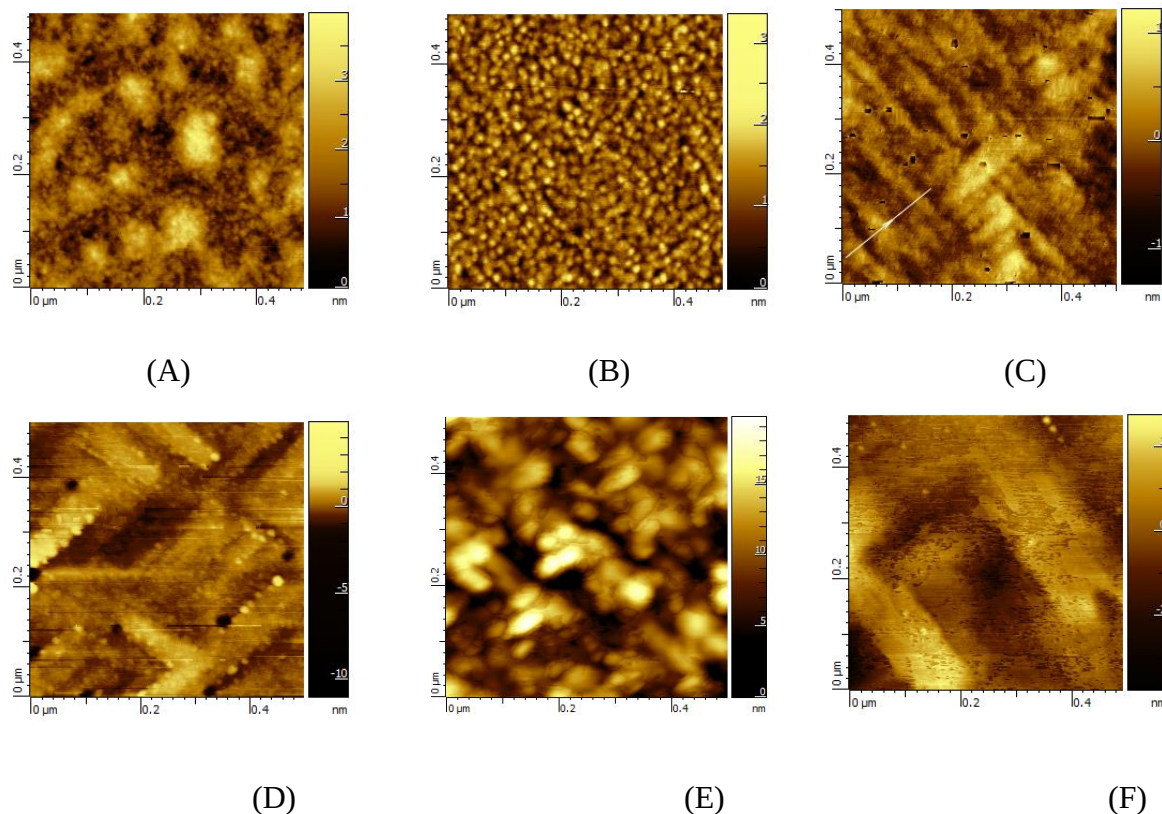


Figure 1. AFM images of Pt film deposited at varying temperatures on (001)-oriented MgO substrates: (A) -25°C, (B) 100°C, (C) 400°C, (D) 500°C, and (E) 600°C. All films have a thickness of 6.8 ± 0.8 nm. In (F), the AFM images of a 46 nm-thick Pt films deposited at 600°C is shown. The films' rms roughness and mean step height are: (A) 0.60 and 2.3 nm; (B) 0.31 and 1.5 nm; (C) 0.21 and 0.9 nm; (D) 0.26 and 1.1 nm; (E) 2.9 and 4.5 nm; and (F) 0.25 and 1.0 nm, respectively.

Platinum crystallizes in a face-centered cubic structure, with a lattice parameter of 0.39231 nm. Accordingly, the XRD peaks of Pt should be found at $2\Theta = 39.77^\circ$ (111), $2\Theta = 46.24^\circ$ (002), and $2\Theta = 67.46^\circ$ (022). A peak at ca. $2\Theta = 46.2^\circ$ is present in all samples, although its position changes slightly with deposition temperature. As depicted in Figure 2A, weak satellites located on both sides of the (002) Pt reflection are Keissig fringes, which result from the film's finite thickness. The presence of these Keissig fringes speak to the quality of the deposited films, since they would be absent on rougher samples or on samples with a high degree of lateral inhomogeneity.

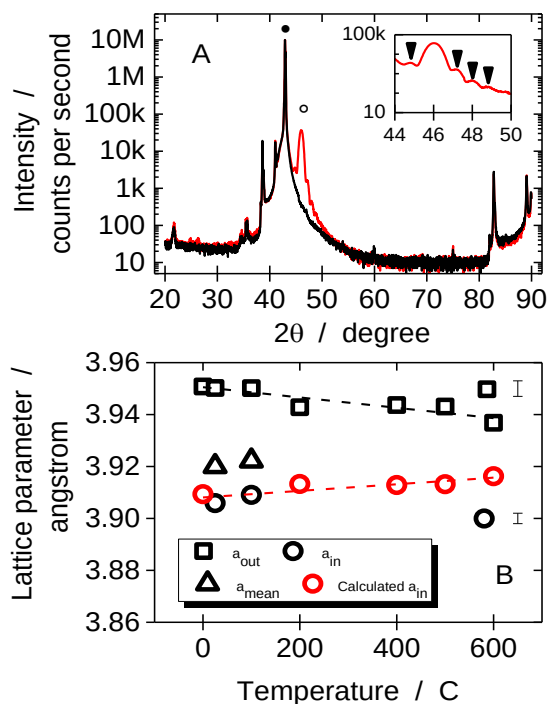


Figure 2. In (A), x-ray diffraction pattern of Pt deposited at 400°C on (100)-oriented MgO substrate (red line). The XRD pattern of the bare substrate is also shown (as a black line). The black point represents the (200) MgO diffraction peak and the empty black circle indicates the (200) platinum diffraction peak. In (B), variation of the lattice parameter of Pt as a function of deposition temperature of Pt thin films deposited on (100)-oriented MgO substrate. The lattice parameter was calculated from the position of the (200) peak.

The XRD patterns shown in Figure 2A were obtained in the Bragg-Brentano configuration and, accordingly, the diffracting vector is perpendicular to the sample surface. Thus, we will refer to these values as the out-of-plane lattice parameter, a_{out} . Figure 2B shows the variation in a_{out} with respect to deposition temperature. The lattice parameter decreases steadily from ca. 3.954 Å to 3.935 Å as the substrate temperature is increased from 0°C to 600°C. These values are all higher than 3.923 Å, the commonly-accepted value of the Pt lattice parameter. This finding could reflect the existence of elastic deformation due to epitaxial stress. To confirm this hypothesis, the in-plane lattice parameter, $a_{in-plane}$, of a few selected samples was also measured by performing XRD measurements in a configuration where the diffracting vector lies in the plane of the thin film (Figure S3). The values for a_{in} are lower than those of the accepted Pt lattice parameter value (see Figure 2B). This indicates that the films are under compressive

stress. Since the in-plane and out-of-plane lattice parameters are significantly different, a mean lattice parameter, a_{mean} , was calculated using the following equation,

$$a_{\text{mean}} = \sqrt[3]{\text{unit cell volume}} = \sqrt[3]{(a_{\text{out}} \cdot a_{\text{in}} \cdot a_{\text{in}})} \quad (1)$$

Use of this equation is based on two hypotheses: (i) the volume of the unit cell is preserved during deformation, and (ii) the in-plane lattice parameter is isotropic. The first hypothesis is derived from the fact that, although it is relatively easy to deform a crystal, it requires a large amount of energy to change the volume of the unit cell. Accordingly, this unit cell volume is assumed to be constant and the mean lattice parameter may be calculated from Equation 1. The second hypothesis derives from the fact that, since the two in-plane directions of the MgO(001) substrate are equivalent, they should have a similar effect on deposit structure. As seen in Figure 2B, the values of a_{mean} correspond well to that expected for the lattice parameter of Pt. Accordingly, the a_{in} values of all films were calculated based on Equation 1, if $a_{\text{mean}} = 3.9231 \text{ \AA}$ in all cases (red open circle in Figure 2B). The in-plane lattice parameter of Pt increases steadily with deposition temperature, indicating that relaxation occurs as substrate temperature is increased.

Pole diagrams were recorded along the $\langle 111 \rangle$ crystallographic direction. Several representative examples are shown in Figures 3A–C for Pt grown at 25°C, 100°C and 600°C, respectively. In all cases, four distinct contributions of the [111], [11-1], [1-11], and [-111] directions appear at $\varphi = 45, 135, 225,$ and 315 and $\chi = 54.98^\circ$. These features correspond to the four-fold symmetry with [100] orientation perpendicular to the substrate plane in a cubic lattice. Consequently, it appears that Pt thin films are growing at all deposition temperatures with a Pt(001)[010]//[010](001)MgO cube-on-cube epitaxial relationship on MgO. The rocking curves are shown in Figure S5.

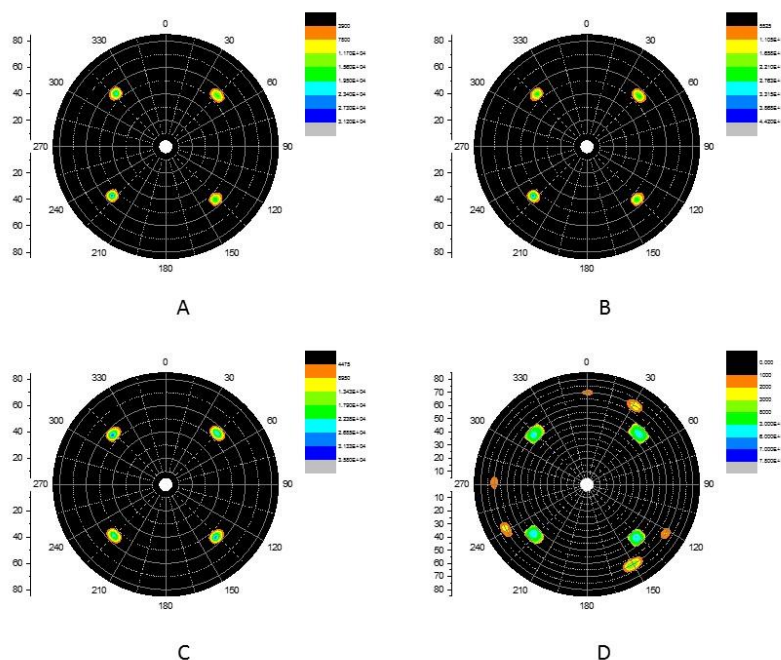


Figure 3. Pole diagrams of 6.8 ± 0.8 nm thick Pt film deposited on (001)-oriented MgO substrate at (A) 25°C, (B) 100°C, and (C) 600°C. In (D), pole diagram of 46 nm thick Pt film deposited at 600°C. Pole diagrams were extracted from ϕ -scans at different incidence angles ($\chi = 5^\circ$ to 85° with 5° steps), where ϕ is the rotation angle about an axis parallel to the surface normal and χ is the inclination angle with respect to the surface normal. Before each measurement, $\phi = 0^\circ$ was calibrated using the MgO [010] in-plane contribution.

5.4.4.2. Electrochemical characterization of Pt films deposited at varying temperatures

Electrochemical measurements were carried out in 0.5 M H_2SO_4 to investigate the platinum surface orientation. Figure 4 presents several cyclic voltammograms (CV) in 0.5 M H_2SO_4 recorded at 20 mV.s^{-1} of Pt thin films deposited at different temperatures on (001)-oriented MgO. The CVs in Figure 4 look remarkably similar. The region between 0.0 and 0.5 V corresponds to the hydrogen underpotential deposition region (H_{upd}), which is extremely sensitive to the platinum surface structure.^{54, 55}

Three peaks are observed in the positive sweep, each ascribed to specific sites at the electrode surface. We shall refer to them as h_1 (≈ 0.11 V), h_2 (≈ 0.24 V), and h_3 (≈ 0.30 V), which are assigned to Pt(110) and Pt(100) step sites, and to Pt(100) terraces, respectively. Except for Pt prepared by electrodeposition,^{56, 57} no peak at 0.52 V (h_4) can

be associated with the adsorption of sulfate on Pt(111) sites. A detailed analysis of the voltammetric features was performed to quantify the proportion of various sites.⁵⁴ As seen in Table 1, the fraction of (100) step sites and (100) terraces does not vary with deposition temperature, although there is a slight decrease in the Pt films' roughness as deposition temperature is increased. This is consistent with the roughness measured from the AFM images.

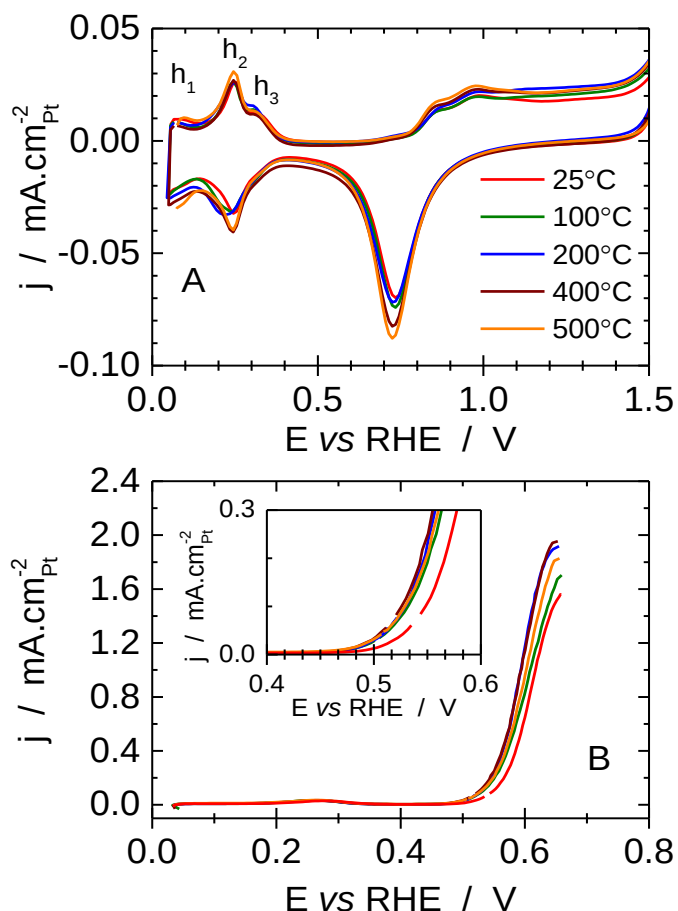


Figure 4. IR-corrected cyclic voltammograms in (A) 0.5 M H_2SO_4 and (B) 0.1 M $\text{NaOH} + 0.1$ M NH_3 of Pt thin films deposited at varying temperatures on (100)-oriented MgO substrates. The CVs of 6.8 nm-thick Pt thin films prepared at 600° C could not be obtained as they were too resistive.

It is known that ammonia electro-oxidation on platinum is very sensitive to surface orientation and occurs almost exclusively on surface sites with (100) symmetry, particularly on wide (100) terraces.⁴ This surface selectivity makes NH_3 electro-oxidation an ideal probe reaction to characterize the surface of epitaxially grown Pt on (100)-

oriented MgO substrate. Cyclic voltammetry profiles in 0.1 M NaOH + 0.1 M NH₃ at 20 mV.s⁻¹ are presented in Figure 4B. In this potential range, the CVs are reproducible because the (i) the positive potential limit is limited to 0.71 V, which restricts the amount of poisonous species which can block the active sites, and (ii) they can be freed during the negative sweep to the lower potential limit of 0.03 V.⁵⁸ The current density at the potential limit of the sweep increases from 1.56 to 1.97 mA.cm⁻² after substrate temperature increases from 25°C to 400°C, before decreasing to 1.86 mA.cm⁻² at 500°C. This increase in electrocatalytic activity is also accompanied by a 20 mV decrease of the onset potential for NH₃ electro-oxidation, from 0.56 V for T_{dep} = 25°C to 0.54 V for T_{dep} = 400°C.

Deposition temperature ^a (°C)	(100) step sites (± 3%)	(100) terraces (± 3%)	Total (100) sites (± 6%)	Q _{H UPD} ^b (± 3 µC)	Roughness (± 0,05 cm ² _{Pt} /cm ² _{geometric})
25	36	21	57	68	1,15
100	33	25	58	60	1,01
200	33	23	56	58	0,98
400	33	22	55	54	0,92
500	39	19	57	54	0,91

a The thickness of the films was 6.8 ± 0.8 nm.

b The geometric surface areas of all electrodes was 0.28 cm².

Table 1. Variation of the electrochemical surface characteristics of an epitaxially grown Pt layer with deposition temperature.

5.4.4.3. Evolution of structural characteristics with thickness

Films deposited at 600°C and ca. 7.0 nm in thickness were not conductive enough, and therefore their CVs could not be recorded. This is consistent with the AFM picture of that film showing that the MgO substrate is not covered entirely by the Pt deposit (see Fig. 1E). Accordingly, to better understand the growth of platinum on (001)-oriented MgO substrates, Pt films with larger thicknesses were prepared at 600°C. Figure 1F presents

AFM images of a 46 nm-thick Pt thin film deposited at 600°C. This image bears close resemblance to that of thinner films deposited at 400°C and 500°C. Elongated structures which run parallel to the [110] and [1-10] axis of the underlying MgO substrate may be observed. The typical dimensions of these Pt structures are 100 by 200 nm, with a step height of ca. 1 nm. Again, the step height is much smaller than the thickness of the film, indicating that the MgO substrate is entirely covered by Pt.

The XRD patterns of films deposited at 600°C are presented in Figure 5. For the 14 nm-thick Pt film, only one peak is observed at $2\theta = 46.2^\circ$ ((002) peak of Pt). This peak is present in all films and, as expected, its intensity increases with thickness. For the 25 nm and 46 nm-thick films, a second peak at $2\theta = 39.7^\circ$ is also observed ((111) peak of Pt). However, the (022) peak of Pt at $2\theta = 67.5^\circ$ is not observed in any films, indicating that (111) film texturation is becoming increasingly important as thickness increases from 14 nm to 46 nm. The volume fractions of Pt crystallites with (001) and (111) growth orientation can be computed from the integrated intensity ratio between the (111) and (002) peaks. In Figure 5, this ratio is 0.0, $9E^{-4}$ and 0.23 for the 14 nm, 25 nm, and 46 nm-thick Pt films, respectively (the Y-scale of Figure 5 is on a log scale, intimating that the less intense peaks are more significant than they are). For comparison, the integrated intensity ratio of the (111) and (200) peaks of randomly oriented Pt crystallites is ca. 2.0. The pole figure for the thicker film (46 nm) deposited at 600°C is shown in Fig. 3D. It displays two sets of spots. The first set is shared with the other pole diagrams in Figure 3 at $\chi = 54.9^\circ$ with a 4-fold symmetry translating a (001) cube on cube epitaxial relationship with MgO. The second feature appears only on the thicker film (46 nm) and is more complex. It appears at $\chi = 70^\circ$, which indicates a (111) orientation in close agreement with the Bragg-Brentano XRD results. Six peaks are observed displaying a 3-fold symmetry. However, only 3 peaks are expected in the case of (111) epitaxy. It seems therefore that the (111) oriented crystallites grow as twins, displaying two in-plane orientations rotated by 30° . A more thorough investigation would be needed to elucidate the epitaxial relationship between the (111) crystallites and the (001) crystallites. However it is clear from the samples of different thickness that (111) crystallites grow on top of (001) oriented crystallites, covering at least partially the (001) oriented surface.

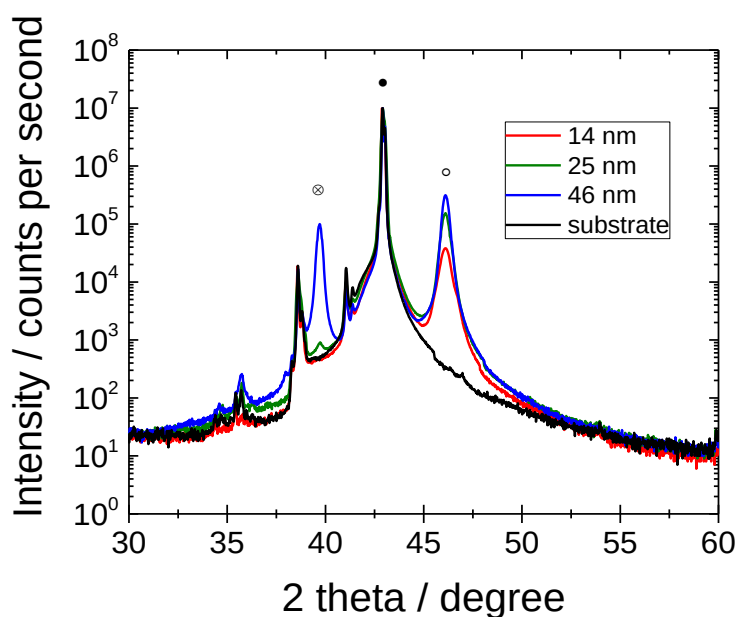


Figure 5. X-ray diffraction patterns of Pt films epitaxially deposited at 600°C on (001)-oriented MgO substrate. The XRD pattern of the bare substrate is also shown. The (200) MgO, platinum (111) and the platinum (200) diffractions peaks are respectively indicate by the black point, the empty circle and the circle with the cross inside.

The CVs in H_2SO_4 of Pt thin films grown at 600°C are shown in Figure 6A. These CVs are remarkably similar to those depicted in Figure 4A for films prepared at lower deposition temperatures. As expected, deconvolution of the hydrogen underpotential region to estimate the proportion of various sites (Table 2) leads to results strikingly similar to those obtained on Pt films prepared at lower temperatures. In particular, there is no hint of a peak at 0.52 V (h4) that could be associated with the adsorption of sulfate on Pt(111), even if the XRD traces show evidence that (111) film texturation increases with thickness.

The CVs in 0.1 M NaOH + 0.1 M NH_3 are shown in Figure 6B. The current density at the potential limit of the positive sweep increases from 0.80 to 1.60 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{Pt}}$ as film thickness varies from 14 nm to 46 nm.

Thickness ^a (nm)	(100) step sites (± 3%)	(100) terraces (± 3%)	Total (100) sites (± 5%)	Q _{H UPD} ^b (± 3 μC)	Roughness (± 0.05 cm ² _{Pt} /cm ² _{geometric})
14	31	13	44	113	1.92
25	38	19	57	65	1.10
46	36	10	46	58	0.99

a The deposition temperature was 600°C.

b The geometric surface areas of all electrodes was 0.28 cm².

Table 2. Variation of the electrochemical surface characteristics of an epitaxially grown Pt layer with thickness.

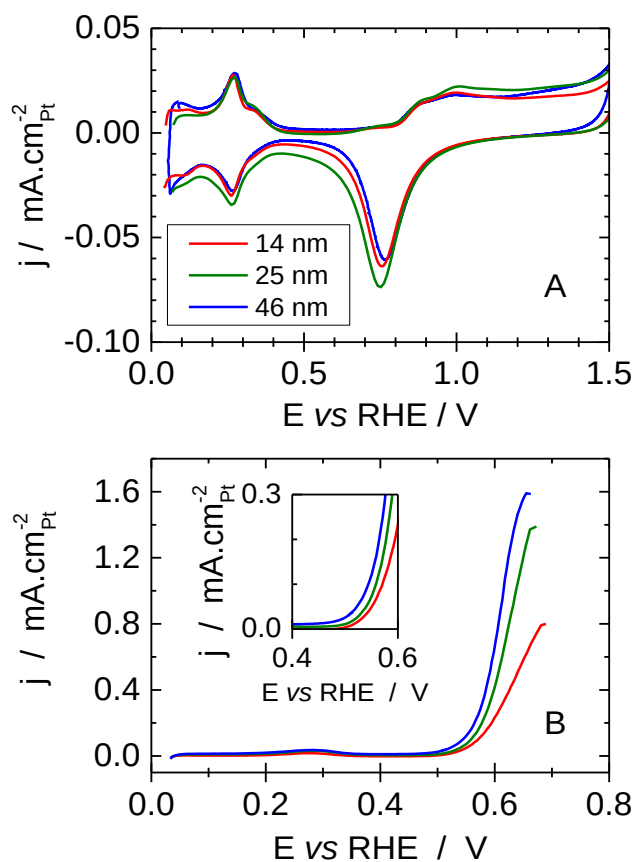


Figure 6. Cyclic voltammograms in (A) 0.5 M H₂SO₄ and (B) 0.1 M NaOH + 0.1 M NH₃ of Pt thin films of varying thicknesses deposited at 600°C on (001)-oriented MgO substrates.

5.4.5. Discussion

It was shown that epitaxial Pt layers may be grown on (001)-oriented MgO substrates over a wide range of temperatures. The lattice mismatch between Pt and MgO is given by the following equation:

$$f = (a_{\text{sub}} - a_{\text{film}}) / a_{\text{film}}$$

Where a_{film} and a_{sub} are the relaxed lattice parameters of the film and substrate, respectively. The value of f is 7.1% for the system under study, which is quite high. Francis and Salvador have reported the epitaxial growth of Cu on (001)-oriented MgO substrate over a large range of temperatures (from 200°C to 600°C) even if the lattice mismatch between Cu and MgO ($f = 16\%$) is larger than that of Pt and MgO.²⁸ Accordingly, the lattice mismatch is not the sole determining factor for epitaxial layer growth, and the excess interfacial energy between the metal film and the oxide substrate is also important in determining growth modes. According to the authors, the oxygen affinities of Pt and Cu are significant enough to stabilize the interface and favor the epitaxial growth of Pt on MgO substrate. Indeed, the epitaxial growth of platinum on (001)-oriented MgO substrate was achieved through a wide variety of deposition methods, including pulsed laser deposition,^{21, 24, 25, 28, 59} e-beam evaporation,^{22, 60} and sputtering.^{16, 19, 27, 61, 62}

Nevertheless, the crystalline quality, orientation, and epitaxial relationship of Pt thin films on (001)-oriented MgO are critically dependent upon the deposition method, and some of the results are controversial. For example, McIntyre showed that Pt films grown by e-beam evaporation contain a mixture of (100)- and (111)-oriented crystallites in the 25°C to 700°C substrate temperature range, with the (111) orientation dominant at low substrate temperatures.^{22, 57} Conversely, Morcrette et al. reported no noticeable variations in film orientation as a function of substrate temperature when using pulsed laser deposition.²⁴ Instead, they demonstrated that film orientation was highly dependent on gas pressure during ablation: (001)-oriented Pt films grew under higher oxygen pressure, while (111)-oriented films grew under lower oxygen pressures. In PLD, both the deposition rate and energy of the Pt species impinging the substrate decreased at high

gas pressure,⁶³⁻⁶⁵ which may explain why the substrate temperature is not a determining factor in that later study.

Following this line of thinking, Ahn et al. reported that the gradual transition from (111) to (001) orientation in radio frequency magnetron sputtering of Pt occurs at lower temperatures when the deposition rate is reduced from 0.9-1.0 to 0.6-0.7 Å.s⁻¹.¹⁶ At the lowest deposition rate, fully (001)-oriented Pt films could be obtained at substrate temperatures as low as 200°C. This points to deposition rate being a critical factor in determining the crystalline quality, orientation, and epitaxial relationship of Pt thin films on (001)-oriented MgO. Indeed, lowering the deposition rate reduces the supersaturation conditions, favoring the heterogeneous nucleation of Pt at the MgO substrate surface, rather than a homogeneous nucleation of Pt that must be favored at higher supersaturation conditions occurring at higher deposition rates.

In the present study, fully (001)-oriented Pt films were successfully prepared on (001)-oriented MgO substrate at temperatures ranging from 25°C to 600°C, nearly 200°C lower than the lowest temperature observed in the work reported by Ahn et al.¹⁶ In our deposition conditions, the deposition rate was as low as 0.0035 Å.pulse⁻¹, lower than that used by Ahn et al. by a factor of ten. Thus, part of the reason why epitaxial growth of Pt is observed at temperatures as low as 25°C may be related to the much lower deposition rate used in this study.

However, it should be remembered that the Pt layer is deposited on a thin (1 nm) Ni buffer layer. Galipaud et al. have demonstrated that the epitaxial growth of Pt_xNi_{100-x} thin films deposited by PLD on (001)-oriented MgO substrate occurs at a much lower substrate temperature than pure Pt, even in cases where the amount of Ni is minimal (x=4).⁴⁷ Detailed x-ray photoelectron spectroscopy depth-profile analyses showed Ni enrichment at the Pt_xNi_{100-x}/MgO interface, which may be at the origin of the enhanced epitaxial growth of the Pt-based layer. In this study, we deliberately introduced a Ni layer between the MgO substrate and the Pt layer, with the reasoning that since nickel has a higher oxygen affinity than platinum, its presence must further reduce the interfacial energy between the substrate and the film, thus favoring epitaxial growth.

For bulk fcc metals like Pt, the surface energy of the (hkl) crystal planes, γ_{hkl} , is in the order $\gamma_{111} < \gamma_{001} < \gamma_{110}$. Thus, (111) Pt films would be favored based on surface energy considerations alone. This is the case on amorphous substrates like Si and glass slides; and we have shown that fully (111)-oriented Pt (and Au) films are indeed grown when pulsed laser deposition is performed in a vacuum and with reduced background pressure. Under these conditions, the kinetic energy of the Pt and Au species is high, as is the Pt and Au surface mobility, allowing the film to grow in conditions that minimize its surface energy.⁶⁰⁻⁶² In both cases however, increasing the background pressure above a threshold value that varies with target-to-substrate distance reduces the kinetic energy of both species and leads to the deposition of polyoriented Pt and Au.

Some (111) texturation was observed for the thicker film (≥ 25 nm) prepared at 600°C. For the thinnest films (≥ 25 nm), this (111) texturation was not observed and the interfacial energy between the substrate and the film prevailed. However, as the film thickens, the role of interfacial energy in determining the orientation of the growing film appears to become less critical. For Pt, the surface energy anisotropy between (100) and (111), $\gamma_{100}/\gamma_{111}$, is large ($\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1.38$),⁶⁶ thus acting as the driving force for the system's reversion to its most stable (111) configuration. This is consistent with the fact that, on an amorphous substrate and in conditions where the kinetic energy of the Pt species is high, a Pt layer grown by PLD exhibits very strong (111) texturation. In this case, the amorphous substrate did not provide enough stabilizing energy and the film adopted a configuration dictated by minimization of the surface energy.

The electrochemical properties of (001)-oriented Pt thin films were investigated using two probe reactions. First, CVs were obtained in an H₂SO₄ electrolyte. As shown by numerous studies, the potential region between 0.0 V and 0.5 V, where hydrogen is underpotentially deposited (H_{upd}) at the electrode surface, is very sensitive to the crystallographic orientation of the Pt surface electrode.^{51,52} In H₂SO₄, the CVs of all films investigated in this study have a very similar shape in the H_{upd} region. This shape is reminiscent of those observed on Pt(100) single crystals,⁶⁷ where two limiting CV profiles were identified based on the method chosen to prepare the electrochemically-cleaned surface.

In the first case (represented as SII), the heated surface of the single crystal is reacted with hydrogen, leading to a CV with h_3 as the prominent feature. In the second case (represented as SI), the heated single crystal is exposed to oxygen, and h_2 is the dominant feature of the CV.^{62, 68} The CVs recorded in H_2SO_4 (shown in Figures 4 and 6) bear a close resemblance with those identified as SI above. This indicates that the Pt epitaxial layers' surface is indeed (001), and the epitaxial relationship established at the interface between the substrate and the film is preserved to the topmost layer of the deposited film.

It must be stressed that exposing the electrode to high potentials during pre-treatment undoubtedly exerts a significant impact on the overall morphology of a Pt(100) surface. Following Furuya's work,⁶⁹ it is reasonable to assume that our pre-treatment method will invariably lead to a more uniform electrochemical response overlapping with the original effect of the PLD deposition temperature. Therefore, it is not surprising that all CVs recorded in H_2SO_4 are very similar and independent of substrate temperature (Figure 4A) and thickness (Figure 6A). A simple visual analysis of these voltammetric profiles provide useful insight into the surface structure. A comparison to reference voltammograms published in the literature indicates a close similarity between the voltammetric features of our electrode and those of a $Pt(S)[6(100) \times (111)]$ ⁷⁰ or $Pt(S)[4(100) \times (110)]$.⁷¹ In the first case, (100) terraces are 6-atom wide, while in the second they are 4-atom wide. A detailed analysis of the various contributions in the H_{upd} region did not allow for determination of any trends either, as all Pt thin films exhibit the same fraction of (100) step sites and (100) terraces. So, while this analysis can quantify the amount of (100) sites, it is not able to assess precisely the size of the (100) terraces. Accordingly, we elected to revert to NH_3 electro-oxidation, a reaction known to be extremely sensitive to the width of the (100) terraces and to occur almost exclusively on (100) surface sites.⁴ In this work, the onset potential for NH_3 electro-oxidation was shown to decrease as the width of the (100) terraces is decreased (see Figure S1). From their data and the onset potential values determined from Figure 4B and 6B, we estimated the width of the (100) terraces as a function of deposition temperature and thickness (see Figure 7). For the thinnest films (ca. 7.0 nm), the width of the (100) terraces reached a maximum of nine atomic rows at 325°C. The same trend is observed when looking at the

mean step height as a function of deposition temperature, the lowest height i.e. lowest roughness is achieved at around 350°C. For films deposited at 600°C, the width of the (100) terraces increased steadily from three to five atomic rows as film thickness is increased from 14 nm to 46 nm. However, these values are lower than the maximum attained at 325°C. The trends in terrace length as a function of PLD deposition temperature must be interpreted as the sum of the pristine orientation of the as-deposited surface plus the structural modifications induced by the electrochemical pre-treatment. The latter is to be understood as a ‘lesser evil’ required to clean the surface: introducing defects into long-range (100) order is the price to pay to remove surface contaminations.

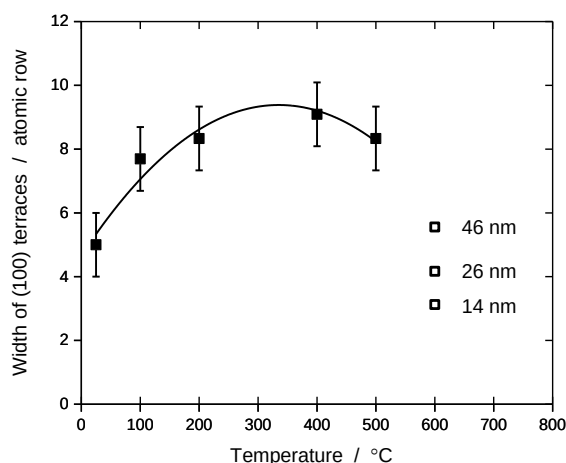


Figure 7. Variation of the width of the (100) terraces with the deposition temperature. The black squares are from 6.8 ± 0.8 nm thick Pt films. The thicknesses of the films prepared at 600°C are indicated in the graph (open squares).

As shown by this data, 325°C is the optimal deposition temperature to prepare epitaxially grown Pt film on Ni-covered (001)-oriented MgO substrate, as the distance over which Pt atoms diffuse increases with temperature and that island and 3D growth are expected for a variety of metals at high-growth temperatures and low deposition rates.^{72, 73} Thus, the maximum observed in Figure 7 may be explained in the following way: during PLD, there is a long relaxation time between pulses. Also, the distances over which Pt atoms must diffuse to be incorporated in an epitaxially-growing layer are much shorter than needed to form 3D islands, because crystalline atomic spacing is very short compared to island sizes. Accordingly, the incorporation of Pt atoms in a well-ordered

(epitaxial) layer is favored and the width of the (100) terraces increased in the low temperature range from 25°C to 325°C. Conversely, in the high temperature range from 325°C to 600°C, the growth of 3D islands and particles must be favored and the width of the (100) terraces decreases. This hypothesis is consistent with observations in the first part of the study, where the electrochemical characteristics of the 6.8 nm thick Pt films deposited at 600°C could not be assessed due to their highly resistive character, likely occurring because disconnected 3D Pt islands are formed at this temperature, rather than the continuous conductive film formed at lower temperatures.

5.4.6. Conclusion

As shown in this study, PLD is an efficient method for the preparation of highly (001)-oriented Pt films over a large substrate temperature range (-25 to 600°C). On the basis of their electrochemical hydrogen adsorption/desorption properties, all Pt films exhibit similar fractions of (100) step sites and (100) terraces. However, the width of the (100) terraces depends on the substrate temperature and film thickness. The films that resemble most closely (100) single crystal are obtained at 325°C. They have (100) terraces that are 9 atoms wide. The width of the (100) terraces can be easily modified by varying the temperature of the substrate during deposition. This work illustrates how fine-tuning of the atomic surface arrangement during epitaxial growth can be reached through appropriate control of the deposition conditions. Considering that MgO substrates with various orientations ((100), (111) and (110)) are available and that alloys can be made easily by PLD, this opens the way to the preparation of a plethora of model alloy systems with well-defined surface structure. This is a very interesting avenue to circumvent the intrinsic limitations associated with the preparation of single crystals to investigate the effect of composition and surface structure in electrocatalysis. This is a key issue for developing high performance electrocatalytic materials for various valuable applications (sensors, fuel cells, electrosyntheses, etc.).

5.4.7. Acknowledgment

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canada Research Chair program. One of us (G.H.) would like to acknowledge the financial support of Bayrische Staatskanzlei.

5.4.8. Supporting Information

The reader will find the following data in the supporting information section: (S1) Variation of the onset potential for the electro-oxidation of NH_3 as a function of the reciprocal of the width of the (100) terraces; (S2) Variation of mean step height and RMS roughness as a function of the deposition temperature; and complementary X-ray diffraction (S3 and S5) and X-Ray Reflectivity data (S4).

5.4.9. References

- 1 Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. M. Theoretical Considerations on the Electroreduction of CO to C₂ Species on Cu(100) Electrodes. *Angew. Chem.* **2013**, *52*, 7282-7285.
- 2 Schouten, K. J. P.; Qin, Z. S.; Gallent, E. P.; Koper, M. T. M. Two Pathways for the Formation of Ethylene in CO Reduction on Single-Crystal Copper Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9864-9867.
- 3 Schouten, K. J. P.; Gallent, E. P.; Koper, M. T. M. Structure Sensitivity of the Electrochemical Reduction of Carbon Monoxide on Copper Single Crystals. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1292-1295.
- 4 Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. Ammonia Selective Oxidation on Pt(100) Sites in an Alkaline Medium. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12914-12919.
- 5 Ye, S.; Hattori, H.; Kita, H. Reduction of Nitrite and NO on Pt Single Crystal Electrodes in Alkaline Solution. *Ber.Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1884-1886.
- 6 Duca, M.; Figueiredo, M. C.; Climent, V.; Rodríguez, P.; Feliu, J. M.; Koper, M. T. M. Selective Catalytic Reduction at Quasi-Perfect Pt(100) Domains: A Universal Low-Temperature Pathway from Nitrite to N₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10928-10939.
- 7 Tong, Y.; Lu, L.; Zhang, Y.; Gao, Y.; Yin, G.; Osawa, M.; Ye, S. Surface Structure .Dependent Electro-oxidation of Dimethyl Ether on Platinum Single-Crystal Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18836-18838.

- 8 Strbac, S.; Anastasijevic, N. A.; Adzic, R. R. Oxygen Reduction on Au (100) and Vicinal Au (910) and Au (11, 1, 1) Faces in Alkaline Solution: A Rotating Disc-Ring Study. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 323, 179-195.
- 9 Nørskov, J. K. Ligand and Ensemble Effects in Adsorption on Alloy Surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 3814-3818.
- 10 Bligaard, T.; Nørskov, J. K. Ligand Effects in Heterogeneous Catalysis and Electrochemistry. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 5512-5516.
- 11 Mavrikakis, M.; Hammer, B.; Nørskov, Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces. *J. Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 2819–2822.
- 12 Kitchin, J. R.; Nørskov, J. K.; Barteau, M. A.; Chen, J. G. Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces. *Phys. Rev. Letters* **2004**, 93, 156801-156804.
- 13 Stamenkovic, V. R.; Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G. F.; Ross, P. N.; Lucas, C. A.; Markovic, N. M. Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability. *Science* **2007**, 315, 493–497.
- 14 Watson, D. J.; Attard, G. A. The Electro-Oxidation of Glucose Using Platinum–Palladium Bulk Alloy Single Crystals. *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 3157–3161.
- 15 Wakisaka, M.; Hyuga, Y.; Abe, K.; Uchida, H.; Watanabe, M. Facile Preparation and Electrochemical Behavior of Pt_{100-x}Co_x(111) Single-Crystal Electrodes in 0.1 M HClO₄. *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 317–320.
- 16 Ahn, K. H.; Baik, S.; Kim, S. S. Change of Growth Orientation in Pt Films Epitaxially Grown on MgO(001) Substrates by Sputtering. *J. Mater. Res.* **2002**, 17, 2334-2338.

- 17 Akai, D.; Hirabayashi, K.; Yokawa, M.; Sawada, K.; Ishida, M. Epitaxial Growth of Pt(0 0 1) Thin Films on Si Substrates Using an Epitaxial γ -Al₂O₃(0 0 1) Buffer Layer. *J. Cryst. Growth* **2004**, 264, 463-467.
- 18 Chen, X.; Garrent, T.; Liu, S. W.; Lin, Y.; Zhang, Q. Y.; Dong, C.; Chen, C. L. Scanning Tunnelling Microscopy Studies of Growth Morphology in Highly Epitaxial C-Axis Oriented Pt Thin Film on (0 0 1) SrTiO₃. *Surf. Sci.* **2003**, 542, L655-L661.
- 19 Gatel, C.; Baules, P.; Snoeck, E. Morphology of Pt Islands Grown on MgO(0 0 1). *J. Cryst. Growth* **2003**, 252, 424-432.
- 20 Kim, M. H.; Park, T. S.; Yoon, E.; Lee, D. S.; Park, D. Y.; Woo, H. J.; Chun, D. I.; Ha, J. Changes in Preferred Orientation of Pt Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering Using Ar/O₂ Gas Mixtures. *J. Mater. Res.* **1999**, 14, 1255-1260.
- 21 Leuchtner, R. E.; Chrisey, D. B.; Horwitz, J. S.; Grabowski, K. S. The Preparation of Epitaxial Platinum Films by Pulsed Laser Deposition. *Surf. Coat. Technol.* **1992**, 51, 476-482.
- 22 McIntyre, P. C.; Maggiore, C. J.; Nastasi, M. Orientation Selection in Thin Platinum Films on (001) MgO. *J. Appl. Phys.* **1995**, 77, 6201-6204.
- 23 Minvielle, T. J.; White, R. L.; Hildner, M. L.; Wilson, R. T. Temperature Dependence of the Epitaxial Growth of Pt on Basal-Plane Sapphire. *Surf. Sci.* **1996**, 366, L755-L759.
- 24 Morcrette, M.; Gutierrez-Llorente, A.; Seiler, W.; Perrière, J.; Laurent, A.; Barboux, P. Epitaxial Growth of Pt and Oxide Multilayers on MgO by Laser Ablation. *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 5100-5106.

- 25 Narayan, J.; Tiwari, P.; Jagannadham, K.; Holland, O. W. Formation of Epitaxial and Textured Platinum Films on Ceramics-(100) MgO Cingle crystals by Pulsed Laser Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2093-2095.
- 26 Polli, A. D.; Wagner, T.; Gemming, T.; Rühle, M. Growth of Platinum on TiO₂- and SrO-Terminated SrTiO₃(100). *Surf. Sci.* **2000**, *448*, 279-289.
- 27 Lairson, B.M.; Visokay, M.R.; Sinclair, R.; Hagstrom, S.; Clemens, B. M. Epitaxial Pt(001), Pt(110), and Pt(111) Films on MgO(001), MgO(110), MgO(111), and Al₂O₃(0001). *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 1390-1392.
- 28 Francis, A. J.; Salvador, P. A. Crystal Orientation and Surface Morphology of Face-Centered-Cubic Metal Thin Films Deposited Upon Single-Crystal Ceramic Substrates Using Pulsed Laser Deposition. *J. Mater. Res.* **2007**, *22*, 89-102.
- 29 Eason, R. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*, Wiley-Interscience, **2006**.
- 30 Chrisey, D. B.; Hubler, G. K. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley-Interscience, **1994**.
- 31 Imbeault, R.; Finkelstein, D. A.; Reyter, D.; Roué, L.; Guay, D. Kinetically Stable Pt_xIr_{100-x} Alloy Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition: Oxidation of NH₃ and Poisoning Resistance. *Electrochim. Acta* **2014**, *142*, 289-298.
- 32 Imbeault, R.; Reyter, D.; Garbarino, S.; Roué, L.; Guay, D. Metastable Au_xRh_{100-x} Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition for the Electrooxidation of Methanol. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5262-5269.

- 33 Irissou, E.; Laplante, F.; Garbarino, S.; Chaker, M.; Guay, D. Structural and Electrochemical Characterization of Metastable PtAu Bulk and Surface Alloys Prepared by Crossed-Beam Pulsed Laser Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2192-2199.
- 34 Oko, D. N.; Garbarino, S.; Zhang, J.; Chaker, M.; Ma, D.; Guay, D.; Tavares, A. C. Dopamine and Ascorbic Acid Electro-Oxidation on Au, AuPt and Pt Nanoparticles Prepared by Pulse Laser Ablation in Water. *Electrochim. Acta* **2015**, *159*, 174–183.
- 35 Oko, D. N.; Zhang, J.; Garbarino, S.; Chaker, M.; Ma, D.; Tavares, A. C.; Guay, D. Formic Acid Electro-Oxidation at PtAu Alloyed Nanoparticles Synthesized by Pulsed Laser Ablation in Liquids. *J. Power Sources* **2014**, *248*, 273-282.
- 36 Zhang, J.; Oko, D. N.; Garbarino, S.; Imbeault, R.; Chaker, M.; Tavares, A. C.; Guay, D.; Ma, D. Preparation of PtAu Alloy Colloids by Laser Ablation in Solution and Their Characterization. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13413-13420.
- 37 Stoerzinger, K. A.; Qiao, L.; Biegalski, M. D.; Shao-Horn, Y. Orientation-Dependent Oxygen Evolution Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1636–1641.
- 38 Komo, M.; Hagiwara, A.; Taminato, S.; Hirayama, M.; Kanno, R. Oxygen Evolution and Reduction Reactions on La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃(001)(110), and (111) Surfaces in an Alkaline Solution. *Electrochemistry* **2012**, *80*, 834-838.
- 39 Crumlin, E. J.; Mutoro, E.; Ahn, S. J.; Jose la O', G.; Leonard, D. N.; Borisevich, A.; Biegalski, M. D.; Christen, H. M.; Shao-Horn, Y. Oxygen Reduction Kinetics Enhancement on a Hetero-Structured Oxide Surface for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3149–3155.

- 40 Risch, M.; Stoerzinger, K. A.; Maruyama, S.; Hong, W. T.; Takeuchi, I.; Shao-Horn, Y. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ Decorated with $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$: A Bifunctional Surface for Oxygen Electrocatalysis with Enhanced Stability and Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5229–5232.
- 41 Lee, D.; Lee, Y. L.; Grimaud, A.; Hong, W. T.; Biegalski, M. D.; Morgan, D.; Shao-Horn, Y. Strontium Influence on the Oxygen Electrocatalysis of $\text{La}_{2x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ ($0.0 \leq x_{\text{Sr}} \leq 1.0$) Thin Films. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6480–6487.
- 42 Lee, D.; Grimaud, A.; Crumlin, E. J.; Mezghani, K.; Habib, M. A.; Feng, Z.; Hong, W. T.; Biegalski, M. D.; Christen, H. M.; Shao-Horn, Y. Strain Influence on the Oxygen Electrocatalysis of the (100)-Oriented Epitaxial $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Thin Films at Elevated Temperatures. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18789–18795.
- 43 Mutoro, E.; Crumlin, E. J.; Biegalski, M. D.; Christen, H. M.; Shao-Horn, Y. Enhanced Oxygen Reduction Activity on Surface-Decorated Perovskite Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3689–3696.
- 44 Temmel, S. E.; Fabbri, E.; Pergolesi, D.; Lippert, T.; Schmidt, T. J., Investigating the Role of Strain toward the Oxygen Reduction Activity on Model Thin Film Pt Catalysts. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 7566-7576.
- 45 Temmel, S. E.; Fabbri, E.; Pergolesi, D.; Lippert, T.; Schmidt, T. J., Tuning the Surface Electrochemistry by Strained Epitaxial Pt Thin Film Model Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Advanced Materials Interfaces* **2016**, *3*, 1600222.
- 46 Henry, C. R. Surface Studies of Supported Model Catalysts. *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 231–325.

- 47 Harp, G. R. *Thin Films: Heteroepitaxial Systems*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **1999**, 117–166.
- 48 Piquette, E. C.; Bridger, P. M.; Beach, R. A.; McGill, T. C. Effect of Buffer Layer and III/V Ratio on the Surface Morphology of GAN Grown By MBE. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **1999**, 4S1, G3.77.
- 49 Galipaud, J.; Roy, C.; Martin, M. H.; Garbarino, S.; Roué, L.; Guay, D. Electrooxidation of Ammonia at Tuned (100)Pt Surfaces by using Epitaxial Thin Films. *ChemElectrochem.* **2015**, 2, 1187-1198.
- 50 Martin, M. H.; Galipaud, J.; Tranchot, A.; Roué, L.; Guay, D. Measurements of Hydrogen Solubility in $\text{Cu}_x\text{Pd}_{100-x}$ Thin Films. *Electrochim. Acta* **2013**, 90, 615-622.
- 51 Clavilier, J.; Armand, D., Electrochemical Induction of Changes in the Distribution of the Hydrogen Adsorption States on Pt(100) and Pt(111) Surfaces in Contact with Sulphuric Acid Solution. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 199, 187-200
- 52 Trasatti, S.; Petrii, O. A. Real Surface Area Measurements in Electrochemistry. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 327, 353-376.
- 53 Alexeyeva, N.; Tammeveski, K.; Lopez-Cudero, A.; Solla-Gullón, J.; Feliu, J. M. Electroreduction of Oxygen on Pt Nanoparticlecarbon Nanotube Nanocomposites in Acid and Alkaline Solutions. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 794-803.
- 54 Armand, D.; Clavilier, J. Quantitative Analysis of the Distribution of the Hydrogen Adsorption States at Platinum Surfaces: Part II. Application to Pt (110), Stepped and Polyoriented Platinum Surfaces in Sulphuric Acid Medium. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 233, 251–265.

- 55 Solla-Gullón, J.; Rodríguez, P.; Herrero, E.; Aldaz, A.; Feliu, J. M. Surface Characterization of Platinum Electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1359–1373.
- 56 Bertin, E.; Roy, C.; Garbarino, S.; Guay, D.; Solla-Gullón, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Feliu, J. M. Effect of the Nature of (100) Surface Sites on the Electroactivity of Macroscopic Pt Electrodes for the Electrooxidation of Ammonia. *Electrochem. Commun.* **2012**, *22*, 197-199.
- 57 Bertin, E.; Garbarino, S.; Guay, D.; Solla-Gullón, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Feliu, J. M. Electrodeposited Platinum Thin Films with Preferential (100) Orientation: Characterization and Electrocatalytic Properties for Ammonia and Formic Acid Oxidation. *J. Power Sources* **2013**, *225*, 323-329.
- 58 Finkelstein, D. A.; Bertin, E.; Garbarino, S.; Guay, D. Mechanistic Similarity in Catalytic N₂ Production from NH₃ and NO₂⁻ at Pt(100) Thin Films: Toward a Universal Catalytic Pathway for Simple N⁻Containing Species, and Its Application to in Situ Removal of NH₃ Poisons. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 9860-9878.
- 59 Cillessen, J. F. M.; Wolf, R. M.; de Leeuw, D. M. Pulsed Laser Deposition of Heteroepitaxial Thin Pt Films on MgO(100). *Thin Solid Films* **1993**, *226*, 53-58.
- 60 McIntyre, P. C.; Maggiore, C. J.; Nastasi, M. Epitaxy of Pt Thin Films on (001) MgO—II: Orientation Evolution From Nucleation Through Coalescence. *Acta Mater.* **1997**, *45*, 879-887.
- 61 Menendez, J. L.; Caro, P.; Cebollada, A. Epitaxy, Strain and Morphology of Low Ar Pressure Sputtered Pt Thin Films. *J. Cryst. Growth* **1998**, *192*, 164-174.

- 62 Tolstova, Y.; Omelchenko, S. T.; Shing, A. M.; Atwater, H. A. Heteroepitaxial Growth of Pt and Au Thin Films on MgO Single Crystals by Bias-Assisted Sputtering. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23232.
- 63 Irissou, E.; LeDrogoff, B.; Chaker, M.; Guay, D. Correlation Between Plasma Expansion Dynamics and Gold-Thin Film Structure During Pulsed-Laser Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1716-1718.
- 64 Irissou, E.; Le Drogoff, B.; Chaker, M.; Guay, D. Influence of the Expansion Dynamics of Laser-Produced Gold Plasmas on Thin Film Structure Grown in Various Atmospheres. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 4796-4802.
- 65 Riabinina, D.; Irissou, E.; Le Drogoff, B.; Chaker, M.; Guay, D. Influence of Pressure on the Pt Nanoparticle Growth Modes During Pulsed Laser Ablation. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 034322.
- 66 Rodríguez, A. M.; Bozzolo, G.; Ferrante, J. Multilayer Relaxation and Surface Energies of FCC and BCC Metals Using Equivalent Crystal Theory. *Surf. Sci.* **1993**, *289*, 100-126.
- 67 Clavilier, J.; Feliu, J. M.; Fernandez-Vega, A.; Aldaz, A. Electrochemical Behaviour of Irreversibly Adsorbed Bismuth on Pt (100) with Different Degrees of Crystalline Surface Order. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *269*, 175–189.
- 68 Clavilier, J.; Armand, D. Electrochemical Induction if Changes in the Distribution of the Hydrogen Adsorption States on Pt (100) And Pt (111) Surfaces in Contact with Sulphuric Acid Solution. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *199*, 187–200.

- 69 Furuya, N.; Shibata, M., Structural Changes at Various Pt Single Crystal Surfaces with Potential Cycles in Acidic and Alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 467, 85-91.
- 70 Francke, R.; Climent, V.; Baltruschat, H.; Feliu, J. M., Electrochemical Deposition of Copper on Stepped Platinum Surfaces in the [011] Zone Vicinal to the (1 0 0) Plane. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 624, 228-240
- 71 Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullon, J.; Campina, J. M.; Herrero, E.; Aldaz, A.; Feliu, J. M., CO Monolayer Oxidation on Stepped Pt(S) (n-1)(100) X (110) Surfaces. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 4459-4466
- 72 Campbell, C. T. Ultrathin Metal Films and Particles on Oxide Surfaces: Structural, Electronic and Chemisorptive Properties. *Surf. Sci. Rep.* **1997**, 27, 1-111.
- 73 Overbury, S. H.; Bertrand, P. A.; Somorjai, G. A. Surface Composition of Binary Systems. Prediction of Surface Phase Diagrams of Solid Solutions. *Chem. Rev.* **1975**, 75, 547-560.

Pt Thin Films With Nanometer-Sized Terraces Of (100) Orientation

SUPPLEMENTARY INFORMATION

Nicolas Sacré,¹ Gregor Hufnagel,² Jules Galipaud,¹ Erwan Bertin,¹ Syed Ali Hassan,¹
Matteo Duca,¹ Lionel Roué,¹ Andréas Ruediger,¹ Sébastien Garbarino¹
and Daniel Guay^{1*}

1 Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie, Matériaux, et
Télécommunications, Varennes, Québec, Canada J3X 1S2

2 Munich University of Applied Sciences, Department of Applied Sciences and
Mechatronics, Laboratory of Microsystems Technology, Lothstraße 34, 80335 München

Keywords: Oriented thin films, platinum catalyst, pulsed-laser deposition, ammonia
oxidation, XRD, AFM, electrochemistry, epitaxial growth

* All correspondence should be addressed to:

Email: guay@emt.inrs.ca

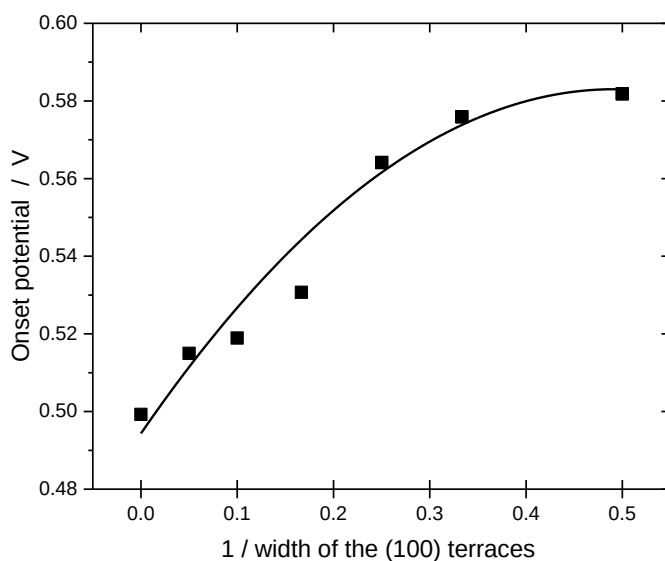


Figure S1 Variation of the onset potential for the electro-oxidation of NH_3 as a function of the reciprocal of the width of the (100) terraces. This plot was computed from data in Figure 2 in Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. Ammonia Selective Oxidation on Pt(100) Sites in an Alkaline Medium. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 12914-12919. The full line has been drawn as a guide for the eye and to assist in determining the width of the (100) terraces from the onset potential reading.

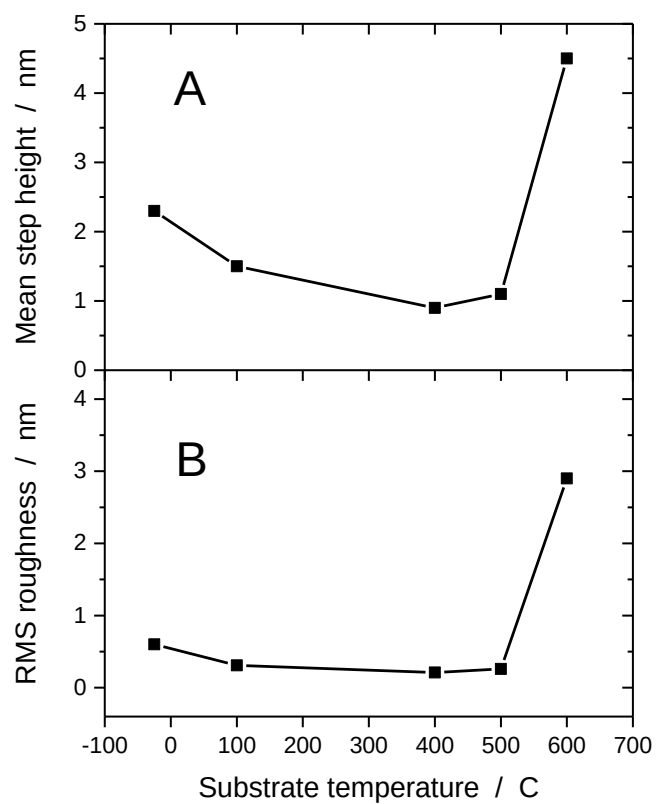


Figure S2 Variation of (A) mean step height and (B) RMS roughness as a function of the deposition temperature. All films have a thickness of 6.8 ± 0.8 nm.

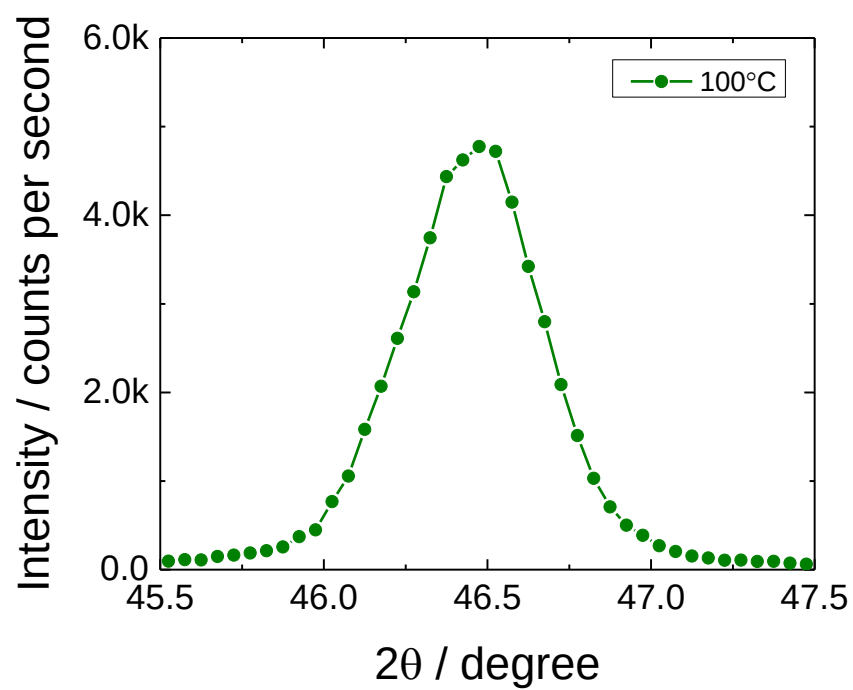


Figure S3 Θ - 2Θ X-ray diffraction pattern in “in-plane” configuration of Pt deposited at 100°C on MgO (100) substrate. In “in-plane” configuration, the normal to the substrate surface is perpendicular to the plane defined by the incident and diffracted beam.

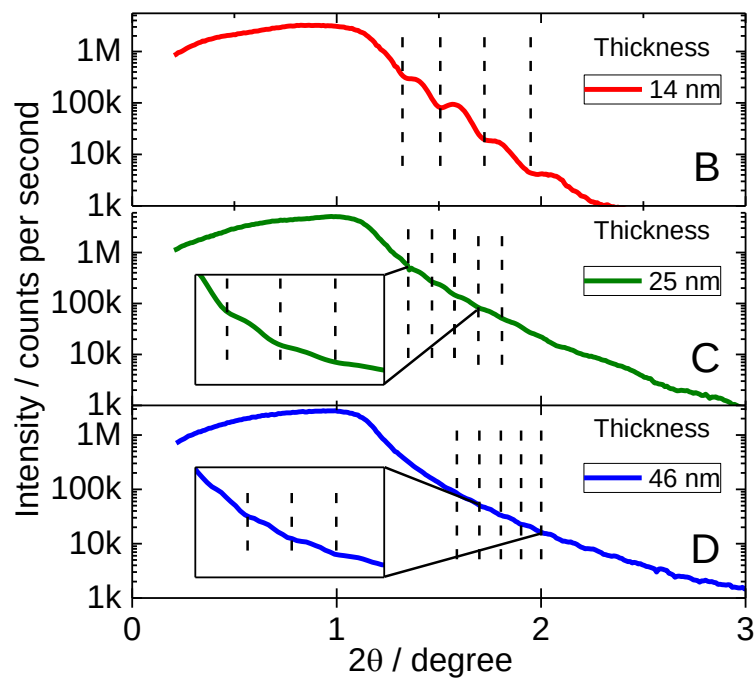
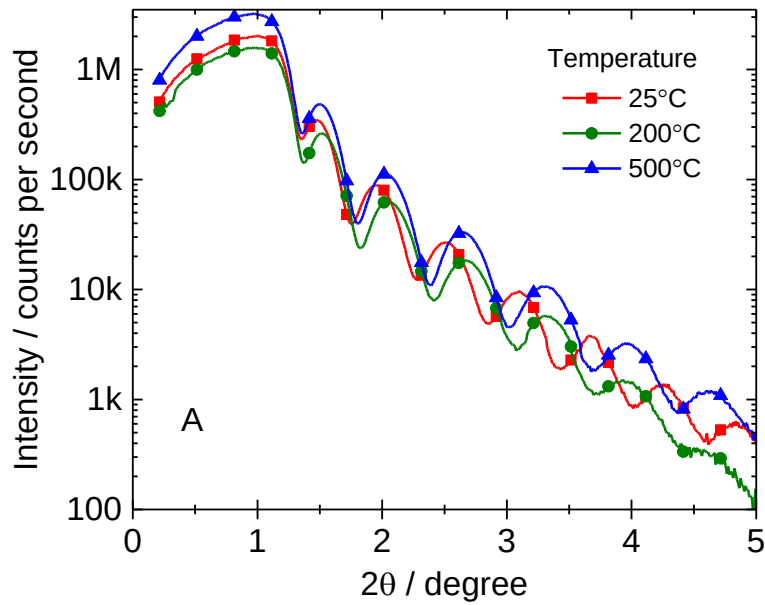


Figure S4. In (A), XRR measurements of Pt deposited at different temperature on (100)-oriented MgO substrate. In (B, C and D), XRR measurements of Pt with different thicknesses deposited at 600°C.

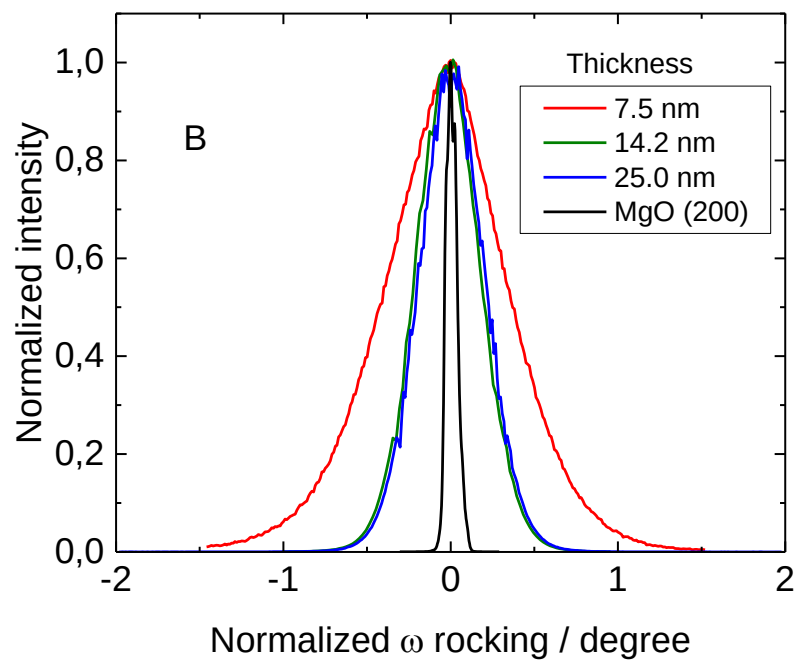
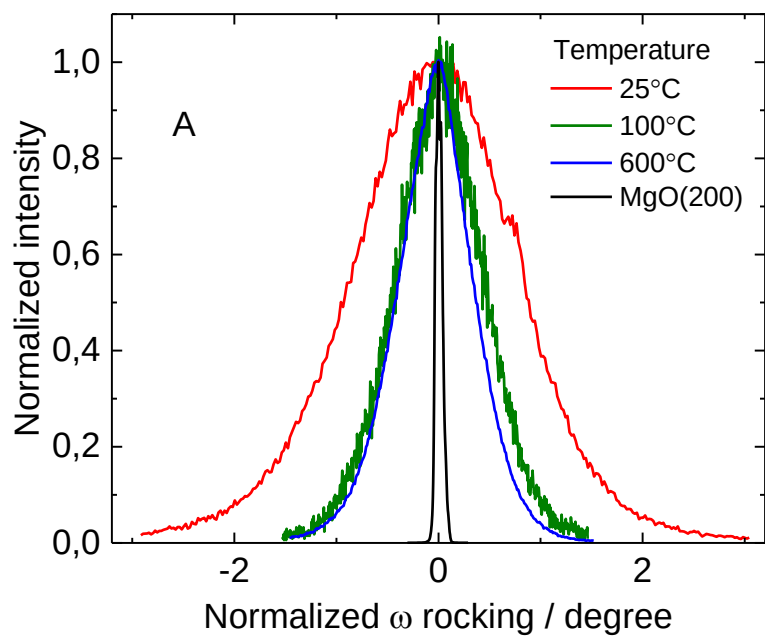


Figure S5 Normalized rocking curves. In (A), for different deposition temperature. In (B), for different films thickness. Black line correspond to the MgO (200) substrate.

5.5.ARTICLE 2

Tuning Pt-Ir interactions for NH₃ electrocatalysis

Nicolas Sacré, Matteo Duca, Sébastien Garbarino, Régis Imbeault, Andrew Wang, Jules Galipaud, Gregor Hufnagel , Andreas Ruediger, Lionel Roué and Daniel Guay*

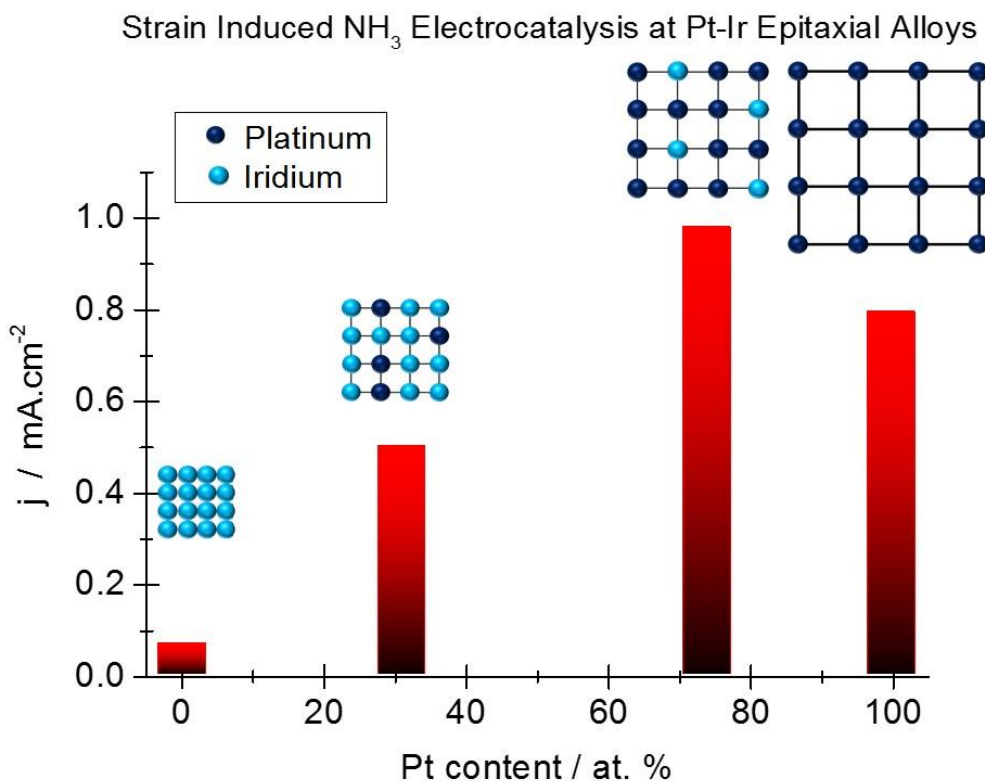
Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie, Matériaux, et Télécommunications, Varennes, Québec, Canada J3X 1S2

* Corresponding author: guay@emt.inrs.ca

Keywords: Oriented thin films, bimetallic catalyst, Pulsed Laser Deposition, Platinum, Iridium, Ammonia oxidation, electrocatalysis

5.5.1. Abstract

Pt_xIr_{100-x} thin films (8 nm thick) were deposited on MgO (100) substrates by pulsed laser deposition at 600°C. As shown from X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy analyses, the formation of fcc bulk and surface PtIr solid solution was observed over the whole compositional range despite the large miscibility gap exhibited by these elements below ca 1000°C. Moreover, pole figures indicate that all films exhibit a Pt(001)[010]//[010](001)MgO cube-on-cube epitaxial relationship, which is consistent with the AFM images. Cyclic voltammetry measurements performed in alkaline solutions confirmed both the presence of Ir atoms at the surface and the (100) surface orientation of all Pt_xIr_{100-x} surfaces. The highest electrocatalytic activity for the electrooxidation of NH₃ was observed for Pt₇₄Ir₂₆ (100) surface with a current density of ca. 1.0 mA cm⁻² at 0.71 V vs RHE, which is 25% higher than on Pt(100). This reasons underlying this behavior are discussed.



5.5.2. Introduction

NH₃ is a highly toxic gas, a major environmental pollutant, and a potential fuel for fuel cells. Thus the electrooxidation of NH₃ has important applications in NH₃ safety sensors,¹ NH₃ decontamination in wastewater,^{2, 3} and power production.⁴⁻¹⁰ However, on most electrode materials, the NH₃ oxidation reaction proceeds with a high overpotential, low current density, and rapid poisoning rate. Better electrocatalysts for this reaction would lower the NH₃ detection threshold in sensors, increase the rate of NH₃ removal for decontamination, and boost power of NH₃ fuel cells.

The electrochemical oxidation of NH₃ is a complex reaction and several works have been dedicated to understanding its mechanisms.¹¹⁻²⁴ The vast majority of studies on the NH₃ oxidation reaction have been performed on Pt electrocatalysts, and Pt remains the electrocatalyst which shows the highest current density at the lowest overpotential for catalyzing the oxidation of NH₃ to N₂. Few other metals or alloys show significant catalytic activity towards NH₃ oxidation. De Vooys *et al*²⁵ found that, aside from Pt, only Ir is capable of electro-oxidizing NH₃. At Ir, NH₃ oxidation occurs at a lower potential than at Pt, but the current density is relatively poor.²⁵ This observation has been rationalized via the binding strength of N_{ads}, a possible NH₃ oxidation intermediate and poison for the catalyst surface. The strength of the M-N_{ads} bond on various Pt-group and coinage metals has been proposed to follow the order: Ru > Rh > Pd > Ir > Pt >> Au, Ag, Cu.^{25, 26} According to Sabatier's principle, a larger binding energy would allow the reaction to take place at lower overpotential, but would also lead to strongly-bound intermediates that poison the anode surface for further reaction, while metals with lower binding energy would not bind NH₃ strongly enough to perform the reaction at all. So, metals with intermediate binding energy would be expected to perform best and the lower overpotential for NH₃ oxidation observed for Ir would thus be congruous with its stronger M-N_{ads} bond.

In the past, several groups have prepared Pt-Ir alloy compounds to determine whether the Pt-N_{ads} bond strength can be tuned via an electronic effect. However, the addition of Ir to Pt can lead to different types of Pt-Ir electrocatalysts ranging from Ir ad-atoms modified Pt, non-alloyed Pt-Ir oxide, partially alloyed Pt-Ir and fully alloyed Pt-Ir.

The situation is complicated by the fact that the effect of the alloying element to Pt is dependent on the electrochemical test conditions. For example, no significant improvement of the activity for ammonia oxidation in cyclic voltammetry tests has been reported for the binary alloys Pt-Rh, Pt-Ru and Pt-Ir even if an increased current at low overpotential was noticed.^{3, 8, 27-29} Also, others have demonstrated a negative shift of the onset potential of oxidation resulting from the insertion of Ir in Pt in selected Pt_xIr_{100-x} compositions but a diminution of the peak current density.³⁰⁻³² In contrast, a number of these studies also reported an increased resistance to poisoning for Pt-Ir alloys in galvanostatic or potentiostatic measurements.^{29, 31-33}

The electrooxidation of NH₃ on Pt is further complicated by the fact that the reaction rate strongly depends on the metal surface structure. In alkaline medium, the electro-oxidation of ammonia on Pt occurs almost exclusively on surface sites with (100) symmetry, especially on wide terraces.^{34, 35} This behavior was further emphasized recently and it was stressed that the (100) sites of fcc metals like Pt are especially active for many bond-breaking and bond-forming reactions in electrocatalysis.^{36, 37} It was first thought that two *NH₂ may dimerized to form surface-adsorbed hydrazine (N₂H₄), where *NH₂ indicates surface adsorbed NH₂.³⁸ However, DFT calculations have shown that this reaction has a very high barrier.³⁷ More recently, this view has been challenged and it has been proposed that weakly adsorbed *N₂ could form as a result of the reaction of two *N,^{37, 39} and DFT calculations showed that the transition state corresponding to the recombination of 2 *N always has the lowest energy over a double-bridge ensemble site.³⁷

Accordingly, the ideal approach to studying the effect of alloying Ir with Pt would be to dissolve Ir atoms into the Pt(100) surface structure since the latter is the most active facets of Pt (and indeed the only active facet). This could be accomplished through the preparation of a series of mixed Pt-Ir alloy single crystals with the appropriate (100) surface orientation. However, the preparation of Pt single-crystals with well-defined surface orientations is not an easy task and only a few systems have been investigated,⁴⁰⁻⁴² emphasizing the difficulty inherent to this approach. In the case of Pt-Ir, the situation is even more complicated since the Pt-Ir binary phase diagram shows that Pt and Ir are barely miscible at temperature below 1000°C,⁴³ which could translate into insurmountable technical difficulty. Accordingly, another approach should be considered.

We showed recently that both pure Pt⁴⁴ and mixed Pt-Ni⁴⁵ thin films displaying (100) surface symmetry can be epitaxially grown by pulsed laser deposition MgO(100) substrate. Moreover, our previous work has demonstrated the capacity of this deposition technique to prepare kinetically stable Pt-M and Au-M alloys from metals that phase-segregate.^{46, 47} More recently, pulsed laser deposition has also been used to prepare kinetically stable Pt-Ir alloys.⁴⁸ However, in all of these cases, polycrystalline Pt and Au alloys were prepared with no specific surface orientation. It would therefore be extremely interesting to combine these two approaches in order to prepare Pt-Ir alloys which are both kinetically stable and exhibit a surface orientation of type (100).

In this study, a series of Pt_xIr_{100-x} alloys with (100) surface orientation was studied. The Pt_xIr_{100-x} alloys were prepared as thin films deposited on MgO(100) substrate using PLD, with x varying from 0 to 100, and their electrocatalytic performances for the electrooxidation of NH₃ was assessed. It will be shown that kinetically stable alloys of Pt and Ir with (100) surface orientation can be prepared across the entire composition range. A detailed structural and surface characterization of the deposits was performed both before and after all the electrochemical analyses to assess the degree of alloying, the surface composition and the occurrence of a surface alloy. Finally, the electrocatalytic activity of these films for the oxidation of NH₃ was assessed using cyclic voltammetry.

5.5.3. Experimental

5.5.3.1. Synthesis

Thin films of Pt_xIr_{100-x} were deposited by pulsed laser deposition (PLD) under low pressure conditions (3.10⁻⁵ mbar) in a custom made vacuum chamber. A KrF laser beam was used (248 nm, 17 ns pulse width, 20 Hz) focused at 3 J.cm² on the target support, as previously described.⁴¹

Films were deposited at 600 °C on (100) oriented MgO substrates (10 mm x 10 mm, epi polished, MTI Corporation) previously cleaned by sonication in acetone (15 min) and in isopropanol (15 min) before being dried under an argon stream. A nickel buffer layer was first deposited on MgO to ensure adherence and epitaxial growth of the Pt_xIr_{100-x}.

x thin film.⁴² It was carried out by the ablation of a Ni foil (99.994%, 0.1 mm, Alfa Aesar) for 2000 pulses corresponding to a thickness of approximately 1 nm.

The laser beam was focused on an iridium target partially covered by a platinum foil. The target support was kept in continuous rotational and translational motion to ensure that the laser beam alternate between the Pt and Ir foils. The stoichiometry of the $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ film was controlled by varying the ratio between the geometrical surface area of the platinum (99.99%, 0.1 mm, Alfa Aesar Company) and iridium (99.9%, Kurt J. Lesker Company) foils on the target. The number of laser pulses was fixed at 20 000, which corresponds to a film thickness of ca. 8nm (± 2 nm depending of the composition).

5.5.3.2. Physical characterization

The surface morphology of the films was investigated by scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM 6300F). Their composition was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX, Oxford Link ISIS, ATW2). All measurements were performed at low magnification ($\times 150$). The stoichiometry of the $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films was determined from an average over 5 measurements performed at different locations on each sample. The variation between any of these measurements was less than 3%.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed using a VG Escalab 220i-XL apparatus. The instrument is equipped with a monochromatic Al $K\alpha$ source (1486.6 eV). A pass energy of 100 eV was used for survey spectra, while a pass energy of 20 eV was used for high resolution spectra. The energy scale was calibrated using the position of the C 1s peak at 284.6 eV.

X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out with a Panalytical X'pert pro diffractometer equipped with a Cu $K\alpha_1$ source ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The diffractograms were recorded in the Bragg-Brentano configuration ($\theta - 2\theta$ mode) from 20° to 90° . The step size was 0.02° and the counting time was 0.5s per step. To evaluate the crystalline orientation of the crystallites, pole figures were extracted from ϕ -scans at different incidence angles ($\chi = 5^\circ$ to 85° with 5° steps), where ϕ is the rotation angle about an axis parallel to the normal to the surface and χ is the inclination angle with respect to the normal to the surface. The calibration for $\phi = 0^\circ$ was determined using the MgO (200) contribution at

$\chi=90^\circ$. Finally, the thicknesses of the films were evaluated by X-Ray Reflectivity (XRR) measurements performed by varying the incidence angle from 0.1° to 4° , with a step size of 0.005° and a counting time of 1s per data point.

5.5.3.3. Electrochemistry

The electrochemical properties of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ were assessed in a homemade one compartment cell, which was described previously.⁴⁹ A platinum wire and a Hg/HgO electrode, the latter located in an external compartment and connected to the cell by a Luggin capillary, were used as counter and reference electrodes, respectively. Throughout this paper, all potentials are converted and quoted versus the reversible hydrogen electrode (RHE). Measured pH are respectively 12.5 and 12.8 for 0.1 M NaOH and 0.2 M NaOH + 0.1M NH_3 . All measurements were made using a VSP potentiostat (BioLogic) controlled by the EC-Lab software.

All electrochemical measurements were carried out at room temperature. Sodium hydroxide (NaOH) pellets (99.2%, Fisher Scientific) and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (99.6%, Fisher Scientific) were used to prepare alkaline NH_3 solution aqueous solutions using Millipore water (resistivity > 18 M Ω cm, MilliQ). All solutions were purged with high-purity argon (N50, Air Liquide) during 15 min before taking any measurements. An Ar flow was maintained over the electrolyte during the various experiments.

In all cases, the exposed geometric surface area of the sample was 0.28 cm². The electrochemically active surface area (EASA) was evaluated from cyclic voltammograms recorded in NaOH solution by charge integration under the hydrogen desorption peaks assuming a specific charge of 210 $\mu\text{C cm}^{-2}_{\text{Pt}}$ for the adsorption of a monolayer of atomic hydrogen on Pt⁵⁰ and 137 $\mu\text{C cm}^{-2}_{\text{Ir}}$ for that Ir.⁵¹ The specific charge of bimetallic films was obtained by assuming it varies linearly with their atomic compositions. Unless specified otherwise, the current densities mentioned below referred to the real electrochemically active surface area of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) electrodes.

5.5.4. Results

5.5.4.1. Physico-chemical Characterization of as-deposited (100) $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films

Fig. 1A shows the XRD patterns for pure platinum and pure iridium deposits, as well as the pattern of the MgO (100) substrate. These diffractograms show that most of the signal is related to the MgO (100) substrate. The most intense peak from the substrate is at $2\theta = 42.9^\circ$ ((200) direction) but a series of peaks are also observed at $2\theta = 35.5^\circ$, 38.6° , 41.0° , 82.9° and 89.1° . These peaks are ascribed to spectral lines originating from other wavelengths of the X-ray source. Also, there is a peak at $2\theta = 21.8^\circ$, which is related to a small substrate contribution that could be attributed to the presence of contamination from $\text{Mg}(\text{O}_2)_2$.⁵²

As seen from a comparison between these XRD patterns, the deposition of Pt and Ir gives rise to the appearance of one extra peak at ca. $2\theta = 46.1$ and 47.3° , respectively. Both Pt and Ir crystallize in a face-centered cubic structure, with a lattice parameter of 3,923 Å and 3,839 Å, respectively. Accordingly, these peaks are assigned to the (200) planes of Pt and Ir, respectively. However, the most intense peak of both fcc structures, which are expected at $2\theta = 39.8^\circ$ and 41.0° , respectively, and the other peaks characteristic of an fcc structure are not observed, suggesting the films grow with a preferential (200) orientation. This will be confirmed later on. The same observations were made for all $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films deposited on MgO (100) substrate (data not shown).

In Fig. 1B, the XRD patterns of a few selected $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films are displayed in a restricted 2θ range. This peak is assigned to the (200) planes of the fcc structure of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$. There is a gradual shift of the (200) peak towards lower 2θ values as the Pt content is increased, suggesting that a disordered Pt-Ir mixed solid solution is established. In some cases, oscillations of the X-ray diffraction intensity are seen on either side of the main peak. They are known as Keissig fringes and are due to the interference of the upcoming X-ray beam with the fraction of the X ray photons that are reflected at the various interfaces. This arises due to the finite thickness of the film and the fact that its thickness is relatively uniform.^{53, 54}

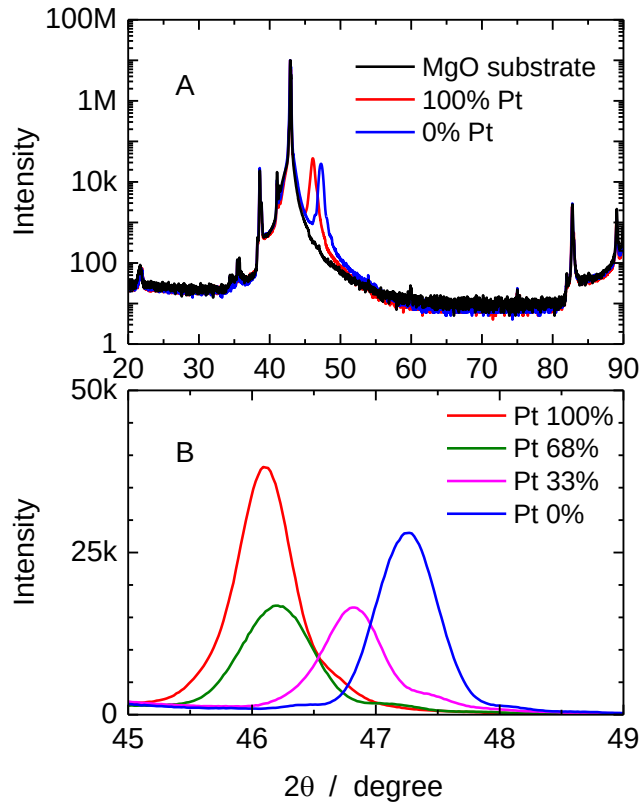


Fig. 1 In (A), X-ray diffraction patterns of MgO substrate and of pure Pt and pure Ir deposited on the same substrate. In (B), the X-ray diffraction patterns in a restricted 2θ range of a few selected $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films deposited on MgO(100) substrate are shown.

In order to establish a correlation between the shift of the (200) peak and the composition of the film, the lattice parameter has been calculated for each composition using Bragg's law with h , k and l equal respectively to 2, 0 and 0 (equation 1).

$$a_{hkl} = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (1)$$

These measurements were performed in a configuration so that the diffracting vector is perpendicular to the surface of the sample. Accordingly, we will refer to the value obtained from these measurements as the out of plane lattice parameter, a_{out} . Fig. 2A shows there is a linear relationship between a_{out} and the Pt content. However, the

regression line drawn through the experimentally measured lattice parameters is shifted upwards by ca. +0.003 nm with respect to the line that connects the most commonly accepted value (JCPDS values) of Pt ($a = 3,923 \text{ \AA}$) and Ir ($a = 3,839 \text{ \AA}$). Even in the case of pure Pt and pure Ir films, the experimentally determined lattice parameter are $3,937 \text{ \AA}$ and $3,843 \text{ \AA}$, respectively, significantly different from the accepted value. This could reflect the existence of a plastic deformation due to residual stress. To confirm this hypothesis, the in-plane lattice parameter was measured using the (200) peak. This was achieved by performing measurements in a configuration where the normal to the substrate surface is perpendicular to the plane defined by the incident and diffracted beams. Again, as can be seen in Fig. 2A, there exists a linear relationship between the in plane lattice parameter, a_{in} , and the Pt content. However, this time, the regression line that passes through the data point is slightly shifted negatively with respect to the line that intersects the accepted value of a_{Pt} and a_{Ir} . This indicates that the film is under compressive stress. Since the in-plane lattice parameters are significantly different from the corresponding out-of-plane values, a mean lattice parameter, a_{mean} , was calculated using the following equation,

$$a_{mean} = \sqrt[3]{\text{unit cell volume}} = \sqrt[3]{(a_{out} * a_{in} * a_{in})} \quad (2)$$

The use of this equation is based on two hypotheses: (i) the volume of the unit cell is preserved during the deformation, and (ii) the in plane lattice parameter is isotropic. The first hypothesis is derived from the fact that, although it is relatively easy to deform a crystal, it requires a large amount of energy to change the volume of the unit cell. Accordingly, the volume of the unit cell is assumed to be constant and a mean lattice parameter can be calculated from equation 2. The second hypothesis derives from the fact that, since the two in-plane directions of the MgO(100) substrate are equivalent, they should have a similar effect on the structure of the deposit.

The variation of a_{mean} with respect to the Pt content is depicted in Fig. 2B. There is a one-to-one correspondence between a_{mean} and the Pt content. However, this time, the regression line that goes through the data points is very close to the line that connects the accepted value of lattice parameter for Pt and Ir. This regression line is not significantly different from the one obtained elsewhere for polycrystalline Pt_xIr_{100-x} thin films deposited on carbon disks using the same deposition technique.⁵⁵ This is a clear

indication that Pt and Ir forms a solid solution when they are prepared by PLD at 600°C. The binary Pt-Ir phase diagram shows that both elements are immiscible below a critical temperature of 1000°C.⁵⁶ Accordingly, in the deposition conditions used in this work, where the temperature of the MgO substrate is 600°C, the formation of a single fcc phase is not expected. Moreover, the mutual solubility limit of Pt and Ir is extremely low at 600°C, not exceeding a few atomic percent. So, at intermediate compositions, one would expect the XRD pattern in the (200) region to exhibit two distinct XRD peaks: one located close to 46.3° (Pt-rich phase) and the other one close to 47.6° (Ir-rich phase), indicating the occurrence of two different fcc compounds. This is obviously not the case here and it must be concluded that PLD enables the formation of an extended solid solution due to the out-of-equilibrium conditions operative during the deposition procedure.⁵⁷ Similar observations have been made previously for other bimetallic alloys prepared by the same technique.⁵⁸⁻⁶⁰

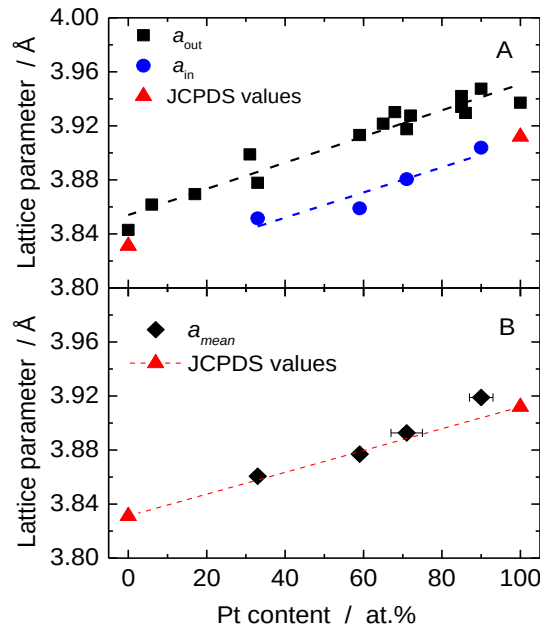


Fig. 2 Variation of the lattice parameter as a function of the Pt content of Pt_xIr_{100-x} thin films epitaxially deposited on MgO(100) substrate. In (A), the variation of the experimentally determined in plane and out of plane lattice parameter are shown. In (B), the variation of the calculated lattice parameter is depicted. In both cases, the most commonly accepted values (red triangles, JCPDS values) of lattice parameter for Pt and Ir are also shown.

The variation of a_{mean} with the Pt content closely follow the results of Raub⁶¹ and do not show any large deviation from linearity as observed elsewhere for $[\text{Pt}]_{\text{Bulk}} > 50$ at.%.⁶² A recent computational work predicted that the lattice parameter in the Pt-Ir system should exhibit a slight convexity as the Pt content is varied owing to the fact that the energy associated with a Pt-Ir bond is slightly higher than the average for a Pt-Pt bond and a Ir-Ir bond.⁶³ This is not observed in Fig. 2, although the effect predicted is quite small and can be missed due to a lack of precision.

As mentioned earlier, the $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films are under compressive stress. This is quite unexpected, since the lattice parameter of MgO is 4.20 Å,⁶⁴ much larger than the lattice parameter of Pt and Ir. Based on these values, one would have expected the $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films to be under tensile stress. However, it must be remembered that a Ni buffering layer is first deposited at the surface of the MgO substrate to facilitate the subsequent epitaxial growth of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$. Since the lattice parameter of Ni ($a = 3.54$ Å) is smaller than that of Pt and Ir, the existence of a compressive stress in the $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films can be rationalized. In contrast, Ni is known to act as a buffer layer for low temperature epitaxy of $\text{Pt}_x\text{Ni}_{100-x}$ alloy,⁴² even if there is a significant difference between the lattice parameters of Ni and MgO. This is most probably due to higher affinity of Ni for O atoms that favors the adhesion between the substrate and the buffer layer.⁶⁵ Experimental work supports this view as Ni epitaxial growth on MgO(100) can occur at temperatures as low as 100°C.⁶⁶ The epitaxial growth of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) thin films would then be facilitated on Ni(100).

The observation of a single diffraction peak instead of the complete series characteristic of the fcc structure of Pt and Ir in Fig. 1 is a clear indication of a strong preferential orientation of the films at the surface of the (100) MgO substrate. To confirm that and to ascertain the epitaxial relation between the substrate and the $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films, three-dimensional XRD measurements were performed. Accordingly, pole figures were recorded along the $\langle 111 \rangle$ crystallographic direction and the results are shown in Fig. 3 for a few representative $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ films (with $x = 0, 33$ and 100). Four distinct peaks can be observed at $\chi = 54.9^\circ$ and $\phi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ$ and 315° . A signal is observed at $\chi = 54.9^\circ$ because this is the angle between the $[111]$ and $[100]$ crystallographic direction in a cubic lattice, in agreement with θ - 2θ scan showing a $[100]$ contribution in the out-of-

plane direction. The four values of ϕ at which the diffraction intensity is high are separated by 90° , which is what is expected in a cubic structure. Similar pole figures were recorded on all $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ alloy thin films (data not shown), indicating the films are growing with a $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}(001)[010]//[010](001)\text{MgO}$ cube on cube epitaxial relationship.

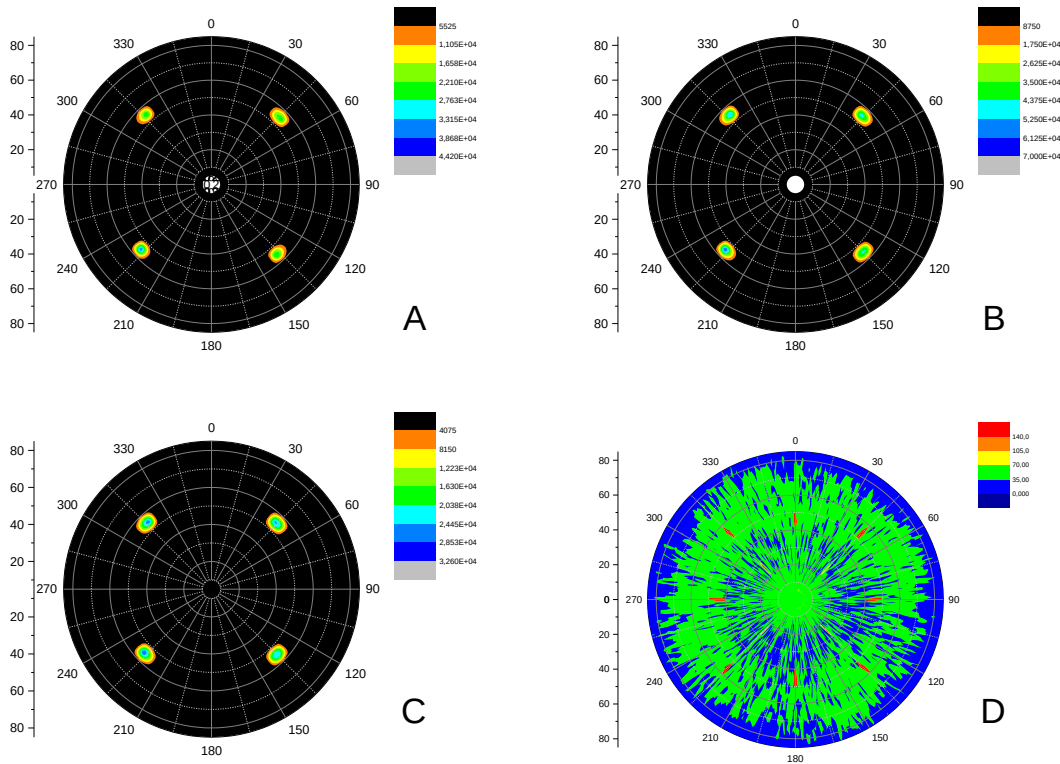


Fig. 3 Pole diagram taken in the (111) crystallographic direction on: a) Pt_{100} , b) $\text{Pt}_{33}\text{Ir}_{67}$, and c) Ir_{100} . For comparison, the corresponding pole diagram of polycrystalline Pt is shown in d).

Scanning electron microscopy (SEM) micrographs of four typical $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin film samples are shown in Fig. S1, with $x = 0, 31, 75$ and 100 . The surface morphologies of all samples are similar and independent of the composition. The surface of the films are relatively flat and very few droplets are observed.

In order to further investigate surface organisation at the nano-scale level, AFM topography were performed for different $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ films ($x = 100, 74, 31$ and 0). Their morphological features are presented in Fig. 4 with a dimension of $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$. On Fig. 4A, the pure platinum film consists of three-dimensional islands having a squarish shape. The typical dimensions of the Pt islands, as determined from the length of their edges, is approximately 30 by 40 nm, and their height is around 1 nm. As we previously discussed elsewhere,⁴¹ the general organisation presenting the edges of squarish islands oriented along two lines orthogonal to each other is an indication of a strong interaction between the substrate and the deposit. It indicates a privileged (100) surface orientation of the deposit as a result of hetero-epitaxial deposition on MgO(100) substrate. With the addition of 26 at% of Ir (Fig. 4B), one can observe the formation of terraces with length of ca 150 nm running parallel and perpendicular to each other's. This is typical of (100) surface orientation.^{41, 67} A further increase of the proportion of iridium (Fig. 4C and 4D) causes the apparition of a few holes in the film.

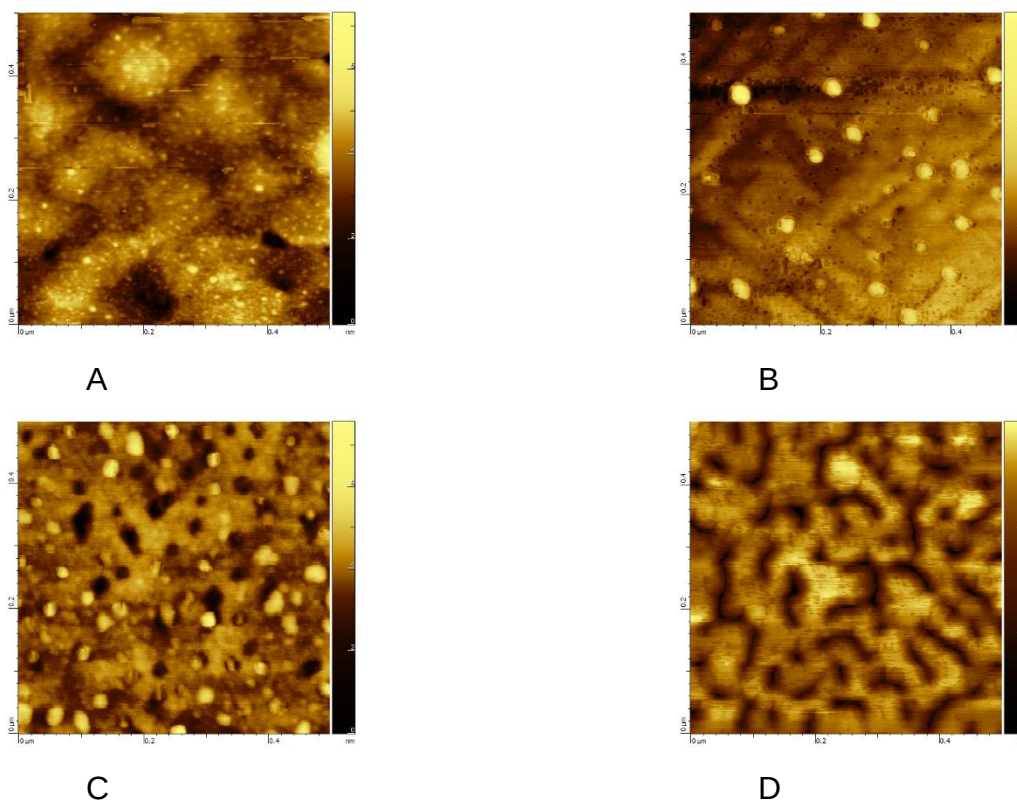


Fig. 4 AFM topography maps of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ films on MgO (100). In, (A) $x = 100$, (B) $x = 74$, (C) $x = 31$, and (D) $x = 0$.

XPS analyses were also performed to study the near surface composition. Fig. 5 depicts the variation of the amount of Pt at the surface (measured by XPS) with respect to the Pt bulk content (obtained by EDX). These results differ from a previous pulsed laser deposition study of our group on polycrystalline $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films that shows a one-to-one correspondence between the surface and the bulk Pt content.⁵¹ However, in the latter work, the substrate was maintained at room temperature, which is not the case here since the substrates were held at 600 °C during deposition. According to calculation performed elsewhere, the surface energy of Pt(100) (2.48 to 2.734 J m⁻²) is lower than Ir(100) (3.722 to 3.81 J m⁻²).^{68, 69} These values are consistent with the experimentally determined surface energy of Pt (2.475-2.489 J m⁻²) and Ir (3.000-3.048 J m⁻²).^{70, 71} Accordingly, the slight Pt surface enrichment observed in the present study might occur due to the higher substrate temperature and to the fact that the surface energy of Pt is lower than Ir.

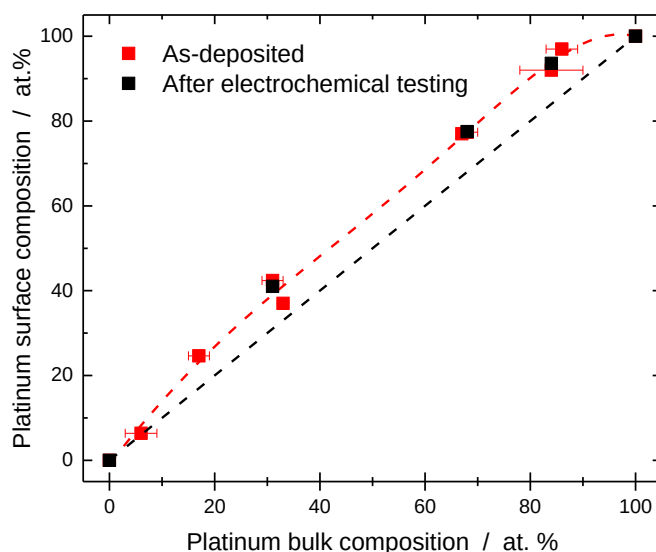


Fig. 5 Variation of the Pt surface composition (as determined by XPS measurements) with respect to the Pt bulk composition (as determined from EDX analyses).

Typical XPS spectra of Pt 4f and Ir 4f core levels are shown in Fig. 6 for $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films with $x = 0, 31$ and 100 . Only a few curves are shown for clarity. In all cases, the curves were shifted so that the C 1s core level peak originating from adventitious carbon contamination falls at 284.6 eV (data not shown). For $x = 100$ (pure Pt), the doublet

located at 71.0 and 74.4 eV is assigned to the $4f_{7/2}$ and $4f_{5/2}$ orbitals of metallic platinum. For $x = 0$ (pure Ir), the doublet at 61.0 and 64.0 eV is assigned the $4f_{7/2}$ and $4f_{5/2}$ orbitals of metallic Ir, in close agreement with previous works.^{51, 72} Both core level peaks are skewed towards higher binding energy but no feature is observed that could be associated with the formation of Pt or Ir oxide.

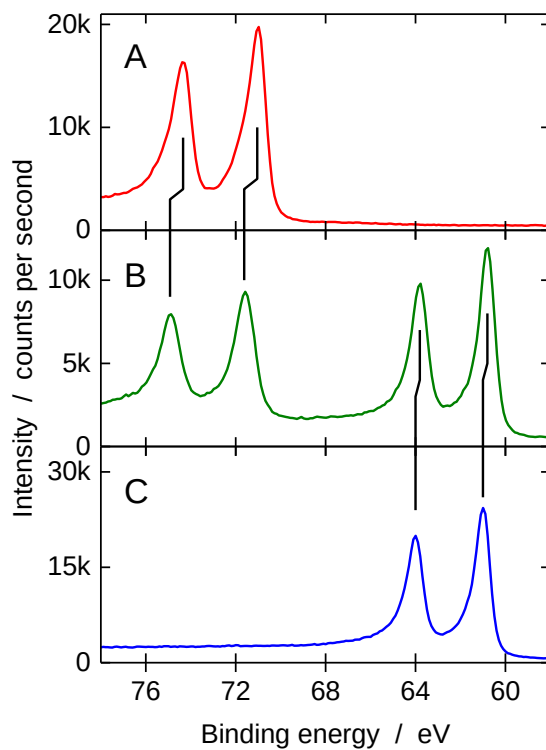


Fig. 6 Pt $4f_{7/2}$ and Ir $4f_{7/2}$ core level XPS spectra of as-deposited Pt_xIr_{100-x} thin films. In (A), $x = 100$, (B) $x = 33$ and (C) $x = 0$.

In the case of $Pt_{31}Ir_{69}$, the Pt peaks occurred at 71.6 and 74.9 eV, whereas the Ir peaks occurred at 60.8 and 63.8 eV. These energies are respectively higher and smaller than the energy of the corresponding peaks in the pure Pt and pure Ir (100) thin films, indicating that the binding energies of both Pt and Ir 4f core levels are shifted compared to pure Pt and pure Ir films. The influence of the Pt_xIr_{100-x} thin films' stoichiometry on the Pt $4f_{7/2}$ and Ir $4f_{7/2}$ binding energy is depicted in Fig. 7. The Pt $4f_{7/2}$ core level peak shifts progressively from 71.20 to 71.90 eV as the Pt content is reduced from 100 to 0. At the same time, the energy of the Ir $4f_{7/2}$ core level peak increases from 60.71 to 61.00 eV.

A similar behavior was observed elsewhere for polycrystalline $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films prepared by pulsed laser deposition on non-oriented carbon substrates⁵¹ and by sputtering on commercial gas diffusion carbon paper over a thin Ti adhesion and protective layer.⁷³ This behavior, where the binding energy of both core level elements decreases with increasing Pt content has also been observed in other systems,⁷⁴ notably PtCo.⁷⁵ Accordingly, the binding energy difference between the Pt and the Ir $4f_{7/2}$ core level peaks, is almost invariant with respect to the bulk Pt content. Again, this behavior is similar to the one observed for PtCo⁷⁴ and some other alloys of noble metals like PdNi and PdCu.⁷⁶ According to Weinert and Watson⁷⁷ and to more recent self-consistent tight-binding calculations,⁷⁸ *this reflects a change in the center of gravity of the occupied states, where the d-band level of both Ir and Pt shifts to higher energy as the Pt bulk content decreases*. The XPS data shows univocally that the variation of bulk Pt content leads to a modification of the electronic structure of the film, which is consistent with the formation of a surface alloy.

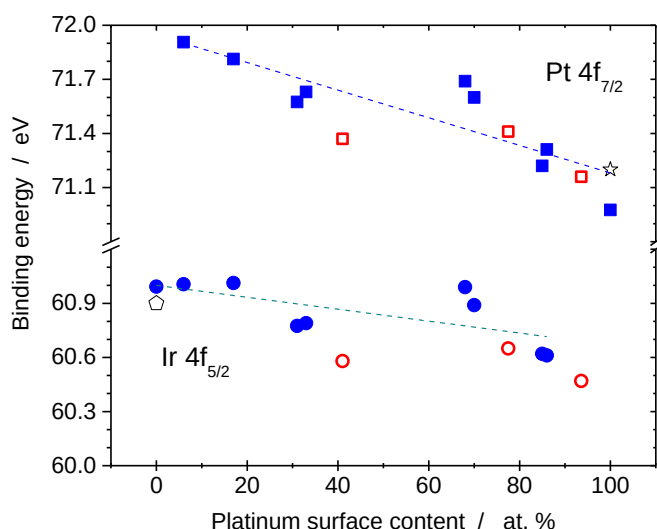


Fig. 7 Binding energy of the Pt $4f_{7/2}$ (filled and open squares) and Ir $4f_{7/2}$ (filled and open circles) core level peaks of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films as a function of the Pt surface content. The filled symbols are for as-deposited films, while the open symbols are for films measured after electrochemical testing. The literature values of pure metallic Pt (open star) and pure metallic Ir (open pentagon) are also indicated.

It should be mentioned that the characteristic peaks of Ni were never observed in the XPS survey spectra of the various $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films (data not shown). This suggests there is no nickel migration or segregation onto the surface. This result is of importance, as the electrochemical response of the (100) $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films would be altered by the presence of nickel.

5.5.4.2. Physico-Chemical Characterization of (100) $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films after electrochemical characterization

XPS measurements were realized on some selected $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) samples after all the electrochemical analyses whose results are going to be presented and discussed in the next section. The samples were kept in air prior to their analysis. As seen in Fig. 5, there is no change in the composition of the sample following all the electrochemical analyses. This indicates that the surface composition of the samples is not altered by the electrochemical processes (cyclic voltammetry in NaOH and in presence of NH_3) that are going to be described in the following section. Likewise, after all electrochemical testings, no change is observed in the binding energy of the Pt $4f_{7/2}$ and Ir $4f_{7/2}$ core level peaks (see Fig. 7). Following the argumentation that was developed previously, this indicates that an alloy is still present at the surface of the $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) thin films after cyclic voltammetry in NaOH and in presence of NH_3 .

5.5.4.3. Electrochemical features of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ surfaces

The electrochemical behavior of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) thin films in 1M NaOH is presented in Fig. 8. The voltammetric features of the Pt(100) film closely compared with those typical of Pt(711) crystal, having 4-atom (100) terraces separated by (111) steps.⁷⁹ Peaks at 0.28 V and 0.38 V are attributed to hydrogen desorption reactions from steps and shorter (100) terraces, while the peak at 0.56 V can be ascribed to OH adsorption. The smaller hump at 0.64 V is another typical feature of Pt(711). In previous works,^{41, 42} pure epitaxially grown Pt(100) surfaces were extensively studied in 0.5 M H_2SO_4 and were shown to display the voltammetric profiles characteristic of Pt(100) single crystal electrodes cooled in air,⁸⁰ which is consistent with the assignment made above. In alkaline solutions, the

hydrogen sorption features are barely affected by repeated cyclic voltammetry in the oxide formation/removal potential region (see Fig. S2 in supporting info).

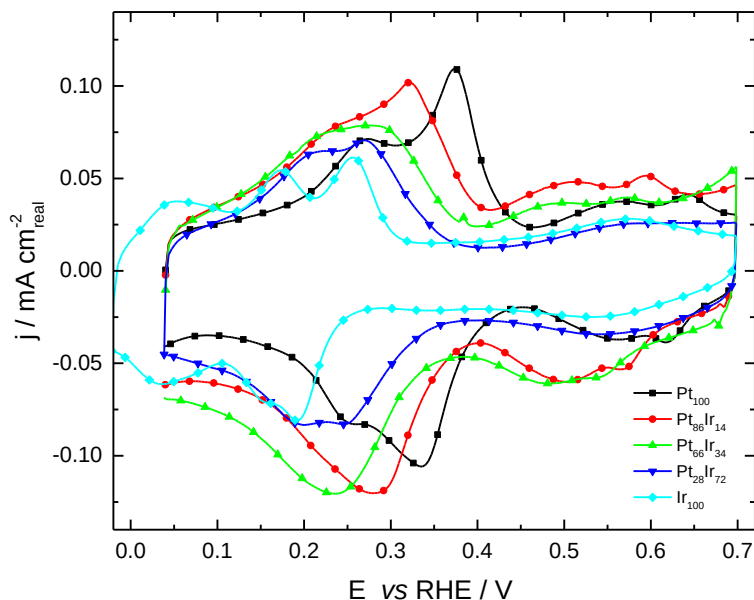


Fig. 8 Cyclic voltammograms (100 mV s^{-1}) of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) surfaces in 1 M NaOH.

For Ir(100) surface, three distinct hydrogen desorption peaks are observed at 0.06 V, 0.19 V and 0.26 V in the anodic sweep. To the best of our knowledge, voltammetric profiles of Ir(100) single crystals in 1 M NaOH have never been published. On the other hand, voltammetric studies of the same surface in various media have been reported.⁸¹⁻⁸⁴ In particular, Pajkossy et al. described the voltammetric features of Ir(100) in 1 mM NaOH + 0.1 M KClO₄ solutions, showing that H adsorption/desorption gives rise to sharp and intense peaks located at ca. 0.3 V dominating the voltammetric profile, along with smaller peaks at lower potential; OH adsorption, partially merging with H_{UPD}, is associated with a broad feature between 0.45 and 0.85 V. Therefore, we can tentatively ascribe the peaks at ca. 0.06 V and 0.19 V to hydrogen desorption from steps/defects, while the peak at 0.26 V is assigned to hydrogen desorption from Ir(100) surface domains. In addition, it must be noted that the potential window-opening series of CVs shown in Fig. S2 indicates that the current density at 0.06 V and 0.18 V increases (step sites), and the current density at 0.26 V decreases (terrace sites), when the electrode potential is brought

in the oxide formation/reduction region. These changes are consistent with the occurrence of oxide-induced surface disordering, which is well known to disrupt long terraces by insertion of surface defects, such as steps. The large anodic contribution centered at ca. 0.56 V is attributed to the oxidation of Ir atoms to $\text{Ir}(\text{OH})_3$.

In Fig. 8, CV profiles for $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) alloy thin films illustrate the influence of Ir surface atoms onto the hydrogen desorption reactions. Again, the series of potential window opening CVs shown in Fig. S2 do not indicate that any drastic change in the H adsorption/desorption region of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) thin films when the upper potential limit is gradually increased, indicating that these films possess a good structural stability upon potential cycling in the region where hydroxyl ions and oxygen adsorption/desorption is taking place.

It is clear that the CVs of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) alloys with $x \neq 0$ and 100 are not a linear combination of the CVs of pure Pt(100) and pure Ir(100). This is an indication that Pt and Ir atoms are atomically mixed at the surface of the samples. This is consistent with the previous XPS data presented in a previous section, showing that (i) Ir atoms are present at the surface of the sample, and (ii) a Pt-Ir alloy is formed at the surface of the sample. Indeed, upon insertion of Ir atoms, the H desorption peaks gradually shifted towards lower potential values. This is most noticeable for the H desorption peak from the (100) surface domains that shifts gradually from 0.37 V to 0.25 V as the Ir content is increased from 0 to 100. This negative potential shift for H adsorption on (100) terraces with increasing Ir content is expected based on the lower hydrogen adsorption energies of H atoms at Ir (-0.21 eV) compared to Pt (-0.33 eV).⁴⁷ It could be argued that stronger H adsorption energy at Pt atoms may lead to Pt surface enrichment but XPS analyses (Fig. 7) do not show any significant change in the Pt surface content following all the electrochemical testing compared to as-deposited samples.

Finally, the presence of Ir atoms at the surface of the sample is evidenced by the onset potential for the oxygen evolution reaction in NaOH solution, which progressively shifted towards lower potential values with increasing Ir content (see Fig. S3), in close agreement with the well-known electrocatalytic activity of Ir for the oxygen evolution reaction.⁸⁵

5.5.4.4. Electrochemical activity of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) thin films towards NH_3 oxidation

For clarity, the CVs for bare Pt(100) and bare Ir(100) thin films in presence of NH_3 are compared with those recorded in the supporting electrolyte alone (Fig. 9). In presence of NH_3 , a significant current peak is observed. For Pt (100), the onset potential for the electro-oxidation of NH_3 (defined as the potential value at which 3% of the signal due to the electro-oxidation of NH_3 is reached) is ca. 0.53 V, whereas it is 0.42V for Ir(100). Also, the maximum current density of these two samples differ by an order of magnitude, reaching 0.80 mA cm^{-2} for Pt(100) and 0.07 mA cm^{-2} for Ir(100).

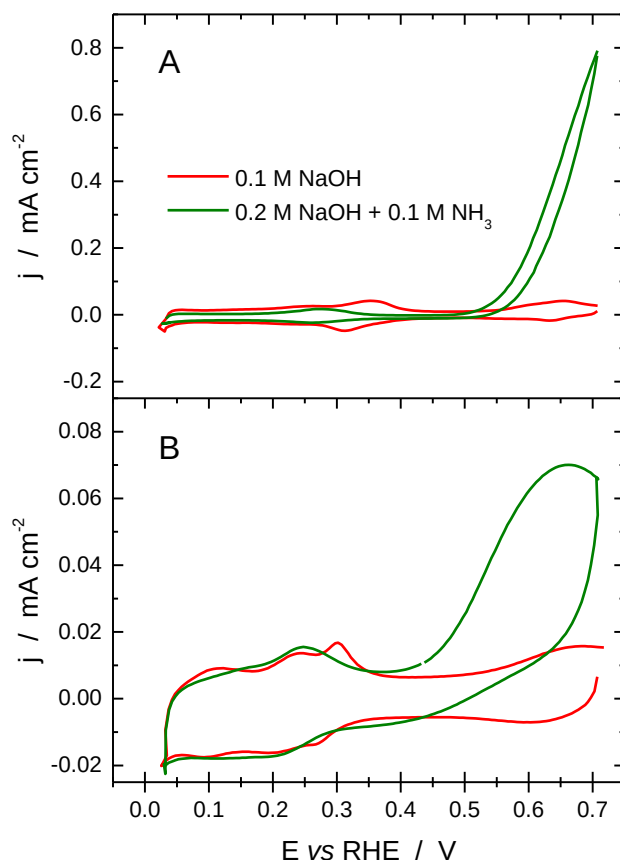


Fig.9 Cyclic voltammograms (20 mV s^{-1}) in 0.1M NaOH (red curve) and 0.2M NaOH + 0.1M NH_3 for (A) bare Pt(100) and (B) bare Ir(100) samples.

Another difference can be observed in the H_{udp} region. The series of two peaks in presence of the NaOH electrolyte alone observed in the positive scan at 0.28 and 0.38V for Pt (100) and 0.24 and 0.30V for Ir (100) that are attributed to hydrogen desorption are no longer visible in presence of ammonia. This is a sign of poisoned surface that blocks this reaction. To replace, only one peak is visible at 0.28V and 0.25V for platinum and iridium respectively. Recently, Finkelstein *et al*²⁴ demonstrated that this peak is due to NH_2, ads .

CVs for different $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}(100)$ thin films in presence of NH_3 are shown in Fig. S4. The upper potential limit was restricted to 0.71 V to avoid the accumulation of poisoning species.⁸⁶⁻⁸⁹ This procedure leads to a good stability of the recorded voltammetric profiles ($\pm 5\%$ difference following 15 consecutive potential cycles). The onset potential and the current density at 0.71 V of the $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}(100)$ thin films are shown in Fig. 10. The onset potential is almost constant at 0.53 V for $x > 60$ at.%. It then drops to 0.43 V for $x < 30$ at.%. In contrast, the current density at 0.71 V markedly increases as the Pt content decreases from 100 to 75 at.%. Upon further decrease of the Pt content, the current density falls off almost linearly with the Pt content. The maximum current density is close to 1.0 mA cm^{-2} , which represents a 22% increase compared to Pt(100). For comparison, the data for a few selected polycrystalline $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films are also shown. There is a factor of 6 difference between both sets of data, emphasizing that epitaxial growth of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ alloy on (100) MgO was indeed achieved. The improvement of the ammonia current density by a factor of 6 is in close agreement with previous results obtain by comparing the activity of preferentially (100) oriented and polycrystalline Pt prepared by electrodeposition,⁹⁰ and the activity of Pt cubic and spherical nanoparticles.^{91, 92}

5.5.5. Discussion

It was shown previously that the addition of ca. 30% Ir to Pt causes a 22% increase of the current density for the electrooxidation of NH_3 at 0.71 V. As seen in Fig. 10, this increase in the current density occurs even if the onset potential for the electrooxidation of NH_3 is not modified compared to pure Pt. There could be several reasons for this effect of Ir and we are going to review them.

It was shown recently that there is an optimal temperature (325 °C) for the growth of pure Pt(100) film on (001)-oriented MgO substrate. At this temperature, the width of the long (100) terraces is maximal (9 atoms wide).⁴¹ This occurs because the formation of large (100) terraces depends on a delicate balance between the diffusion and incorporation of Pt atoms in epitaxially growing layer and the growth of 3D islands and particles that must be favored as the substrate temperature is increased. Also, it is well known since the seminal work of Feliu's group that the electrooxidation of NH_3 occurs mostly on Pt (100) crystal facet and that both the peak potential and peak current density depends critically on the width of the (100) terraces.^{20, 22} Accordingly, it comes as no surprise that Pt(100) film epitaxially grown at 325 °C exhibits the highest activity for the electrooxidation of NH_3 as these films have the larger (100) terraces. So, the increase in the current density observed in Fig. 10A could be related to a modification of the crystal growth habit brought upon the film by the addition of Ir that could favor the growth of larger (100) terraces.

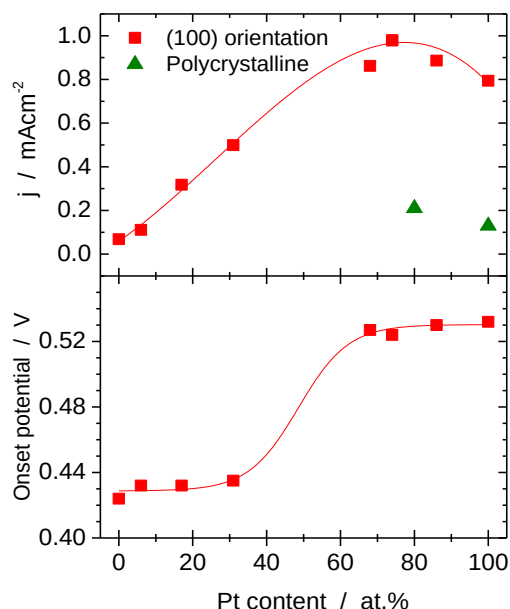


Fig. 10 In (A), variation of the current density recorded at 0.71 V, and (B) of the onset potential for the electro-oxidation of NH_3 with respect to the Pt content. Red squares represent the $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) oriented deposited and green triangles represent the polycrystalline (non-oriented) deposits. All data points were extracted from Fig. 9 and Fig. S4.

It is indeed well known that the crystalline quality, orientation, and epitaxial relationship of a thin film to its substrate depends critically on several factors like substrate temperature, deposition rate, nature of the deposited element and deposition method. Also, it is known from a previous study that the introduction of a Ni buffer layer between the MgO (100) substrate and the Pt layer helps considerably in reducing the substrate temperature needed to achieve $\text{Pt}(001)[010]//[010](001)\text{MgO}$ cube-on-cube epitaxial relation. Since nickel has a higher oxygen affinity than platinum, the introduction of a Ni layer between the MgO substrate and the Pt layer must reduce the interfacial energy between the substrate and the film, thus favoring epitaxial growth.⁴² The same reasoning could hold in the case of Ir. Indeed, the oxygen affinity of Ir is much larger than Pt, as measured by $\Delta G^0_{\text{formation}}$ of the metal-oxygen bond, and it is hypothesized that the presence of Ir would help reducing the interfacial energy between the MgO substrate and the growing layer, thus favoring the formation of larger (100) terraces. That this is indeed

the case is suggested by the AFM images of Fig. 4A and 4B. As noted elsewhere,⁹³ long-range order effect on the electrooxidation of NH_3 is particularly sensitive at small (100) terrace width. Accordingly, the fact that the current density for the electrooxidation of NH_3 exhibits a maximum at $\text{Pt}_{70}\text{Ir}_{30}$ could result from the beneficial effect of Ir on the crystal growth habit and the formation of larger (100) terraces at that composition. A further increase of the Ir content would result in film having too few near neighbour Pt atoms to oxidize NH_3 at a high enough rate.

The presence of Ir in the films could also have another effect. It is known that the adsorption strength of reaction intermediates can be weakened by lowering the electronic d-band center. In the case of Pt, the electronic d-band center can be manipulated by introducing alloying element or by reducing the interatomic distance. It is clear from the previous results (Fig. 1 and Fig. 2) that we succeeded in alloying Pt with Ir, both in the bulk and at the surface of the sample, and that the interatomic distance of the resulting material is decreased compared to pure Pt. Accordingly, a modification of the electronic d-band center, compared to pure Pt, is expected and this is what was observed previously through XPS measurements that show a change in the center of gravity of the occupied d-band. However, this modification does not seem to have any major effect on the onset potential for the electrooxidation of NH_3 . As seen in Figure 10B, for $[\text{Ir}] \leq 68 \text{ at.}\%$, the onset potential for the electrooxidation of NH_3 is almost constant and similar to that of pure Pt. This is suggesting that even if adsorbed hydroxyl groups, OH_{ads} , are presumably easier to form (less positive potential) than on pure Pt, they do not help in the oxidation of NH_3 . To support this assertion, we recorded the electrooxidation of CO on the same alloy. As seen in Fig. S5, the CO oxidation peak of $\text{Pt}_{76}\text{Ir}_{24}$ has a strong Pt-like character and the oxidation of CO is not facilitated by the presence of 25 at.% of Ir. In comparison, both $\text{Pt}_{25}\text{Ir}_{75}$ and $\text{Pt}_{41}\text{Ir}_{59}$ display a strong Ir-like character and the oxidation of CO is anticipated compared to Pt, while the peak broadens significantly. These observations are consistent with the previous one but the reason for this is unknown at the moment. This is currently under investigation.

Given the fact that more facile OH_{ads} formation does not seem to be responsible for the increase NH_3 electrooxidation current, we suggest that the observed decrease of the lattice parameter of $\text{Pt}_{74}\text{Ir}_{26}$ compared to Pt could bring some drastic change in the

transition state of the rate limiting step of the NH_3 electrooxidation process. It was first thought that two $^*\text{NH}_2$ may might dimerized to form a surface-adsorbed hydrazine (N_2H_4), where $^*\text{NH}_2$ indicates surface adsorbed NH_2 .⁹⁴ DFT calculations have shown that this reaction has a very high barrier⁹⁵ but a reduction of the lattice parameter could decrease the energy of the transition state, thereby increasing the reaction rate. More recently, this view has been challenged and weakly adsorbed $^*\text{N}_2$ could form as a result of the reaction of two $^*\text{N}$.^{90, 96} DFT calculations show that the transition state corresponding to the recombination of 2 $^*\text{N}$ always has the lowest energy over a double-bridge ensemble site.⁹⁰ Again, a decrease of the lattice parameter would cause a variation of the transition state energy. According to the previous results, the lattice parameter of Pt is 3.912 Å, while the in-plane lattice parameter at the optimal PtIr composition is 3.884 Å. For the (100) surface orientation, these lattice parameter values correspond to Pt-Pt bond distance of 2.766 and 2.746 Å, respectively, corresponding to a 0.7% contraction of the in-plane lattice parameter compared to Pt. It is hypothesized that, on well (100) oriented surface, the in-plane lattice parameter of $\text{Pt}_{74}\text{Ir}_{26}$ alloy corresponds to an optimal value that minimizes the energy of the transition state for the recombination of 2 $^*\text{N}$ to form $^*\text{N}_2$. This hypothesis need to be confirmed by DFT calculations but our results suggest that it is possible to further increase the current density for the electrooxidation of NH_3 by varying the lattice parameter of Pt through alloying with elements that have a smaller radius.

5.5.6. Conclusion

It was shown that the current density for the electrooxidation of NH_3 can be significantly increased by alloying Pt with Ir. This was achieved by pulsed laser deposition and we showed that both bulk and surface alloys are formed despite a large miscibility gap exists between these elements. These alloys are kinetically stable even after electrochemical characterization. Moreover, we succeeded in forming highly oriented (100) Pt-Ir alloy surface through epitaxial growth on $\text{MgO}(100)$ substrate. This is critical since it is known that electrocatalysis of NH_3 occurs almost exclusively at large Pt(100) terraces.

Alloying of Pt with 25 at% of Ir atoms causes a 0.7% decrease of the in-plane lattice parameter of the (100) surface structure. It is hypothesized that this contraction minimizes the energy of the transition state for the recombination of 2 $\ast\text{N}$ to form $\ast\text{N}_2$. Other alloying element like Rh and Ru are also causing a reduction of the lattice once dissolved in face-centered cubic Pt and it is going to be interesting to investigate if they have the same beneficial effect on the electrocatalysis of NH_3 as Ir. In that respect, the use of strained Pt layers might also be interesting since they provide a mean to vary the lattice parameter of Pt without addition of foreign elements, thereby allowing to distinguish between strain and electronic effect. This is currently under investigation.

5.5.7. Supporting Information.

SEM images of a few selected surfaces, potential window opening cyclic voltammograms in 1M NaOH, Linear sweep voltammetry in 1M NaOH, Cyclic Voltammograms in 0.2M NaOH + 0.1M NH_3 , CO stripping.

5.5.8. Acknowledgements

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canada Research Chair program.

5.5.9. References

- 1 López de Mishima, B. A.; Lescano, D.; Molina Holgado, T.; Mishima, H. T. *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 395-404.
- 2 Marinčić, L.; Leitz, F. B. *J. Appl. Electrochem.* **1978**, 8, 333-345.
- 3 Bonnin, E. P.; Biddinger, E. J.; Botte, G.G. *J. Power Sources* **2008**, 182, 284-290.
- 4 Kordesch, K.; Gsellmann, J.; Cifrain, M.; Voss, S.; Hacker, V.; Aronson, R.R.; Fabjan, C.; Hejze, T.; Daniel-Ivad, J. *J. Power Sources* **1999**, 80, 190-197.
- 5 Hejze, T.; Besenhard, J. O.; Kordesch, K.; Cifrain, M.; Aronsson, P. R. *J. Power Sources* **2008**, 176, 490-493.
- 6 Wojcik, A.; Middleton, H.; Damopoulos, I.; Van Herle, J. *J. Power Sources* **2003**, 118, 342-348.
- 7 Zhou, L.; Cheng, Y. F. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 5897-5904.
- 8 Vitse, F.; Cooper, M.; Botte, G. G. *J. Power Sources* **2005**, 142, 18-26.
- 9 Boggs, B. K.; Botte, G. G. *J. Power Sources* **2009**, 192, 573-581.
- 10 Alagharu, V.; Palanki, S.; West, K. N. *J. Power Sources* **2010**, 195, 829-833.
- 11 Bunce, N. J.; Bejan, D. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 8085-8093.
- 12 Endo, K.; Katayama, Y.; Miura, T. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 2181-2185.
- 13 Oswin, H. G.; Salomon, M.; *Can. J. Chem.* **1963**, 41, 1686-1694.
- 14 Gerischer, H.; Mauerer, A.; *J. Electroanal. Chem. Interfac.* **1970**, 25, 421-433.
- 15 Wasmus, S.; Vasini, E.J.; Krausa, M.; Mishima, H.T.; Vielstich, W. *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 23-31.
- 16 Gootzen, J. F. E.; Wonders, A. H.; Visscher, W.; van Santen, R. A.; van Veen, J. A. R. *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 1851-1861.

- 17 Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Feliu, J. M.; Baltruschat, H.; Aldaz, A. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 588, 331-338.
- 18 de Vooy, A. C. A.; Mrozek, M. F.; Koper, M. T. M.; van Santen, R. A.; van Veen, J. A. R.; Weaver, M. J. *Electrochem. Commun.* **2001**, 3, 293-298.
- 19 Rosca, V.; Koper, M. T. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2513-2524.
- 20 Vidal-Iglesias, F. J.; García-Arárez, N.; Montiel, V.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 22-26.
- 21 Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Rodríguez, P.; Herrero, E.; Montiel, V.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 1080-1084.
- 22 Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12914-12919.
- 23 Zhong, C.; Hu, W. B.; Cheng, Y. F. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 3216-3238.
- 24 Finkelstein, D. A.; Bertin, E.; Garbarino, S.; Guay, D. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 9860-9878.
- 25 de Vooy, A. C. A.; Koper, M. T. M.; van Santen, R. A.; van Veen, J. A. R. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 506, 127-137.
- 26 Calle-Vallejo, F.; Martínez, J. I.; García-Lastra, J. M.; Rossmeisl, J.; Koper, M. T. M. *Physical Review Letters* **2012**, 108, 116103.
- 27 Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. *J. Power Sources* **2007**, 171, 448-456.
- 28 Boggs, B. K.; Botte, G. G. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 5287-5293.
- 29 Le Vot, S.; Roué, L.; Bélanger, D. *J. Power Sources* **2013**, 223, 221-231.
- 30 Endo, K.; Katayama, Y.; Miura, T. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 1635-1638.
- 31 Endo, K.; Nakamura, K.; Katayama, Y.; Miura, T. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 2503-2509.
- 32 Lomocso, T. L.; Baranova, E. A. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 8551-8558.

- 33 Moran, E.; Cattaneo, C.; Mishima, H.; López de Mishima, B. A.; Silvetti, S. P.; Rodriguez, J. L.; Pastor, E. *J. Solid State Elect.* **2008**, 12, 583-589.
- 34 Vidal-Iglesias, F. J.; García-Aráez, N.; Montiel, V.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 22–26.
- 35 Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullûn, J.; Montiel, V.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12914–12919.
- 36 Li, H.; Calle-Vallejo, F.; Kolb, M. J.; Kwon, Y.; Li, Y.; Koper, M. T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14329–14338.
- 37 Li, H.; Li, Y.; Koper, M. T. M.; Calle-Vallejo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15694-15701.
- 38 Rosca, V.; Koper, M. T. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2513-2524.
- 39 Skachlov, D.; Rao, C. V.; Ishikawa, Y. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 25451-25466.
- 40 Watson, D. J.; Attard, G. A. *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 3157–3161.
- 41 Wakisaka, M.; Hyuga, Y.; Abe, K.; Uchida, H.; Watanabe, M. *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 317–320.
- 42 Stamenkovic, V. R.; Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G.; Ross, P. N.; Lucas, C. A.; Marković, N. M. *Science* **2007**, 315, 493–497.
- 43 Bharadwaj, S. R.; Tripathi, S. N.; Chandrasekharaiah, M. S. *J. Phase Equilib.* **1995**, 16, 460-464.
- 44 Sacré, N.; Hufnagel, G.; Galipaud, J.; Bertin, E.; Duca, M.; Ali El Sayed, H.; Roué, L.; Ruediger, A.; Garbarino, S.; Guay, D. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 12188–12198.
- 45 Galipaud, J.; Roy, C.; Martin, M. H.; Garbarino, S.; Roué, L.; Guay, D. *ChemElectrochem.* **2015**, 2, 1187-1198.
- 46 Irissou, E.; Laplante, F.; Garbarino, S.; Chaker, M.; Guay, D. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 2192-2199.

- 47 Imbeault, R.; Reyter, D.; Garbarino, S.; Roué, L.; Guay, D. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 5262-5269.
- 48 Imbeault, R.; Finkelstein, D.; Reyter, D.; Garbarino, S.; Roué, L.; Guay, D. *Electrochim. Acta* **2014**, 142, 289–298.
- 49 Martin, M. H.; Galipaud, J.; Tranchot, A.; Roué, L.; Guay, D. *Electrochim. Acta* **2013**, 90, 615-622.
- 50 Alexeyeva, N.; Tammeveski, K.; Lopez-Cudero, A.; Solla-Gullón, J.; Feliu, J.M. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 794-803.
- 51 El Sawy, E. N.; Molero, H. M.; Birss, V.I. *Electrochim. Acta* **2014**, 117, 202-210.
- 52 Bakulina, V. M., Tokareva, S. A.; Latysheva, E. I.; Vol'nov, I.I. *J. Struct. Chem.* **1970**, 11, 150-151.
- 53 Nakamura, O.; Fullerton, E. E; Guimpel, J.; Sculler, I. K. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 60, 120-122.
- 54 Norton, D. P.; Chakoumakos, B. C.; Lowndes, D. H.; Budai, J. D. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, 96-98, 672-678.
- 55 Imbeault, R.; Finkelstein, D.; Reyter, D.; Garbarino, S.; Roué, L.; Guay, D. *Electrochim Acta* **2014**, 142, 289–298.
- 56 ASM Handbook: Volume 3: Alloy Phase Diagrams, 10th Edition.
- 57 Lowndes, D. H.; Geohegan, D. B.; Puretzky, A. A.; Norton, D. P.; Rouleau, C. M. *Science* **1996**, 273, 898-903.
- 58 Irissou, E.; Laplante, F.; Garbarino, S.; Chaker, M.; Guay, D. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 2192-2199.
- 59 Imbeault, R.; Pereira, A.; Garbarino, S.; Guay, D. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, B1051-B1058.
- 60 Imbeault, R.; Reyter, D.; Garbarino, S.; Roué, L.; Guay, D. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 5262-5269.

- 61 Raub, E. J. *Less-Common Met.* **1959**, 1, 3-18.
- 62 Tripathi, S. N.; Chandrasekharaiah, M. S. *J. Less-Common Met.* **1983**, 91, 251-260.
- 63 Le Page, Y.; Bock, C.; Rodgers, J. R. *J. Alloys Compound* **2006**, 422, 164-172.
- 64 Hanawalt, J. D.; Rinn, H. W.; Frevel, L. K. *Ind. Eng. Chem. Anal.* **1938**, 10, 457-512
- 65 Olander, J.; Lazzari, R.; Jupille, J.; Mangili, B.; Goniakowski, J.; Renaud, G. *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 075409.
- 66 Svedberg, E. B.; Sandström, P.; Sundgren, J. E.; Greene, J. E.; Madsen, L. *D. Surf. Sci.* **1999**, 429, 206–216.
- 67 Tolstova, Y.; Omelchenko, S. T.; Shing, A. M.; Atwater, H. A. *Sci Rep.* **2016**, 6, 1-6.
- 68 Skriver, H. L.; Rosengaard, N. M. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 7757-7768.
- 69 Vitos, L.; Ruban, A.V.; Skriver, H. L. *J. Kollar Surface Science* **1998**, 411, 186–202.
- 70 Tyson, W. R.; Miller, W. A. *Surf. Sci.* **1977**, 62, 267-276.
- 71 de Boer, F. R.; Boom, R.; Mattens, W. C. M.; Miedema, A. R.; Niessen, A. K. *Cohesion in Metals*, North-Holland, Amsterdam, **1988**.
- 72 Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy.* **1979**
- 73 Radev, I.; Topalov, G.; Lefterova, E.; Ganske, G.; Schnakenberg, U.; Tsotridis, G.; Slavcheva, E. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 7730-7735.
- 74 Olovsson, W.; Göransson, C.; Pourovskii, L. V.; Johansson, B.; Abrikosov, I. A. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 064203.
- 75 Lee, Y. S.; Lim, K. Y.; Chung, Y. D.; Whang, C. N.; Jeon, Y. *Surf. Interface Anal.* **2000**, 30, 475-478.

- 76 Olovsson, W.; Göransson, C.; Pourovskii, L. V.; Johansson, B.; Abrikosov, I. A. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 064203.
- 77 Weinert, M.; Watson, R. E. *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 17168-17180.
- 78 Goyhenex, C.; Tréglia, G. *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 075101.
- 79 Arán-Ais, R. M.; Figueiredo, M. C.; Vidal-Iglesias, F. J.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M. *Electrochim. Acta* **2011**, 58, 184 – 192.
- 80 Clavilier, J.; Feliu, J. M.; Fernandez-Vega, A.; Aldaz, A., *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 269, 175-189.
- 81 Mozota, J.; Conway, B. E. *Electrochim. Acta* **1983**, 28, 1-8.
- 82 Gómez, R.; Weaver, M. J. *Langmuir* **2002**, 18, 4426–4432.
- 83 Pajkossy, T.; Kibler, L. A.; Kolb, D. M. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 600, 113–118.
- 84 Furuya, N.; Koide, S. *Surf. Sci.* **1990**, 226, 221–225.
- 85 Gorlin, Y.; Jaramillo, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13612-13614.
- 86 Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullon, J.; Feliu, J. M.; Baltruschat, H.; Aldaz, A. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 588, 331-338.
- 87 de Vooy, A. C. A.; Koper, M. T. M.; van Santen, R. A.; van Veen, J. A. R. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 506, 127-137.
- 88 Lomocso, T. L.; Baranova, E. A. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 8551-8558.
- 89 Imbeault, R.; Finkelstein, D.; Reyter, D.; Roué, L.; Guay, D. *Electrochim. Acta* **2014**, 142, 289-298.
- 90 Bertin, E.; Garbarino, S.; Guay, D.; Solla-Gullón, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Feliu, J. M. *J. Power Sources*, **2013**, 225, 323–329.
- 91 Solla-Gullon, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Rodriguez, P.; Herrero, E.; Feliu, J. M. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 13573-13575.
- 92 Zhong, C.; Liu, J.; Ni, Z.; Deng, Y.; Chen, B.; Hu, W. *Sci China Mater* **2014**, 57, 13-25

- 93 Martinez-Rodriguez, R. A.; Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullon, J.; Cabrera, C. R.; Feliu, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1280-1283.
- 94 Rosca, V.; Koper, M. T. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2513-2524.
- 95 Li, H.; Li, Y.; Koper, M. T. M.; Calle-Vallejo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15694-15701.
- 96 Skachlov, D.; Rao, C. V.; Ishikawa, Y.; *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 25451-25466.

5.5.10. Supplementary information

Tuning Pt-Ir interactions for NH₃ electrocatalysis

SUPPLEMENTARY INFORMATION

Nicolas Sacré,¹ Matteo Duca,¹ Sébastien Garbarino,¹ Régis Imbeault,¹ Andrew Wang,¹
Jules Galipaud,¹ Gregor Hufnagel,² Andreas Ruediger,¹ Lionel Roué¹
and Daniel Guay^{1*}

1 Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie, Matériaux, et
Télécommunications, Varennes, Québec, Canada J3X 1S2

2 Munich University of Applied Sciences, Department of Applied Sciences and
Mechatronics, Laboratory of Microsystems Technology, Lothstraße 34, 80335 München

Keywords: Oriented thin films, bimetallic catalyst, Pulsed Laser Deposition, Platinum,
Iridium, Ammonia oxidation, electrocatalysis

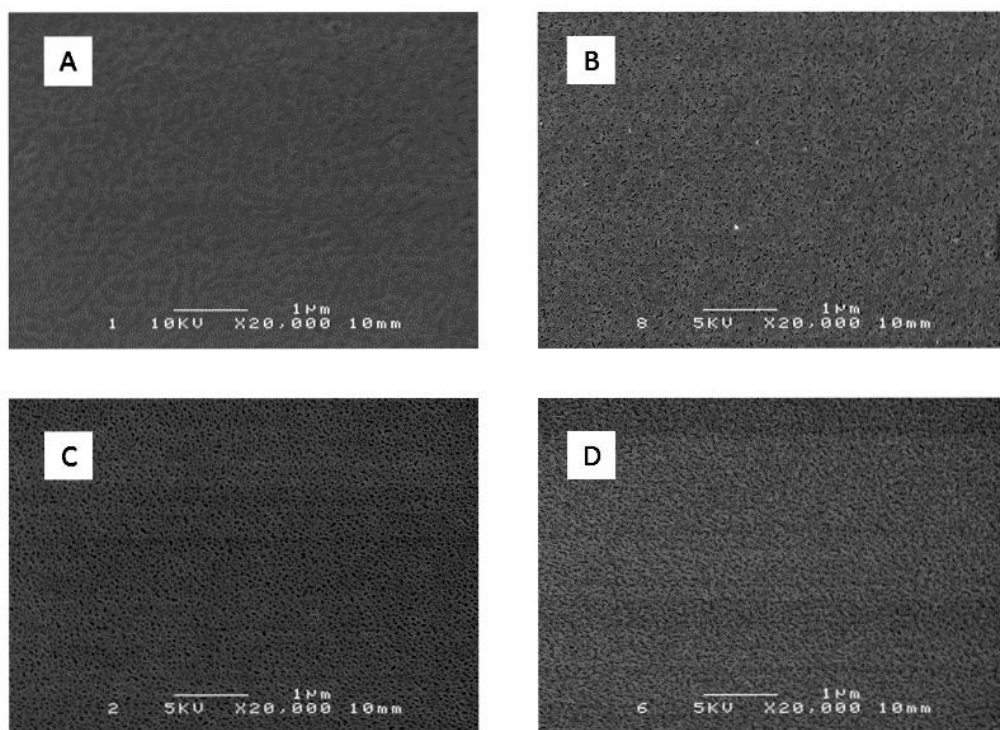


Fig. S1 Scanning electron microscopy micrographs of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ thin films with $x =$ (A) 100, (B) 75, (C) 31, and (D) 0.

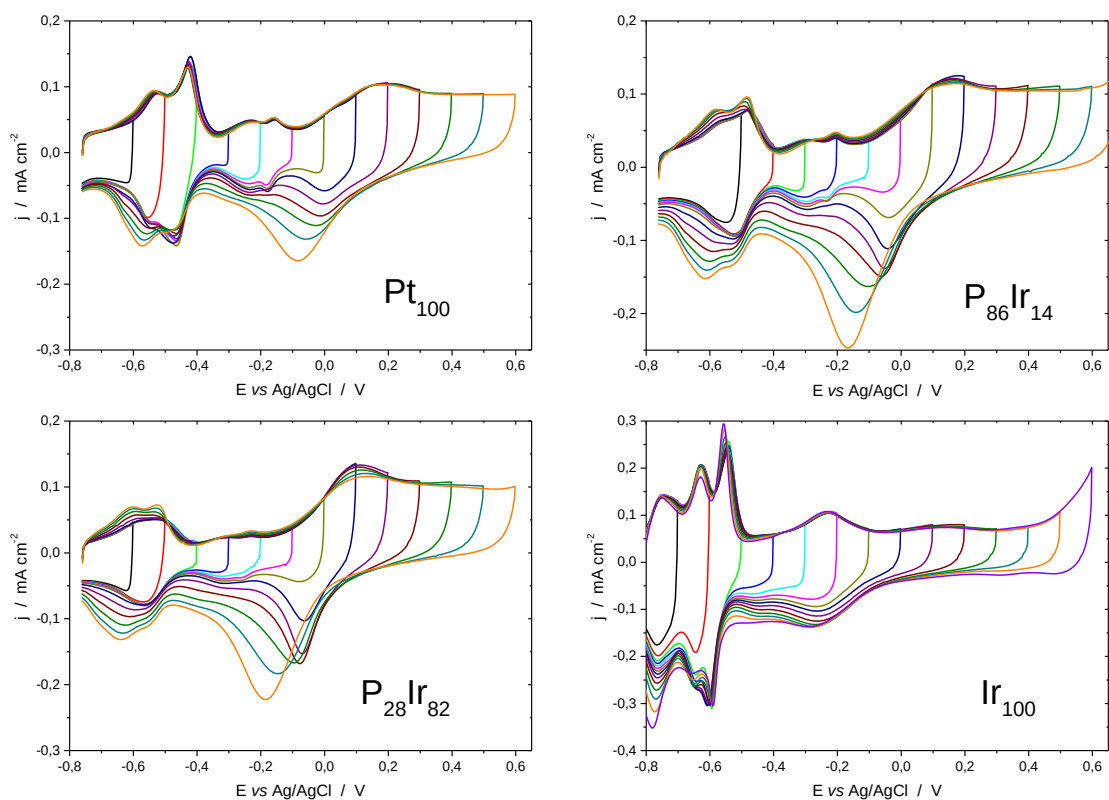


Fig. S2 Potential window opening cyclic voltammograms (100 mV s^{-1}) of various Pt_xIr_{100-x} (100) thin films in 1 M NaOH.

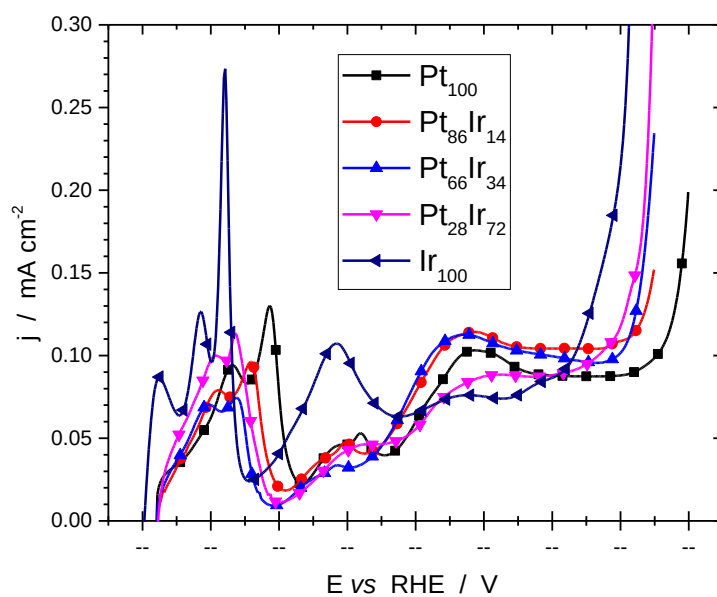


Fig. S3 Linear sweep voltammetry (100 mV s^{-1}) of various $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) thin films in 1 M NaOH. The upper potential limit was selected to emphasize the region where oxygen evolution is occurring.

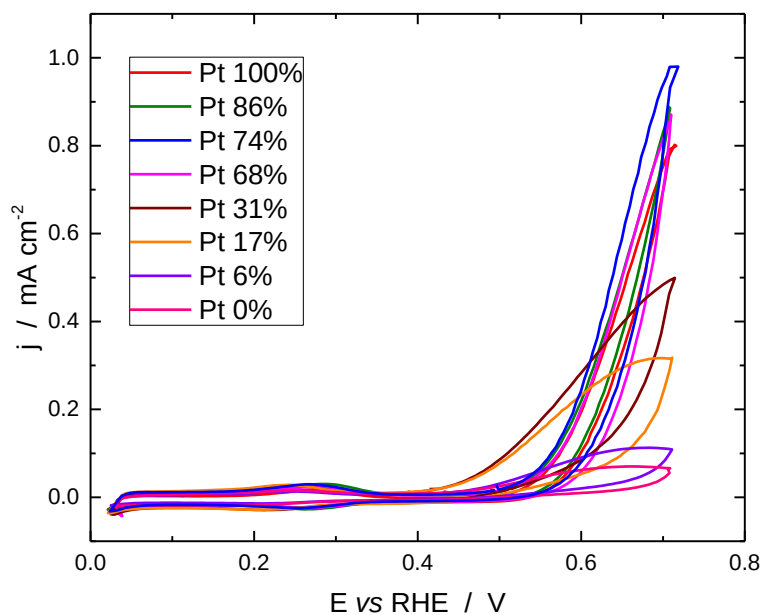


Fig. S4 Cyclic voltammograms (20 mV s^{-1}) of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) thin films in $0.2\text{M NaOH} + 0.1 \text{ M NH}_3$.

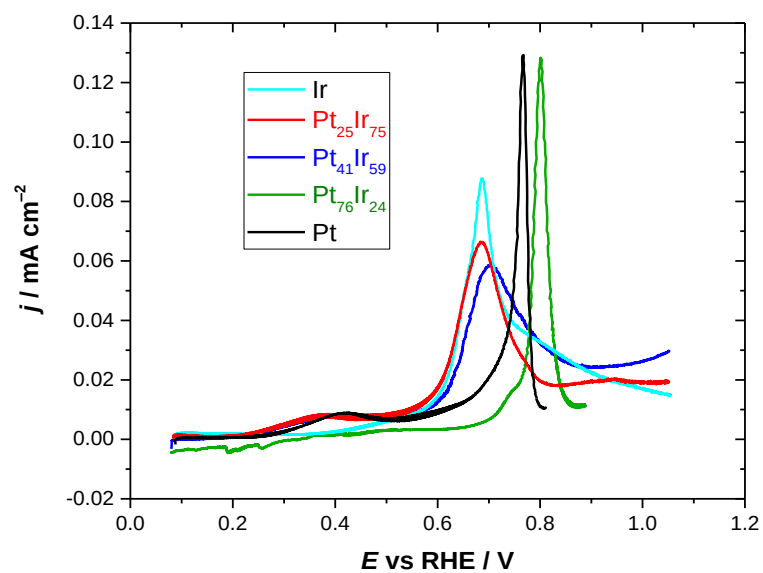


Fig. S5 CO stripping (5 mV.s^{-1}) of $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ (100) thin films in $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$.

5.6.ARTICLE 3

Ammonia oxidation on preferentially (100) oriented Pt-based thin films alloyed with Rh, Pd or Ru

Nicolas Sacré, Matteo Duca, Sébastien Garbarino and Daniel Guay*

Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie, Matériaux, et
Télécommunications, Varennes, Québec, Canada J3X 1S2

Keywords: Oriented thin films, bimetallic catalyst, Pulsed Laser Deposition, Platinum, Rhodium, Palladium, Ruthenium, Ammonia oxidation, electrocatalysis

5.6.1. Introduction

The field of direct ammonia oxidation has grown over years. This direct reaction provides a wide range of applications from both an energetic and ecological point of view. Industrial possibilities are such varied as ammonia fuel-cells,¹⁻⁸ high-purity hydrogen production,⁹⁻¹¹ ammonia water treatment¹²⁻¹³ and ammonia sensing.¹⁴

However, it exists different barriers that reduce the competitiveness of this approach. The three most important are a low oxidation current density, a high over potential reaction and a rapid poisoning of the surface. These limitations are largely imputable to the complexity of the reaction which have been largely investigate.¹⁵⁻²⁸ As if the complete oxidation of NH_3 to N_2 which is a 3 electrons process can be summarized as follow: $2\text{NH}_3 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$, this oxidation is a multistep reaction which is still debate in the literature and depends on the conditions. But the consensus is clear that oxidizing NH_3 to N_2 involves the formation of multiple intermediates and different pathways are possible. In this multi intermediates reaction, N_{ads} is often pointed out as the strongest poison that stop the reaction.²⁶ In the large majority, efforts was focused on different forms of platinum catalyst for NH_3 oxidation to N_2 as nano or microparticles²⁹⁻³² or electrodeposited films.^{10, 14, 33} Although expensive, platinum remains the electrocatalyst which shows the highest current density at the lowest overpotential. In order to improve this catalyzer, some of these studies showed that the reaction is strongly depending on the surface orientation and appears almost exclusively on surface sites with (100) symmetry, especially on wide terraces.^{14, 24-26, 34} This specificity of (100) surface sites of fcc metals to be particularly active for many bond-breaking and bond-forming reactions in electrocatalysis was further highlighted recently.³⁵

In addition, different studies showed some beneficial effects with Pt-based binary and even ternary catalysts.³⁶⁻³⁹ Alloying Pt with other metals causes a series of effects depending to the nature of the ad-element and to the composition. In addition to surface organisation,⁴⁰ changing can be geometric (decreasing of the Pt-bond distance)⁴¹ or electronic (modification of the d-band electron vacancy).⁴² It can also be a mix of 2 or 3 of these effects. One of the possibility to limit the poisoning formation on the surface, can be to change the binding strength of N_{ads} . This possible intermediate and strong poison

for the catalyst surface presents a strength of the M-N_{ads} bond on various Pt-group proposed as follow: Ru > Rh > Pd > Ir > Pt.⁴³ Following the Sabatier's principle, a catalyst based on a larger binding energy metal would allow for the reaction to take place at a lower overpotential. But it would also lead to a strong bound intermediates that would poison the surface. Conversely, metals with smaller binding energy would not bind NH₃ strongly enough to perform the reaction at all. So, metals or alloys with intermediate binding energy would be expected to achieve the best performance, which is a compromise between oxidation activity and surface poisoning (combination between a good dehydrogenation capacity and a sufficiently low affinity for N_{ads} formation).

In order to gather the (100) specific surface orientation and the Pt-M alloying, a rational approach would be to prepare a series of mixed Pt-M alloys single crystals with the (100) crystallographic surface orientation. Unfortunately, the preparation of Pt single-crystals with well-defined surface orientations is not an easy job. In the case of a Pt-based alloy, the situation is even more complicated. Indeed, the Pt-Rh, Pt-Pd and Pt-Ir binary phase diagrams⁴⁴ show that a temperature below 750°C is necessary to form an alloy. In the case of Pt-Ru, there is a non-miscible range between 40 and 20% in Pt leading⁴⁴ which could translate into insurmountable technical difficulty.

To over pass this technical difficulty, many studies are based on electro-deposited alloys films or particles. But their results can be contradictory depending on the test conditions and preparation methods.^{14, 36, 45-48} For more, it can be difficult to combine the preferential (100) surface orientation with the covering of the all range of composition. Other approaches including atomic layer deposition,⁴⁹ sputtering deposition⁵⁰ or thermal decomposition^{45, 51} are used but these alloys was not tested for ammonia oxidation.

In this study, oriented Pt-based alloys were synthesized using pulsed laser deposition (PLD) which is an emerging technique to prepare a large panel of films with almost all the periodic table. It is now largely known that PLD is an out of equilibrium deposition technique to synthesize kinetically stable alloys from metal that phase-segregate at equilibrium. By using proper deposition conditions and substrates, many studies showed the possibility to obtain preferentially oriented metals films and we recently extended this to alloys.^{38, 52-54}

In this study, Pt-Rh, Pt-Pd, Pt-Ru and Pt-Ir thin films are prepared on MgO(100) substrates using PLD. For each Pt-M alloy, different compositions are synthesized covering all the stoichiometry range. Kinetically stable Pt-M alloys with (100) surface orientation are characterized by X-Ray diffraction before to be studied by electrochemistry. A detailed structural and surface characterization of the deposits are performed to assess the degree of alloying, the quality of the crystallinity and the occurrence of a surface alloy. Finally, the electrocatalytic activity of these films for NH_3 oxidation are assessed using cyclic voltammetry and chronoamperometry profiles.

5.6.2. Experimental

5.6.2.1. Thin films synthesis

Different $\text{Pt}_x\text{M}_{1-x}$ (with $\text{M} = \text{Rh}, \text{Pd}$ or Ru) thin films were prepared by pulsed laser deposition (PLD) covering the all range of composition for each Pt-M alloys. Before each deposition, low pressure conditions (3.10^{-5} mbar) was used in a custom-made vacuum chamber. Then a KrF laser beam (248 nm, 17 ns pulse width, 20 Hz) was focused at approximately 3 J.cm^{-2} on the target surface. A more detailed description of the experimental setup can be found elsewhere.⁵⁵

Films were deposited on commercial (100)-oriented MgO crystals as substrates (10 mm x 10 mm, epi polished, MTI Corporation). Just before the deposition, these substrates were cleaned by sonication in acetone and isopropanol (for 15 minutes each) before being dried under an argon stream. The substrates were then transferred to the vacuum chamber and heated at 400°C in the case of Pt-Pd and at 600°C for Pt-Rh and Pt-Ru.

As it was shown previously by our team,⁵⁵ a nickel buffer layer of less than 1 nm thick is first deposited on MgO substrates. This buffer layer ensures adherence in electrochemistry and facilitates the epitaxial growth of the Pt-M films. The ablation of a Ni foil (99.994%, 0.1 mm, Alfa Aesar) for 2000 pulses was performed. Without breaking the vacuum or the heated temperature, Pt-M films were deposited using a rhodium, palladium or ruthenium target partially covered by a platinum foil. To ensure that the laser beam

alternate between the Pt and the Rh, Pd, Ru or Ir part, the target support was kept in continuous rotational and translational motion. The stoichiometry of the different Pt-alloy were controlled by varying the geometrical surface area of the target by moving a platinum foil (99.99%, 0.1 mm, Alfa Aesar Company) over the rhodium, palladium, ruthenium or iridium targets (99.9%, Kurt J. Lesker Company). To vary the thickness, pulses number were modified from 20.000 to 60.000, which correspond to films between 5 and 25 nm thick.

5.6.2.2. Physical characterization

The surface morphology of the films was investigated by scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM 6300F). Their bulk composition was determined at low magnification ($\times 150$) by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX, Oxford Link ISIS, ATW2). The stoichiometry of the different thin films was determined from an average over 5 measurements performed at different locations on each sample. In all cases, the variation between any of these measurements was less than 3%.

The crystallinity of the deposited films was characterised by X-ray diffraction (XRD) measurements using a Panalytical X'pert pro diffractometer equipped with a Cu K α 1 source ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The diffractograms were recorded in the Bragg-Brentano configuration ($\Theta - 2\Theta$ mode) from 20° to 90° . The step size was 0.02° and the counting time was 0.5s per step. To evaluate the global crystalline orientation, pole figures were extracted from ϕ -scans at different incidence angles ($\chi = 5^\circ$ to 85° with 5° steps), where ϕ is the rotation angle about an axis parallel to the normal to the surface and χ is the inclination angle with respect to the normal to the surface. The calibration for $\phi = 0^\circ$ was determined using the MgO (200) contribution at $\chi=90^\circ$. Finally, the thicknesses of the films were evaluated by X-Ray Reflectivity (XRR) measurements performed by varying the incidence angle from 0.1° to 4° , with a step size of 0.005° and a counting time of 1s per data point.

5.6.2.3. Electrochemistry

Electrochemical measurements were performed in the same homemade single-compartment cell at room temperature, as described previously.⁵⁶ To summarize, a spiral platinum wire was used as a counter electrode immersed directly in the solution. The reference electrode was a mercury-mercury sulfate electrode (MMSE) and was placed in a Luggin capillary. A gold wire was used as a working electrode. All three electrodes were connected to a VSP potentiostat (Biologic) controlled by the EC-Lab software. To facilitate reading, all potentials have been converted and quoted versus the reversible hydrogen electrode (RHE with $E_{\text{MMSE}} - E_{\text{RHE}} = -0.61 \text{ V} - 0.059 \cdot \text{pH}$).

All electrolyte solutions were prepared using reagents provided by various suppliers: H_2SO_4 (Fisher Scientific, Trace Metal quality), NaOH (99.99% trace metal basis, Alfa Aesar) or $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (99.6%, Fisher Scientific). They were diluted with Millipore water (MilliQ, resistivity $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Prior to all measurements, electrolyte solutions were purged with high-purity argon (N50, Air Liquide) for five minutes. The Ar flow was then maintained over the electrolyte during experiments.

As it was previously showed to obtain a stable profile,⁵⁵ the as-prepared surfaces were first subjected to a pre-treatment procedure. This procedure consist on repeatedly voltametry with a progressively increasing of the maximum potential from 0.5 to 1.5 V vs RHE in 0.5 M H_2SO_4 . When a stable profile is obtained, the electrochemically-active surface area (EASA) was determined for Pt-Rh and Pt-Pd systems. This standard method use the charge involved in the so-called hydrogen adsorption–desorption region which was compared to a reference value of 210, 221 and 212 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ for adsorption of a monolayer of atomic hydrogen for respectively Pt, Rh and Pd.⁴⁷ For alloyed Pt-Rh or Pt-Pd films, the arithmetic mean weighted was used between the two pure metals. In the case of Ru and Pt-Ru, this method is not usable because Ru do not present a H_{upd} region. Other methods can determine the active surface area of Ru like a CO monolayer oxidation. In order to not vary the step order procedure, ratio of the Pt content was used to calculate an approximation of the real surface area. In all cases, the exposed geometric surface area is equal to 0.28 cm^2 .

5.6.3. Results and discussion

5.6.3.1. Structural Characterization

A detailed characterization of a series of Pt-Ir thin films (≈ 8 nm thick) have been already done previously.³⁸ In this work, 2 series of thicker Pt-Ir films were also synthesized (≈ 13.9 and ≈ 22.8 nm). As their general behaviors are similar to the original series, their structural characterisations won't be detailed in this current work.

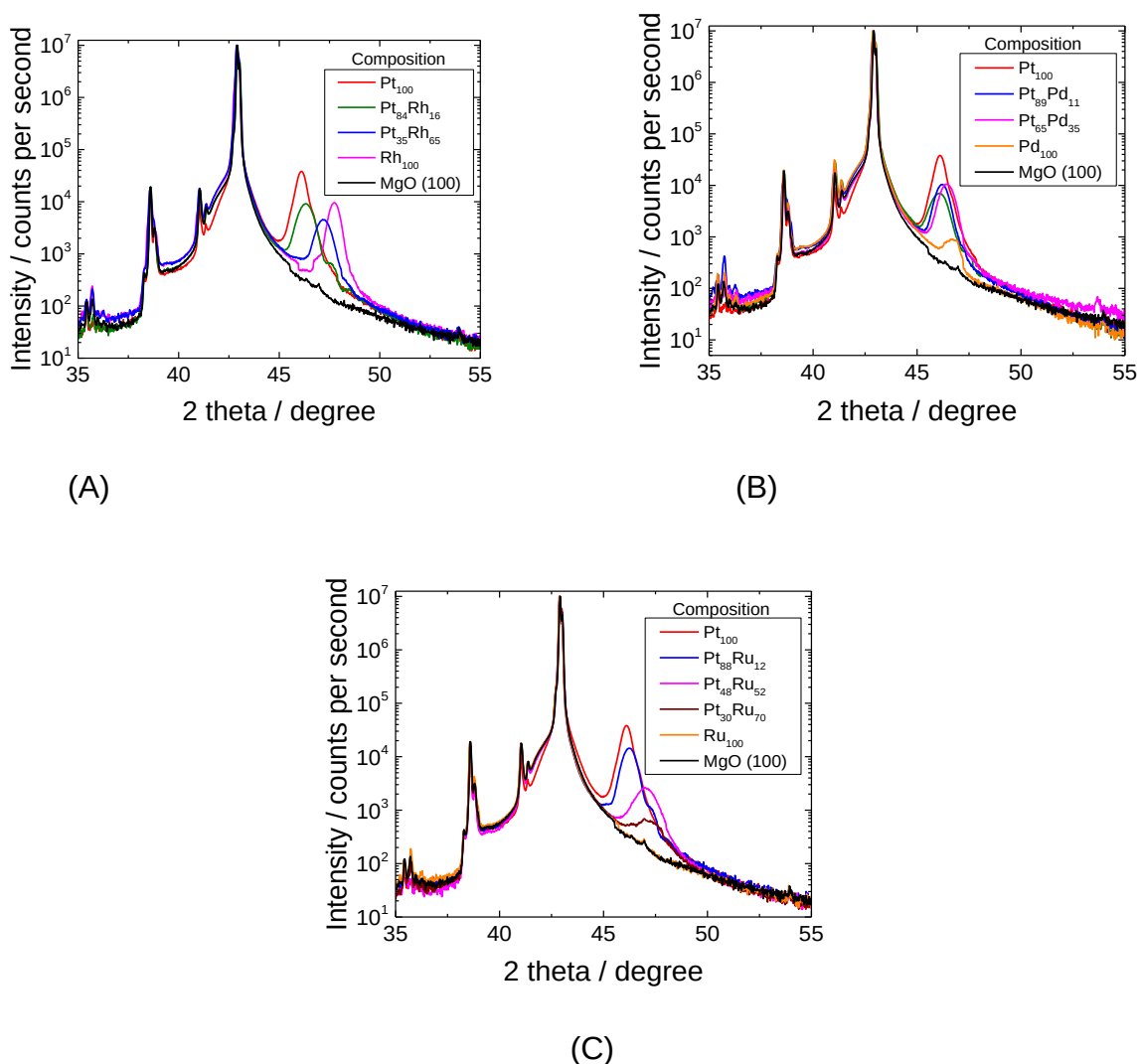


Fig. 1: X-ray diffraction patterns of $\text{Pt}_x\text{M}_{1-x}$ thin films ($\approx 5.7 \pm 1.5$ nm) on (100)-oriented MgO substrate. With $\text{M} = \text{Rh}$ (A), Pd (B) and Ru (C) and x varying from 0 to 100. The XRD pattern of the bare substrate is also shown (as a black line).

XRD measurements were used to confirm the preferential orientation and if alloying occurred on all $\text{Pt}_x\text{-M}_{1-x}$ thin films. For more, a detailed study will give information about the quality of the crystallinity of these films. A series of Θ - 2Θ scans of films around 5.7 nm thick are shown in Fig. 1 for $\text{Pt}_x\text{Rh}_{1-x}$ (A), $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ (B) and $\text{Pt}_x\text{Ru}_{1-x}$ (C) covering $0 \leq x \leq 1$. 2Θ scale is focused between 35° and 55° to better discern this region. No other peaks were observed between 20° and 90° . In addition, the pattern of the MgO substrate is also shown and a logarithmic intensity scale is used in order to better differentiate the signal from the film. The XRD pattern of the substrate displays a main peak at $2\Theta = 42.9^\circ$ originate from the MgO (002) planes. A series of less intense peaks is also visible at $2\Theta = 35.5^\circ$, 38.6° and 41.0° attributable to reflection from the (002) plane of MgO, but originate from contamination of the x-ray source by different metallic elements responsible for varying incident wavelengths.

In the case of $\text{Pt}_x\text{-Rh}_{1-x}$ and $\text{Pt}_x\text{-Pd}_{1-x}$ systems, both elements crystalize in a face-centered cubic structure (fcc) with a relatively close lattice parameter. Using JCPDS values (Joint Committee on Power Diffraction Standards), this value is respectively 3.92 Å, 3.80 Å and 3.89 Å for platinum,⁵⁷ rhodium⁵⁸ and palladium.⁵⁹ All patterns on Fig. 1 (A) and (B) are showing only one peak belonging to the deposited film located between 46° and 48° depending to the composition and corresponding to the plan (200) of the cubic structure. The absence of peaks around 39° and 67° (not shown) for (111) and (220) plans shows a strong (100) preferential orientation. To complete, the presence of only one peak instead of two (one for each element) ensure that a solid solutions is formed over the whole compositional range. According to the Pt-Rh and Pt-Pd phase diagrams⁴⁴ both systems are immiscible at the deposited temperature (600°C for Pt-Rh and 400°C for Pt-Pd) between approximately 20% and 80% in platinum atomic percentage. This contradiction with equilibrium phase diagrams is commonly observed in various bimetallic alloys prepared by PLD^{38-39, 52, 55} making this out of equilibrium deposition technique beneficial.

In the case of $\text{Pt}_x\text{Ru}_{1-x}$ in the Fig. 1 (C), the general behavior is similar except that the (200) peak strongly loose its intensity for $\text{Pt}_{30}\text{Ru}_{70}$ and disappear for $\text{Pt}_0\text{Ru}_{100}$. This is not surprising because ruthenium has a hexagonal compact structure (hc) which is different than the fcc platinum structure. Following the phase diagram of the system,⁶⁰

they form a fcc solid solution for $x \geq 40$ and a hc solid solution for $x \leq 20$. For intermediates compositions, both phases coexist. Results are coherent with the phase diagram: a unique (200) peak between $40 \leq x \leq 100$, a low intensity (200) signal for $20 \leq x \leq 40$ and the absence of crystallinity signal for $0 \leq x \leq 20$. In the Pt like structure, behavior is similar as Pt-Rh and Pt-Pd. In the hc phase part, the absence of signal comes from the impossibility of the hc structure to grow organized over the MgO oriented crystal and keep an amorphous structure. In the coexisting zone, fcc relative signal decreases because of the formation of the amorphous part.

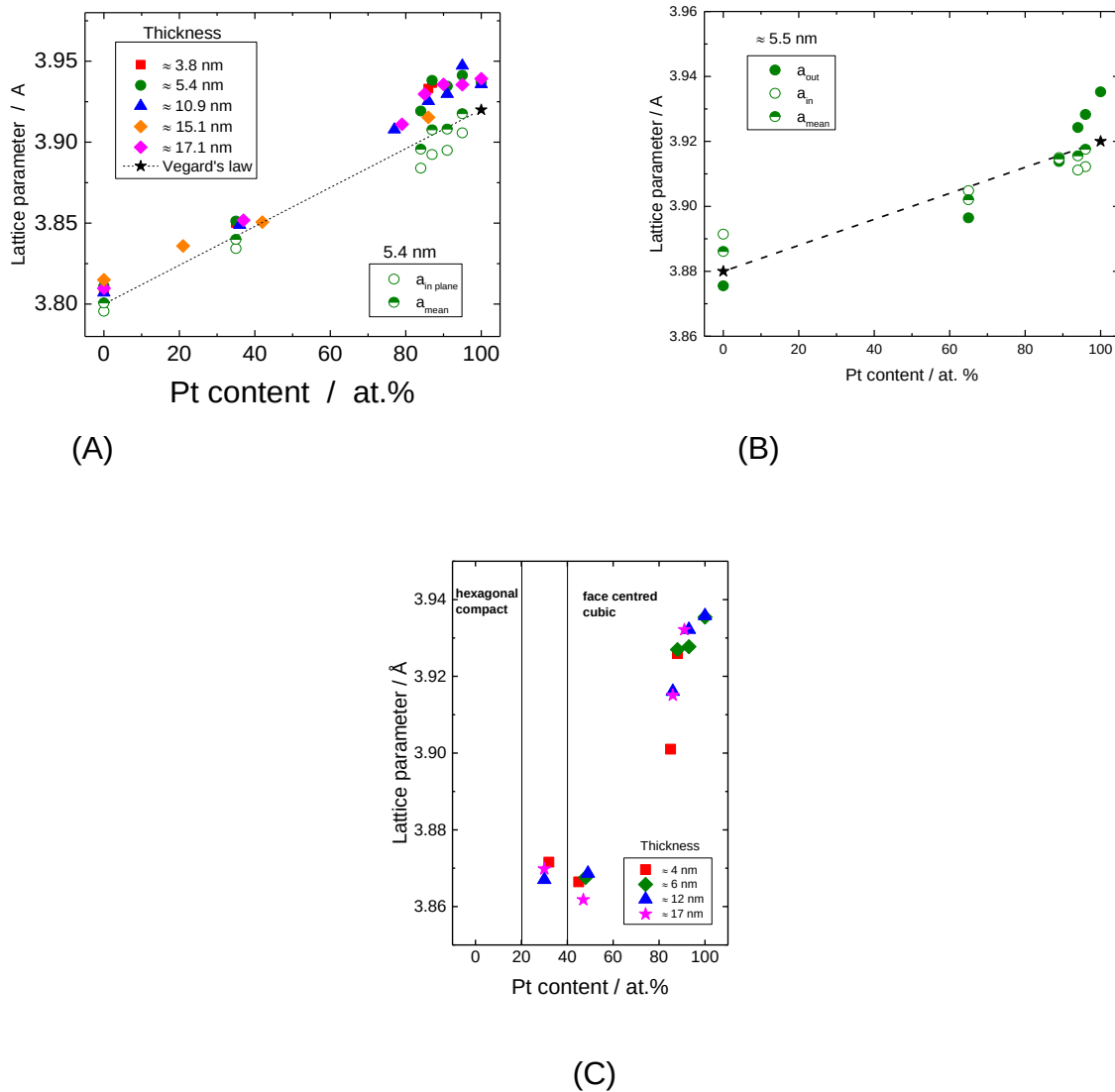


Fig. 2 : Variation of the out of plane lattice parameter with respect to the Pt content for, (A) Pt-Rh, (B) Pt-Pd and (C) Pt-Ru

The gradual shift of the (200) peak position toward the larger 2θ values as the Pt content decreases suggest that the crystallite sizes are reduced. In order to further understand this observed shift, a lattice parameter has been calculated from each diffractograms using the Bragg's law based on the position of the (200) peak. As these measurements were performed in a configuration in which the diffracting vector is perpendicular to the surface of the sample, this lattice parameter is referred as out of plane lattice parameter (a_{out}). Fig. 2 depicts the evolution of the out of plane lattice parameters of the Pt_xRh_{1-x} (A), Pt_xPd_{1-x} (B) and Pt_xRu_{1-x} (C) thin films with respect to the Pt content for different thickness. As a comparison point, pure element lattice parameter from literature are visible in black stars connected by a dash line. This line allows to display the Vegard's law which hold that a linear relation exists between the lattice parameter of an alloy and the concentration of the constituent elements (at a constant temperature).

For the Pt_xRh_{1-x} system, the evolution of the out of plane lattice parameter is linear but slightly over estimated compared to the regression using the most commonly accepted values of Pt and Rh lattice parameters. The same behavior has been reported previously on Pt-Ir alloys³⁸ and is explained by a plastic stress that deform the unit cell of the crystal. This stress generates an elongation in the out of plane direction and a reduction in the in plane parameter. Globally the volume of the cell stays constant. To confirm this hypothesis, the in plane lattice parameters were calculated for different compositions based on diffractograms taken on the plane of the as-grown films. These values are plotted on the Fig. 2 A. with empty green circles. This time, values are under the values expected by the Vegard's law meaning that stress is compressive. Using the two values of lattice parameters, a mean lattice parameter (a_{mean}) was calculated using the following equation 1:

$$a_{mean} = \sqrt[3]{\text{unit cell volume}} = \sqrt[3]{(a_{(100)} \cdot a_{(010)} \cdot a_{(001)})} = \sqrt[3]{(a_{out} \cdot a_{in} \cdot a_{in})} \quad \text{Equation 1}$$

The validity of this equation is based on two hypotheses. The first one is that a_{in} is isotropic in the two directions in contact with MgO(001). In other words, the plane (010) is equivalent to the (001). The second hypothesis is that the volume of the unit cell does

not change despite the deformation. Indeed, the crystal can be relatively easily deformed but it requires a large amount of energy to modify its volume.

Calculated mean lattice parameters (a_{mean}) were also plotted in the Fig. 2. A. in half empty green circles. This time, values are following very closely the Vegard's law, confirming the deformation of the cell while general volume is conserved showing the same behavior that Pt-Ir alloys.³⁸

In the case of $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ system, the variation of the out of plane lattice parameter (green circles in the Fig. 2. B) is not linear as the previous alloy. In the majority of the range composition (from 0 to $\approx 90\%$ in Pt content), the out of plane lattice parameter is below the theoretical Vegard's law line (dash line). Then for very rich platinum range (more than 90%), the lattice parameter pass above the dash line. By comparison, the in plane lattice parameter (empty circles) measured by rotating the film according $\chi = 90^\circ$ (corresponding to the plane (001)) shows an opposite behavior. Following the previous equation, the mean lattice parameter was calculated. As it can be seen on the Fig. 2. B, a_{mean} points (half empty circles) are close to the Vegard's law. Once again, the deformation of the unit cell doesn't change the global volume of the cell.

On the Fig. 2. C for $\text{Pt}_x\text{Ru}_{1-x}$ alloys, two verticals lines at 20% and 40% in platinum loading represent the transition zone between fcc and hc structures. In the fcc region (platinum rich composition), the decreasing of the lattice parameter is linear respecting the Vegard's law. Between 20% and 40% the lattice parameter remains constant which is what is expected in the case of a mixed region. In the ruthenium rich region, no signal of any crystallinity is visible and ruthenium grows in amorphous phase.

In all systems (including Pt-Ir), the thickness does not influence the lattice parameter. This means that there is no relaxation during growth (in this range of thickness) and stress stays constant trough the thickness. In other words, deformation is more generated by the elaboration technique parameters than the substrate influence.

In addition to Θ - 2Θ scans, pole figure X-ray measurements were performed in the {111} plane. Selected scans are showed in the Fig. 3. This measurement allows to better view the texturation of films. The {111} pole measurements show in all cases four peaks located at approximately 55° in the χ direction and presenting a 90° symmetry in the φ

direction with signal at 45, 135, 225, and 315°. They are respectively representing the [111], [11-1], [1-11], and [-111] directions confirming the four-fold symmetry with [100] orientation perpendicular to the substrate plane in a cubic lattice. Consequently, it appears that $\text{Pt}_x\text{M}_{1-x}$ thin films are growing with a $\text{PtM}(001)[010]//[010](001)\text{MgO}$ cube-on-cube epitaxial relationship on MgO.

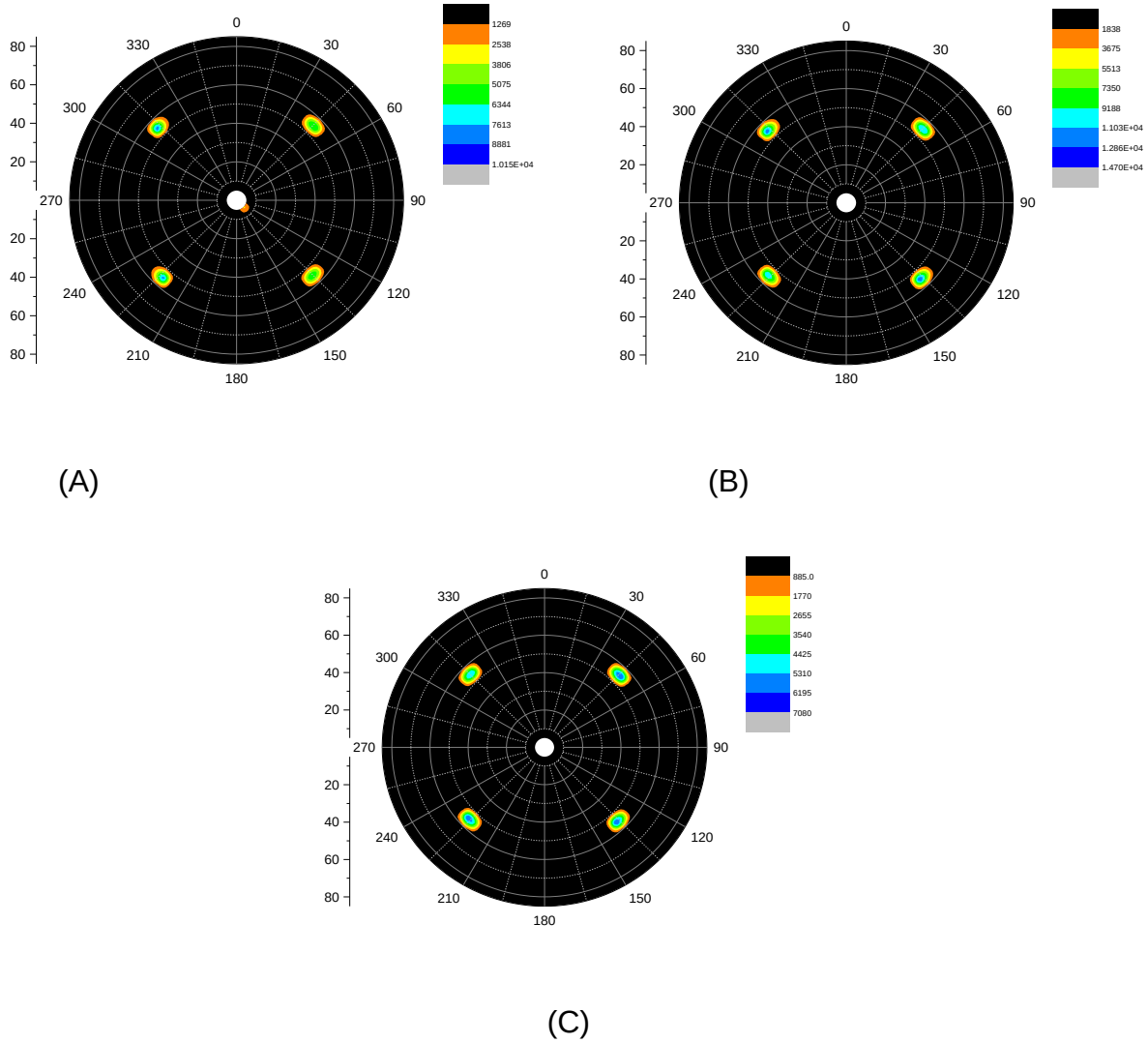


Fig. 3 : {111} X-ray pole figure of approximately 5.7 ± 1.5 nm thick films for, (A) $\text{Pt}_{35}\text{Rh}_{65}$, (B) $\text{Pt}_{89}\text{Pd}_{11}$ and (C) $\text{Pt}_{48}\text{Ru}_{52}$.

5.6.3.2. Electrochemical surface characterisations

In order to better understand the influence of the atom mixed with platinum on the surface interface, electrochemical measurements were carried out. Unfortunately, the Pt-Rh system was not conductive for composition under 70% in platinum loading even for more than 15 nm thick films. Consequently electrochemical measurements was not possible for this system. The two other alloys do not show the same problem and film conductivity was around 20 Ω . To understand this conductivity difference, different SEM images are showed in the Fig. 4. In the case of Pt₆₅Pd₃₅ (4.8 nm thick film - Fig. 4. B) and even more for Pt₈₆Ru₁₄ (18.5 nm thick film - Fig. 4. C), the surface is very smooth and deposited films are growing in a 2D structure covering all the surface. Therefore electrons can move freely on the surface and the resistivity is low. Contrary to Pt₃₆Rh₆₄ (11.5 nm thick film - Fig. 4. A) which have a very rough surface with island separated by cracks. This 3D island surface organisation prevent electron moving (substrate is an insulator) making the surface non-conductive. This difference can be explain by a different behaviour according to the Pt-M element toward the deposition temperature. Indeed, previous works showed the influence of the temperature on the deposited film organisation⁶¹⁻⁶³ or preferential orientation.^{55, 64-66} A complete study would be necessary to improve the deposition temperature for each alloy composition.

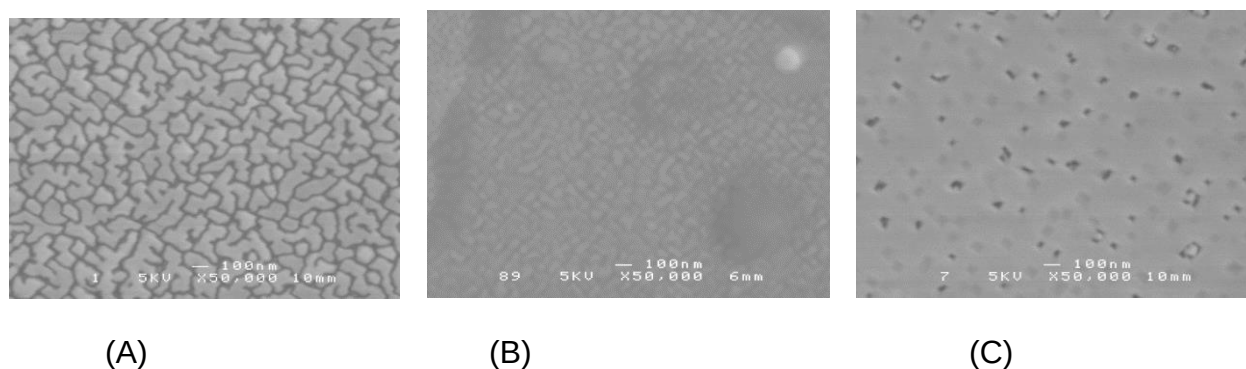


Fig. 4 : SEM image at x50 000 magnification of a (A) Pt₃₆Rh₆₄ 11.5 nm thick film, (B) Pt₆₅Pd₃₅ 4.8nm thick film and (C) Pt₈₆Ru₁₄ 18.5 nm thick film.

The cyclic voltammetry (CV) obtained using sulfuric acid is sensitive to the surface composition and orientation and was already studied in different conditions.^{47, 67} Examples of cyclic voltammograms recorded at 20 mV.s^{-1} are presented in Fig. 5 for $\text{Pt}_x\text{Rh}_{1-x}$ (A), $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ (B) and $\text{Pt}_x\text{Ru}_{1-x}$ (C). For all alloys, Pt-rich compositions are showing a typical platinum (100) oriented feature.^{55, 61} The hydrogen underpotential deposition region (H_{upd}) which is particularly sensitive to the platinum surface orientation⁶⁸⁻⁶⁹ is located between 0.0 and 0.5 V. There is normally 4 peaks in the positive sweep for a polycrystalline platinum. Each peak is ascribed to a specific site at the electrode surface. In a positive order, they are referred as h_1 ($\approx 0.11 \text{ V}$), h_2 ($\approx 0.24 \text{ V}$), h_3 ($\approx 0.30 \text{ V}$), and h_4 ($\approx 0.48 \text{ V}$) which are respectively assigned to Pt(110), Pt(100) step sites, Pt(100) terraces and sulfate adsorption on wide (111) domains. By comparing the potential of those peaks with CVs on Fig. 5, it can be seen that h_2 is predominant and h_3 is also present in a smaller contribution. This feature is characteristic of a preferential (100) surface with narrow (100) terraces – approximately 5 to 7 atom spacing.⁷⁰ It can also be noticed that the potential of the peak h_2 decreases with the decreasing of the Pt content. In order to highlight this potential shift, the potential of this peak is plotted versus the composition in Fig. 6 when it was possible. Indeed for poor Pt-M content, this peak disappears. For all three alloys, evolution of the shift is linear sign of a continuous modification of the surface composition. This evolution is an indication of the formation of an alloy on the surface. In the case of Pt-Ru system, evolution is the same whatever is the thickness of the film. As for the lattice parameter, there is no influence of the thickness of the deposited film. Situation is a little bit different in the case of Pt-Rh system. As if for 10.9 and 17.2 nm thick film the evolution is similar, the finer deposits present a linear evolution with a faster decrease. This can be hardly explained, but it is surely due to the extreme thinness of the films ($\approx 5.4 \text{ nm}$) which keeps a strong influence of the substrate and may change the electronic structure. Another explanation can be a light platinum enrichment on the surface. In all cases, the linearity of the evolution is preserved, therefore the surface presents a preferentially alloyed behavior.

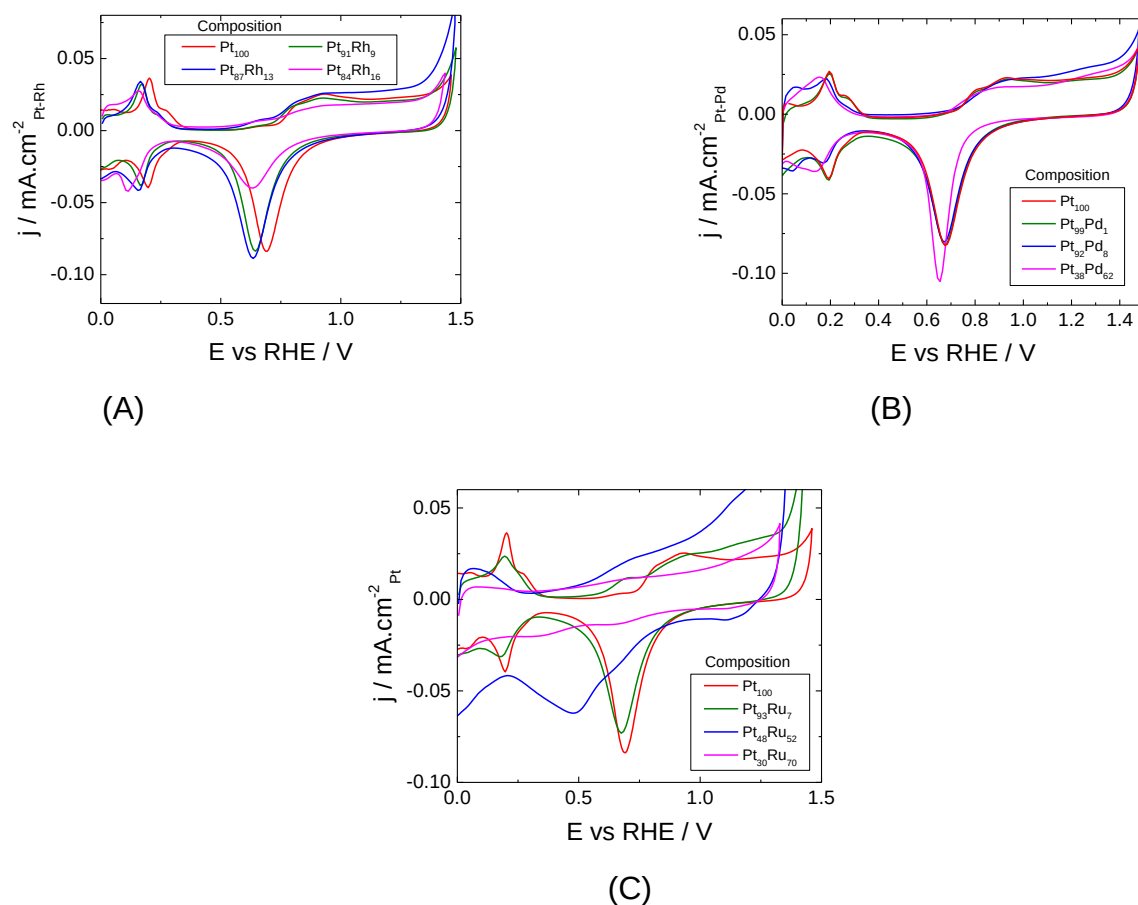


Fig. 5 : Voltammetric profiles in $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ recorded at $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ for (A) $\text{Pt}_x\text{Rh}_{1-x}$ 5.4 ± 1.5 nm thick films, (B) $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ 12.7 ± 1.5 nm thick films and (C) $\text{Pt}_x\text{Ru}_{1-x}$ 6.3 ± 0.9 nm thick films.

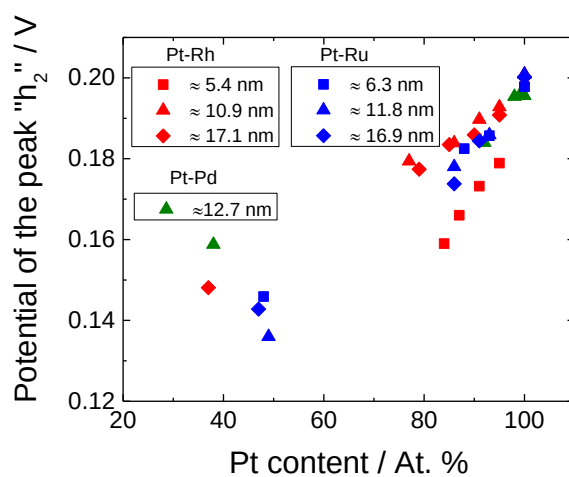


Fig. 6 : evolution of the potential of the peak h_2 from CVs in $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ in Fig. 5 for $\text{Pt}_x\text{Rh}_{1-x}$, $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ and $\text{Pt}_x\text{Ru}_{1-x}$ films

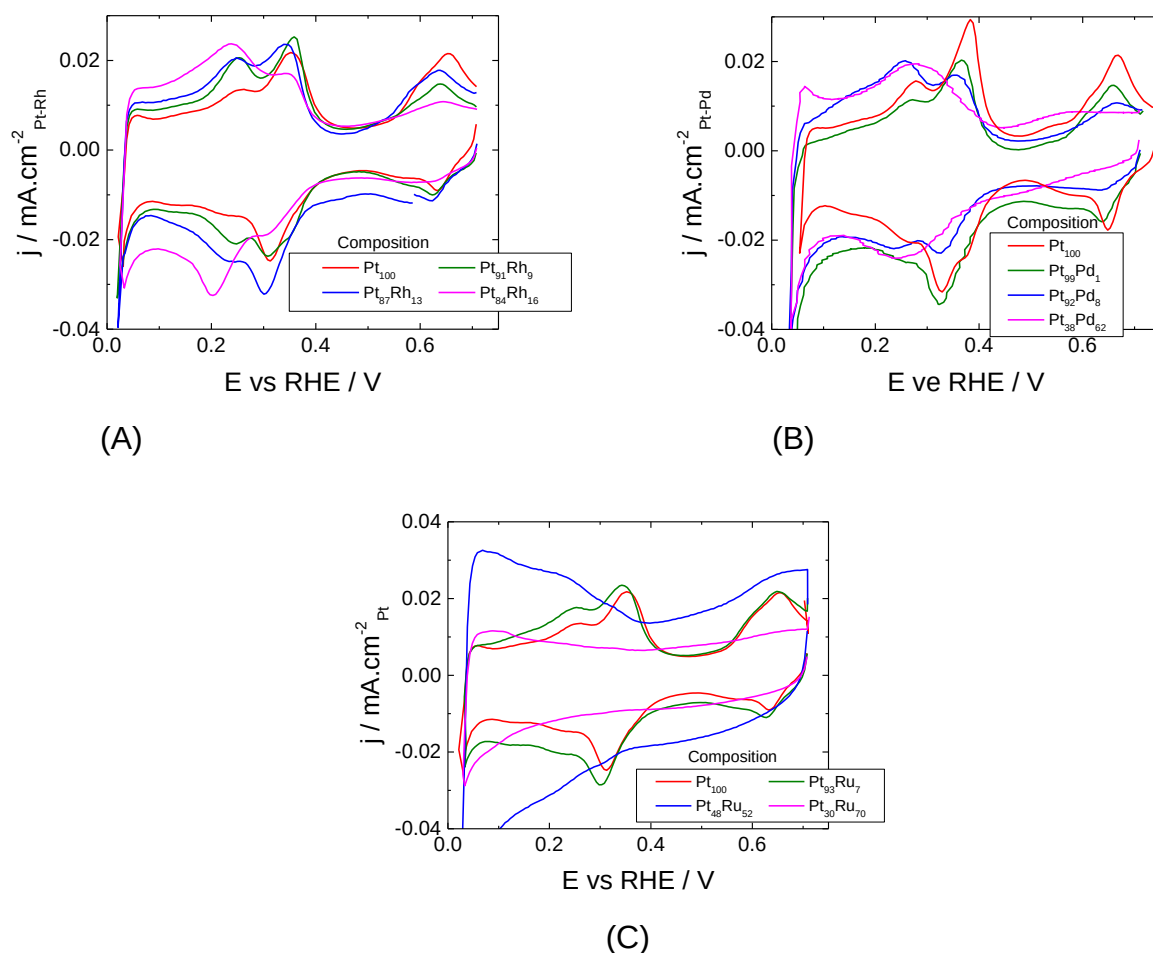


Fig. 7 : Voltammetric profiles in 0.1 M NaOH recorded at 20mV.s^{-1} for (A) $\text{Pt}_x\text{Rh}_{1-x}$ 5.4 ± 1.5 nm thick films, (B) $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ 12.7 ± 1.5 nm thick films and (C) $\text{Pt}_x\text{Ru}_{1-x}$ 6.3 ± 0.9 nm thick films.

As NH_3 is present only in basic solution (otherwise this is NH_4^+ which is present in the solution), cyclic voltammetry in 0.1 M NaOH were performed as a blank before adding NH_3 . Obtained CV can be seen in Fig. 7 with a maximum potential of 0.71 V to limit surface oxidation and reorganisation.²⁸ In the same way as CVs in acidic media, basic Pt-rich CVs show a typical (100) short terraces surfaces³⁴ with two peaks at 0.28 V (peak 1) and 0.38 V (peak 2) in the positive sweep. They are respectively attributed to hydrogen adsorption reactions from steps and short (100) terraces. In higher potential there is another wide peak starting around 0.60 V which is typical OH^- adsorption on Pt(711) surface orientation. Globally, basic CVs are confirming sulfuric acid CVs conclusions about surface (100) preferential orientation. If the focus is made on the ratio of the current

of the peak 1 over the current of the peak 2, it will be possible to have an evolution of the width of terraces. Indeed the evolution of this ratio is visible in the Fig. 8 which regroups all 3 systems for different thickness. It is not surprising to have an increasing of the ratio, which means that width of the terraces decreases when the proportion of platinum is decreasing too. But it is interesting to note that this modification of the surface is independent of the thickness and even more surprising of the element alloyed to Pt. It must be keep in mind that this ratio informs on the proportion of (100) steps versus (100) terraces and not directly to the terraces width.

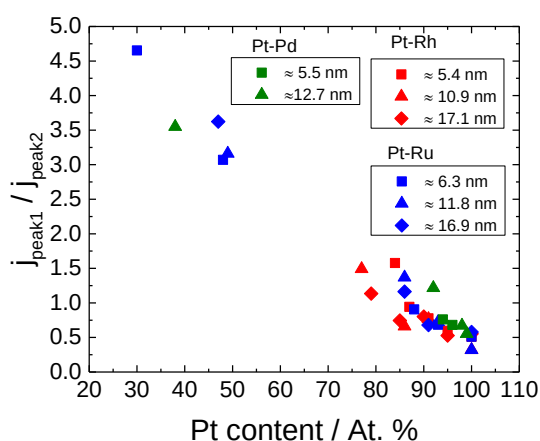


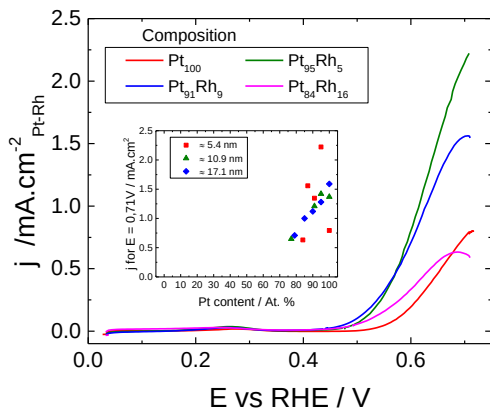
Fig. 8 : Variation of the ratio of the current of the peak 1 over the current of the peak 2 from CVs in 0.1 M NaOH with respect to the Pt content for different thickness of Pt-Rh, Pt-Pd and Pt-Ru systems.

5.6.3.3. Performance for ammonia oxidation

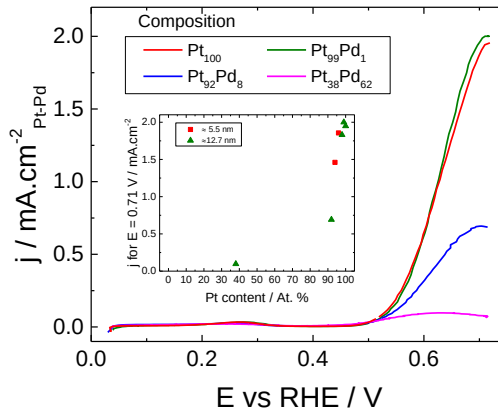
In order to test the behavior of films in presence of ammonia, CVs were recorded in 0.1 M of NH_3 and 0.2 M of NaOH (to keep the pH similar as the blank). Fig. 9 presents the positive sweep with a limited positive potential at 0.71V for Pt-Rh (A), Pt-Pd (B), Pt-Ru (C) and Pt-Ir. In all cases, an important oxidation current starting around 0.5 V is due to ammonia oxidation. As it was previously shown,²⁸ cycling in this restricted voltage perimeter limits the formation of irreversible poisons at the surface of the electrode. Indeed, at more positive potential, surface oxides are formed bringing to the formation of oxygen-containing product like N_2O or NO_2^- . Using this potential limitation allows to keep the repeatability of the signal. To better observed the impact of the concentration of each adatoms, the value of the current density at the potential of 0.71V is plotted in regard to

the composition as an insert in each graphical of the Fig. 9. For all alloys, different thickness are presented. Generally, the oxidation current density decrease linearly for all alloys, excepted for thinner film of Pt-Rh, Pt-Ru and Pt-Ir systems. For these cases, the current density increase when a few proportion of the adatoms and reach a maximum before to decrease linearly. The oxidation current loose is not surprising and was commonly observed previously.^{36, 47} Indeed, whether the Rh, Pd or Ru have a poor ammonia oxidation power individually. If the decreasing speed is compared, Pt-Pd system loose the current above 80% in Pt followed by Pt-Rh and Pt-Ru which are similar and signal is lost around 60% in Pt content. Pt-Ir system demonstrates the smallest decline of the current which is not surprising because iridium alone demonstrates an ability to oxidise NH_3 .

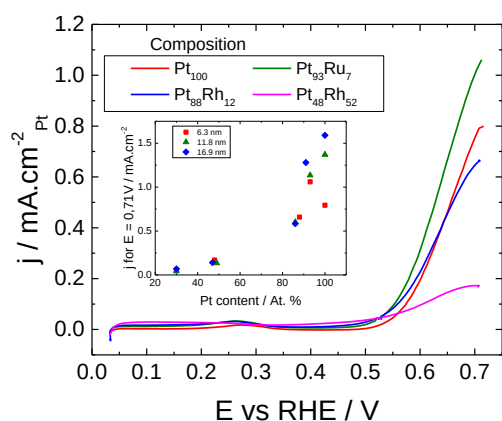
In order to test the long-term poisoning ability of different alloys, chronoamperometry have been performed at the constant potential of 0.71V for 20 min and can be seen in the Fig. 10 (for clarity reasons, only 10 first minutes are shown). As it was expected, recorded current rapidly falls down in the first 100 s before to reach a plateau. As it was previously shown for Pt-Ir,^{39, 71} stabilized long-term current is improved in presence of around 15% of iridium. For other alloys, the signal decrease progressively. Comparing with the fast decreasing of the oxidation current on CVs (Fig. 9) it confirms that neither Rh, Pd et Ru have a beneficial effect on ammonia oxidation directly.



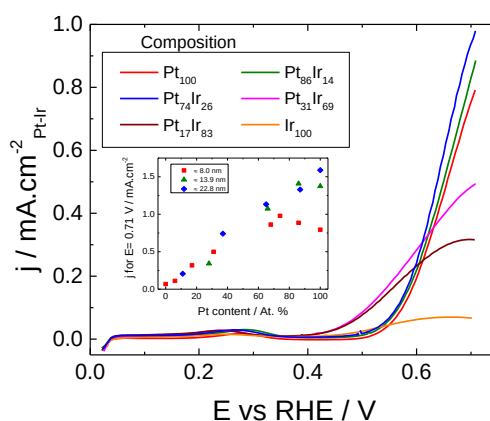
(A)



(B)

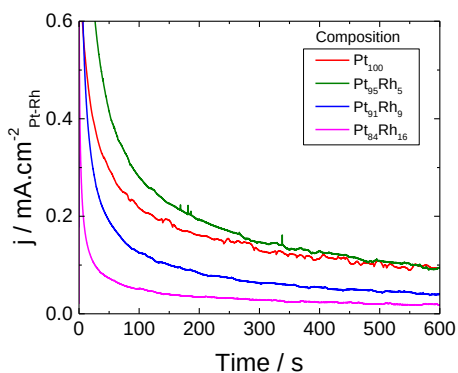


(C)

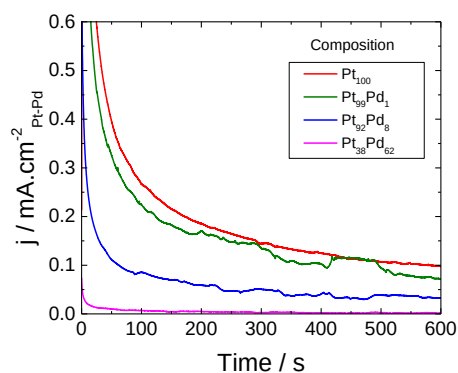


(D)

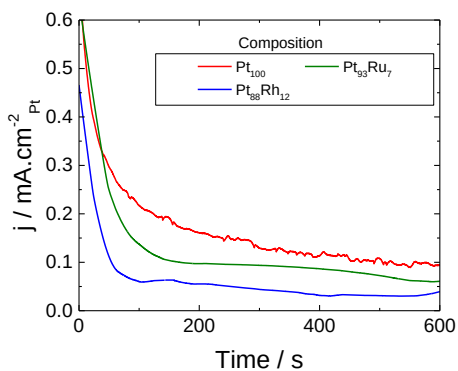
Fig. 9 : Voltammetric profiles in 0.2 M NaOH + 0.1 M NH₃ recorded at 20mV.s⁻¹ for (A) Pt_xRh_{1-x} 5.4 ± 1.5 nm thick films, (B) Pt_xPd_{1-x} 12.7 ± 1.5 nm thick films, (C) Pt_xRu_{1-x} 6.3 ± 0.9 nm thick films and (D) Pt_xIr_{1-x} 8.0 ± 2 nm thick films. Insert graphs present the variation of the current density recorded at 0.71 V for different thickness.



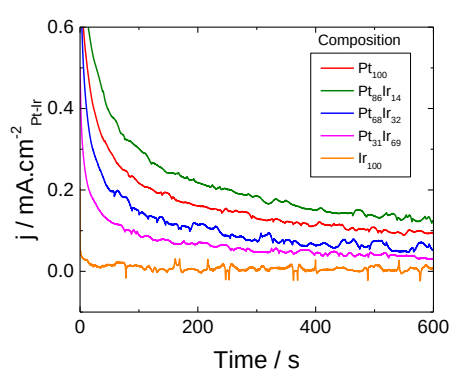
(A)



(B)

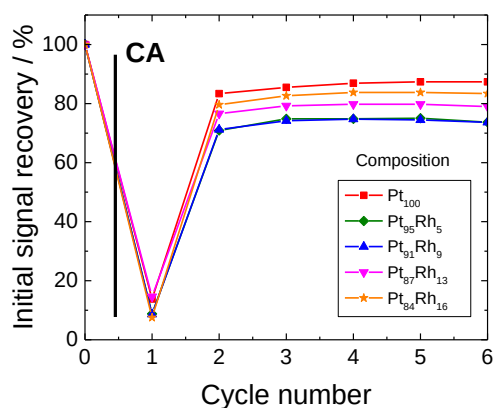


(C)

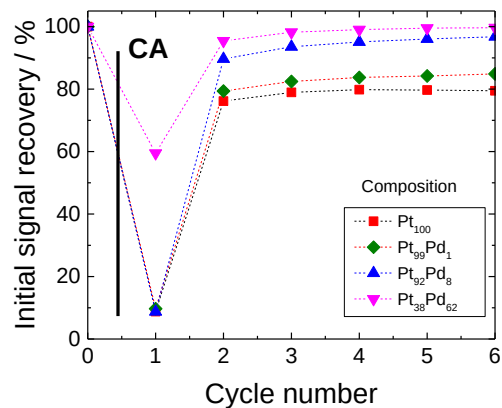


(D)

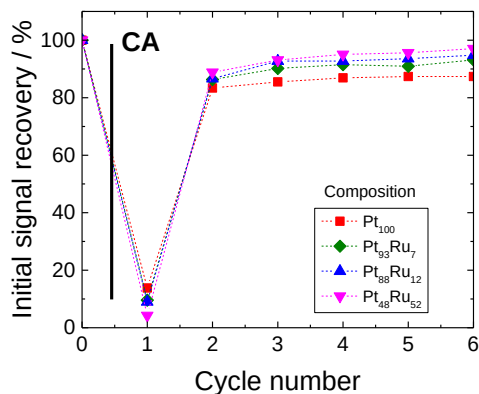
Fig. 10 : Chronoamperometrics profiles in 0.2 M NaOH + 0.1 M NH₃ recorded at 0.71V for (A) Pt_xRh_{1-x} 5.4 ± 1.5 nm thick films, (B) Pt_xPd_{1-x} 12.7 ± 1.5 nm thick films, (C) Pt_xRu_{1-x} 6.3 ± 0.9 nm thick films and (D), Pt_xIr_{1-x} 8.0 ± 2 nm thick films.



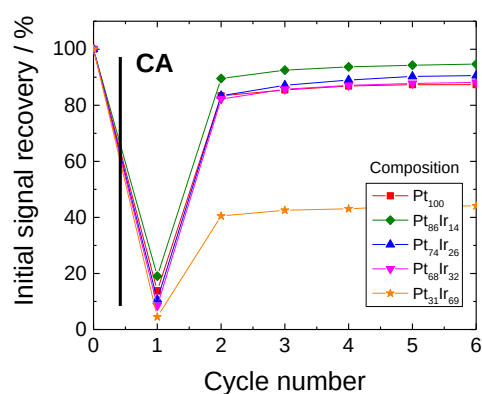
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 11 : percentage of signal recovery after poisoning for, (A) $\text{Pt}_x\text{Rh}_{1-x}$ 10.9 ± 3.1 nm thick films, (B) $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ 12.7 ± 1.5 nm thick films and (C) $\text{Pt}_x\text{Ru}_{1-x}$ 6.3 ± 0.9 nm thick films. Initial signal correspond to current at 0.71V on Fig. 9. Poisoning step (CA) correspond to Fig. 10. Cycle numerated from 1 to 6 are corresponding to CV between 0 and 0.71 V performed after CA.

But as it was previously explained, the expected benefit of the alloys studied here are more in their ability to easily break N_{ads} bond and to remove surface poisoning. To evaluate their capacity to remove surface poisons, CVs limited at 0.71 V were performed after CAs (showed in Fig. 10) and oxidation current at 0.71 V were compared to the initial current (before CA - Fig. 9). Ratio between each cycle post poisoning (numerated from 1 to 6) and initial signal (numerated as 0) are reported in percentage in Fig. 11 for every

alloy. As if the global signal recovery is relatively good (often more than 80%), situation change according to the alloy. For the system Pt-Rh, adding a few proportion of Rh to Pt decreases the de-poisoning ability from 87% to 75%. This rate increases when proportion of Rh increase but never reach pure Pt efficiency. For Pt-Pd and Pt-Ru alloys, as soon as a few proportion of the alloyed element is add, recovering of the initial signal increase compared to pure platinum. For Pt-Pd, 96% of the signal is recovered with only 8% of Pd content compared to 80% for Pt. In the case of Pt₃₈Pd₆₂, signal is recovery with an efficiency of 99.7%. But the advantage of this efficiency is decreases by the very low initial oxidation current comparing to pure Pt. For Pt-Ru alloy, improvement is similar as Pt-Pd but with lower efficiency (94% of the signal is recovered for Pt₈₈Ru₁₂). For Pt-Ir, 94% of the initial signal is recovered for Pt₈₆Ir₁₄ but this proportion decrease by adding more iridium.

5.6.4. Discussion

Two effects are mainly observable to the addition of an adatoms on the platinum film structure: (i) an improvement of the oxidation current density with a few proportion of the adatoms (excepted for Pd) for thinner films, and (ii), an enhancement of the recovered oxidation current after poisoning (excepted for Rh). This two aspects will be discussed individually.

The improvement of the oxidation current density have been already reported in a previous work focussing on Pt-Ir thin films deposited in similar condition (around 8 nm thick).³⁸ In this previous study, Pt₇₄Ir₂₆ (100) surface obtained the highest electrocatalytic activity for the electro-oxidation of NH₃. For this composition, the current density was approximately 25% higher than Pt (100). Among different hypothesis, this catalytic improvement was explained by a decreasing of the lattice parameter induced by iridium. This contraction would minimizes the energy of the transition state, facilitating the combination of 2 N_{ads} to form N₂ releasing active sites. In order to confirm or not this hypothesis, Fig. 12 presents the variation of the current density at 0.71V with respect to the calculated lattice parameter based on the Vegard's law for Pt-Rh, Pt-Pd, Pt-Ru and Pt-Ir systems. A distinction can be made between thinner and thicker films. The first case

is presented in Fig. 12. A. No special relation can be made and a no specific value of lattice parameter can be determined as ideal for NH_3 oxidation. This results are at least partially in contradiction with our previous conclusions. A comparison with the Fig. 12. B which shows the same parameter for thicker film, highlight a difference induced by the thickness. In fact, in the latter case, the value of the current density decrease linearly for every systems and once again, no particular lattice parameter value can be determine as optimum. The addition of this new results seem to exclude this first hypothesis.

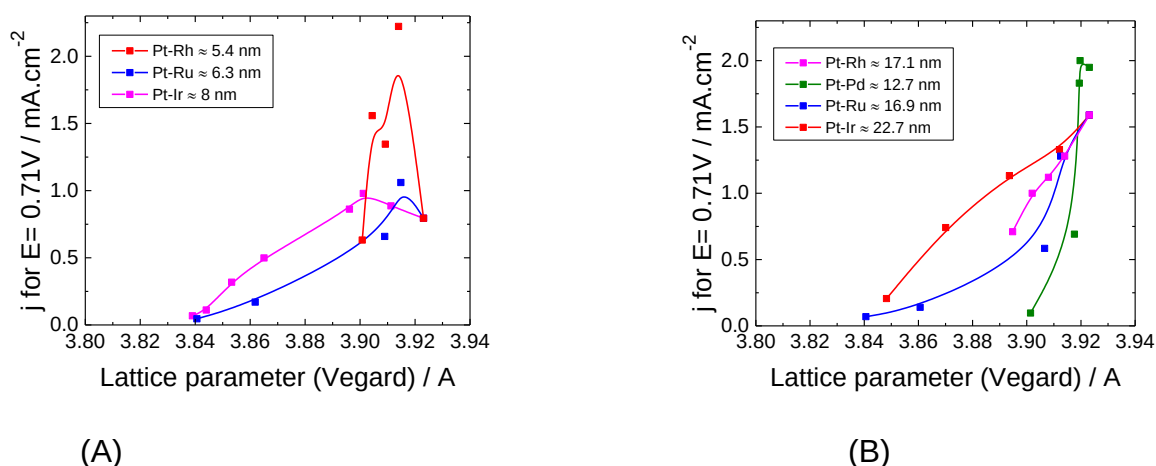


Fig. 12 : Variation of the current density at 0.71V with respect to the calculated lattice parameter based on the Vegard's law for Pt-Rh, Pt-Pd, Pt-Ru and Pt-Ir systems. In A, thinner films (between 5.4 and 8 nm). In B, thicker films (between 12.7 and 22.7 nm).

Another possible effect mentioned in the literature, could be a lowering of the platinum d-band center induced by the adatoms. This electronic d-band center shifting can weakened the adsorption strength of reaction intermediates.⁷² This effect is similar to the first one induced by a modification of the interatomic distance. But similarly to previously, if this electronic effect was prominent, the behavior of the films would be similar regardless of the thickness. Like it's not the case, this second hypothesis can also be exclude.

A third possible effect is related to the capacity of Rh, Ru and Ir to be oxidized at lower potential than platinum. This will favor the adsorption of OH with the adatoms, leaving Pt free to oxidize NH_x species. As the presence of oxygenated species is supposed to favor the beginning of the reaction, the NH_3 oxidation is supposed to start at lower potential. In order to measure that, the onset potential is defined as the potential in which 3% of the maximum current is reached. Results are compiled in the Fig. 13 for all alloys and different thickness. In this graphical, the onset potential decrease for all alloys. For more, it can be pointed out that thickness doesn't appear as a factor. Two behaviors are visible. The first one regroups Pt-Rh, Pt-Pd and Pt-Ru while the Pt-Ir is an exception and presents another comportment. For the 3 first alloys, the decrease is linear, sign of a progressive influence of the adatoms. As it was already mentioned for thin Pt-Ir films,³⁸ the onset potential is relatively stable at 0.53 V for $x > 60$ at.% before to drop at 0.43 V for $x < 30$ at.% and to stay stable. This behavior is confirmed for thicker films. Contrary to other alloys, introducing iridium into the platinum matrix seems to extend the platinum behavior without progressive influence. The slight decreasing observed in the platinum rich region (starting at 0.53 V for Pt to 0.51 V for $\text{Pt}_{65}\text{Ir}_{35}$) is the same order of magnitude that the shift measured previously in Pt films deposited at different temperature.⁶¹ Based on the work of Vidal-Iglesias et al.²⁶ this decreasing was related to an extension of the Pt(100) terraces width (between 3 to 9 atoms). Extended to Pt-Ir system, it is as if iridium contributed to obtain larger (100) Pt like terraces. This result is coherent with previous results.³⁸

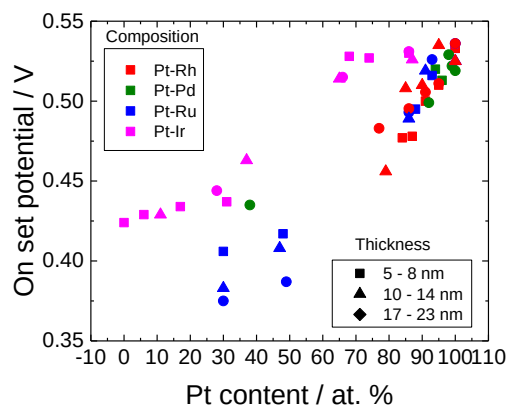


Fig. 13 : Variation of the onset potential with respect to the Pt content for Pt-Rh, Pt-Pd, Pt-Ru and Pt-Ir systems for different thickness.

This leads to another hypothesis: the presence of the adatoms allows to improve the epitaxial growth of the film during the deposition. The deposition of Ni buffer layer helps considerably to promote a platinum Pt(001)[010]//[010](001)MgO cube-on-cube epitaxial relation on the MgO. This is explained by the good affinity of nickel to oxygen. A similar approach can be used in the case of Rh, Ru and Ir. Indeed, the oxygen affinity of these 3 metals are much larger than Pt. This is measured by $\Delta G^0_{\text{formation}}$ of the metal-oxygen bond and they affinity to form a metal oxide. Using this, it can be hypothesized that the presence of Rh, Ru or Ir would help reducing the interfacial energy between the MgO substrate and the growing layer. This decreasing of the interface energy will promote layer by layer growth mode, thus favoring the formation of larger (100) terraces. Following this growing mode hypothesis, (i) the increasing of the oxidation current density observed for very thin Pt-Rh, Pt-Ru or Pt-Ir film can be explained, (ii) it is coherent with the absence of the same improvement for Pt-Pd system – palladium has a poor oxygen affinity, and (iii) the improvement is not observed for thicker films because after a certain thickness, the interaction of the substrate disappear and the growth is film on film. Concerning the oxidation reaction of HN_3 , these results confirm that the main factor that has an impact is the width of terraces (100). This is in agreement with previous study on Pt^{24-26, 34} and coherent with previous results on polyoriented Pt-Ir alloys deposited by PLD³⁹ or electrodeposited nanoparticles of Pt partially covered by Ir.⁷³ As it was previously demonstrated by De Vooys et al.⁴³ whether Rh, Pd, Ru or Ir dehydrogenate NH_3 at a significantly lower potential comparing to Pt, leading to a fast surface N_{ads} poisons. That fact easily explain why poor Pt-content alloys are not active for ammonia oxidation. But the decay observed of the ammonia oxidation current is faster than the decreasing of the Pt-content (inserts in Fig. 9). This can be explain by a loss in Pt (100) oriented terraces widths that also decrease the platinum efficiency. This global drop of the signal in CV was already reported by Vidal-Iglesias et al. using Pt-M (M = Rh, Pd and Ru) 4 nm nanoparticles.⁴⁷ But the Pt-rich region (more than 80% in Pt content) was not studied neither the de-poisoning behavior.

But an explanation based on the terraces cannot explain the capacity of the surface to be desorb surface poisons easily for some alloys. For this ability, a bi-functional effect could be in part responsible. In the three systems that are more effective than

platinum, the adatoms demonstrate a good aptitude to dehydrogenate ammonia at a relatively lower potential compared to Pt with a fast rate of conversion. Used alone, the dehydrogenation is too important and the deactivation of the catalyst surface is almost instantaneous, making it useless. However, with the presence of platinum the recombination of partially dehydrogenated intermediate species will be able to take place on Pt (100) sites. The ratio of M has to be optimised to prevent the fast and complete dehydrogenation of ammonia to prevail over the recombination step on platinum.

Further analysis of the experimental data allowed us to obtain additional insight into one of the most elusive mechanistic aspects of ammonia oxidation: the molecular event giving rise to the so-called oxidation 'pre-peak'. Not only does this feature invariably accompany ammonia oxidation at Pt(100) single-crystals, but it is also visible for the preferentially-oriented PtM alloys (see figure 9 and 14) discussed in our paper. Its position reflects the crystalline state of the surface, shifting from 0.38 V at Pt(100) to lower potentials at stepped surface.²⁴ The origin of the pre-peak is still a matter of controversy:^{21, 23-24, 28, 74} it was generally ascribed to the adsorption of NH₃, followed by a fast dehydrogenation forming a NH_{2,ads} adlayer. However, evidence for an alternative explanation was put forward in a more recent paper,⁷⁴ analysing the pH effect on the peak potential. It was shown that the pre-peak shifts as a function of pH by 62 mV per unit pH, thus very close to the 60 mV per unit pH predicted for processes that involve the same number of protons and electrons. In addition, the charge measured for the pre-peak corresponded almost perfectly to that of hydrogen desorption for Pt(100) in blank KOH, 200 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, which strongly indicates that ammonia adsorbs without dehydrogenation and simply replaces desorbed hydrogen. To verify this hypothesis, we carried out a systematic comparison of the charges associated with the pre-peak (A_{NH_3} , refer to Figure 14 for the integration) and with hydrogen desorption (A_{H}) for all the preferentially-oriented (100) alloys prepared in this study. This analysis is summarized in Figure 15. The ratio between (A_{NH_3}) and (A_{H}) is in all cases very close to 1 ± 0.05 . This result is consistent with a simple adsorption of NH₃ during the prepeak, as pointed out by Katsounaros *et al.*⁷⁴ Our results indicate that ammonia does not dehydrogenate upon adsorption at Pt-M alloys, regardless of the nature of M, thus generalizing the observations reported for Pt(100). Our experimental results also indicate that the M-NH₃ bond is weaker than M-H

throughout the Pt-M series, which agrees with DFT calculations for Pt, Rh and Pd single-crystal surfaces.⁷⁵ In turn, this implies that the promoting effect of the alloyed metals must operate at a later reaction step than ammonia adsorption, which is also in line with indications from DFT.

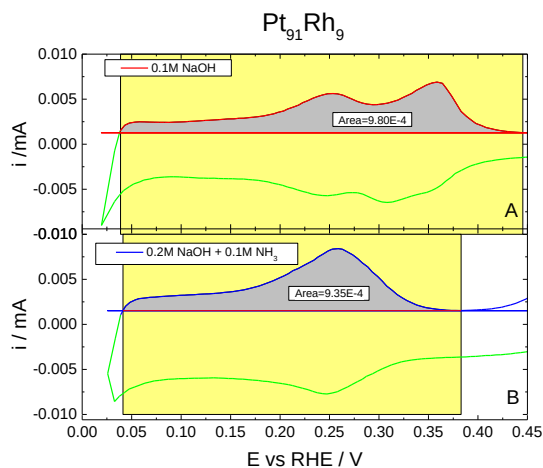


Fig. 14 : Voltammetric profiles of Pt₉₁Rh₉ 4.4 nm film recorded at 20mV.s⁻¹ in (A) 0.1M NaOH and (B), 0.2 M NaOH + 0.1 M NH₃. Area are calculated by integration of the positive sweep in the low potential region.

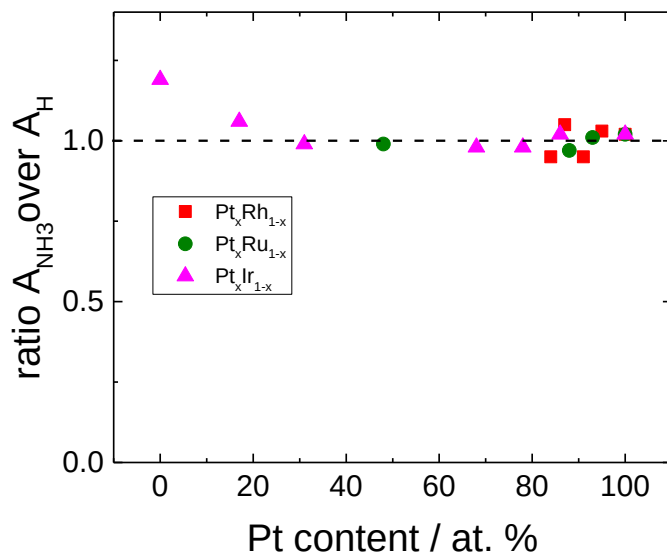


Fig. 15 : ratio between hydrogen (A_H) and NH₃ (A_{NH_3}) charge area versus the Pt content for Pt-Rh, Pt-Ru and Pt-Ir systems. Charge area have been calculated following the example of Fig. 14.

5.6.5. Conclusion

Thin films with a thickness between 5 and 20 nm have been successfully synthesized in the whole stoichiometry range for Pt_xM_{1-x} ($M = Rh, Pd, Ru$ or Ir) by PLD. The synthesis technique has allowed to obtain the desired (100) preferential orientation while keeping a low surface roughness. XRD highly preferential orientation was confirmed by electrochemical characterization. Platinum was chosen as main metal because of its interesting ability versus ammonia oxidation. The second metal was chosen on its ability to dehydrogenate ammonia and also so as a possible inhibitor of the main surface poison (N_{ad}). At the same time, rich Pt-Ir, Pt-Pd and Pt-Ru systems have demonstrated a good dehydrogenation performance while keeping an effective N_{ads} limitation. On its side, Pt-Rh alloy wasn't effective for N_{ads} desorption but allows to keep more Pt sites free for NH_3 oxidation by preferentially reaction with OH^- .

The preferential (100) oriented cubic Pt-M systems allows to combine the advantage of the (100) Pt terraces beneficial effect on ammonia oxidation with a good ability to desorb surface poisons. This two factors are crucial for the development of an efficient catalytic surface for direct electrochemical ammonia oxidation. It can also be mentioned that films alloys elaborated by this out of equilibrium deposited technique, can be used for a wide choice of oxido-reduction reactions (methanol, hydrazine, nitrites, nitrates). Like ammonia oxidation, these reaction are sensitive to the surface composition and organisation.

5.6.6. References

1. N. V. Rees and R. G. Compton, Carbon-Free Energy: a Review of Ammonia- and Hydrazine-Based Electrochemical Fuel Cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1255-1260.
2. F. Schüth; R. Palkovits; R. Schlögl and D. S. Su, Ammonia as a Possible Element in an Energy Infrastructure: Catalysts for Ammonia Decomposition. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6278-6289.
3. E. J. Cairns; E. L. Simons and A. D. Tevebaugh, Ammonia–Oxygen Fuel Cell. *Nature* **1968**, 217, 780-781.
4. K. Kordesch; J. Gsellmann; M. Cifrain; S. Voss; V. Hacker; R.R. Aronson; C. Fabjan; T. Hejze and J. Daniel-Ivad, *J. Power Sources* **1999**, 80, 190-197.
5. T. Hejze; J.O. Besenhard; K. Kordesch; M. Cifrain; P.R. Aronsson, Current Status of Combined Systems Using Alkaline Fuel Cells and Ammonia as a Hydrogen Carrier. *J. Power Sources* **2008**, 176, 490-493.
6. A. Wojcik; H. Middleton; I. Damopoulos; J. Van Herle, *J. Power Sources* **2003**, 118, 342-348.
7. L. Zhou; Y.F. Cheng, Catalytic Electrolysis of Ammonia on Platinum in Alkaline Solution for Hydrogen Generation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 5897-5904.
8. V. Alagharu; S. Palanki; K.N. West, Analysis of Ammonia Decomposition Reactor to Generate Hydrogen for Fuel Cell Applications. *J. Power Sources* **2010**, 195, 829-833.
9. M. Muthuvel and G. G. Botte, Trends in ammonia electrolysis. *Mod. Aspect Electrochem.* **2009**, 45, 207-245.
10. F. Vitse; M. Cooper and G.G. Botte, On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production. *J. Power Sources* **2005**, 142, 18-26.
11. B. K. Boggs; G. G. Botte, On-Board Hydrogen Storage and Production: An Application of Ammonia Electrolysis. *J. Power Sources* **2009**, 192, 573-581.

12. L. Marinčič; F.B. Leitz, *J. Appl. Electrochem.* **1978**, 8, 333-345.
13. E.J. Biddinger E.P. Bonnin, G.G. Botte, *J. Power Sources* **1978**, 182, 284.
14. B.A. López de Mishima; D. Lescano; T. Molina Holgado; H.T. Mishima, Electrochemical oxidation of ammonia in alkaline solutions: its application to an amperometric sensor. *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 395-404.
15. N.J. Bunce; D. Bejan, Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 8085-8093.
16. K. Endo; Y. Katayama; T. Miura, A rotating disk electrode study on the ammonia oxidation. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 2181-2185.
17. H.G. Oswin; M. Salomon, *Can. J. Chem.* **1963**, 41, 1686-1694.
18. H. Gerischer; A. Mauerer, Studies On Anodic Oxidation Of Ammonium On Platinum Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfac.* **1970**, 25, 421-433.
19. S. Wasmus; E.J. Vasini; M. Krausa; H.T. Mishima; W. Vielstich, DEMS-cyclic voltammetry investigation of the electrochemistry of nitrogen compounds in 0.5 M potassium hydroxide. *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 23-31.
20. A.H. Wonders J.F.E. Gootzen, W. Visscher, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 1851-1861.
21. F.J. Vidal-Iglesias; J. Solla-Gullón; J.M. Feliu; H. Baltruschat; A. Aldaz, DEMS Study of Ammonia Oxidation on Platinum Basal Planes. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 588, 331-338.
22. A.C.A. de Vooy; M.F. Mrozek; M.T.M. Koper; R.A. van Santen; J.A.R. van Veen; M.J. Weaver, The Nature of Chemisorbates Formed from Ammonia on Gold and Palladium Electrodes as Discerned from Surface-Enhanced Raman. *Electrochem. Commun.* **2001**, 3, 293-298.
23. V. Rosca; M.T.M. Koper, Electrocatalytic oxidation of ammonia on Pt(111) and Pt(100) surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2513-2524.

24. F.J. Vidal-Iglesias; N. Garcíá-Aráez; V. Montiel; J.M. Feliu; A. Aldaz, Selective Electrocatalysis of Ammonia Oxidation on Pt(1 0 0) Sites in Alkaline Medium. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 22-26.
25. F.J. Vidal-Iglesias; J. Solla-Gullón; P. Rodríguez; E. Herrero; V. Montiel; J.M. Feliu; A. Aldaz, Shape-dependent electrocatalysis: ammonia oxidation on platinum nanoparticles with preferential (100) surfaces. *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 1080–1084.
26. F.J. Vidal-Iglesias; J. Solla-Gullón; V. Montiel; J.M. Feliu; A. Aldaz, Ammonia Selective Oxidation on Pt(100) Sites in an Alkaline Medium. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12914-12919.
27. C. Zhong; W.B. Hu; Y.F. Cheng, Recent advances in Electrocatalysts for Electro-Oxidation of Ammonia. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 3216-3238.
28. D.A. Finkelstein; E. Bertin; S. Garbarino; D. Guay, Mechanistic Similarity in Catalytic N₂ Production from NH₃ and NO₂[–] at Pt(100) Thin Films: Toward a Universal Catalytic Pathway for Simple N-Containing Species, and Its Application to in Situ Removal of NH₃ Poisons. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 9860-9878.
29. K. Yao; Y. F. Cheng, Electrodeposited Ni–Pt Binary Alloys as Electrocatalysts for Oxidation of Ammonia. *J. Power Sources* **2007**, 173, 96-101.
30. X. H. Deng; Y. T. Wu; M. F. He; C. Y. Dan; Y. J. Chen; Y. D. Deng; D. H. Jiang and C. Zhong, *Acta Chim. Sin.* **2011**, 69, 1041-1046.
31. J. Liu; W. B. Hu; C. Zhong and Y. F. Cheng, *J. Power Sources* **2013**, 223, 165-174.
32. C. Zhong; W. B. Hu and Y. F. Cheng, *J. Power Sources* **2011**, 196, 8064-8072.
33. E. Bertin; S. Garbarino; D. Guay; J. Solla-Gullón; F.J. Vidal-Iglesias; J.M. Feliu, Electrodeposited platinum thin films with preferential (100) orientation: Characterization and electrocatalytic properties for ammonia and formic acid oxidation. *J. Power Sources* **2013**, 225, 323-329.

34. R.M. Arán-Ais; M.C. Figueiredo; F.J. Vidal-Iglesias; V. Climent; E. Herrero; J.M. Feliu, On the behavior of the Pt(1 0 0) and vicinal surfaces in alkaline media. *Electrochim. Acta* **2011**, 58, 184-192.
35. H. Li; F. Calle-Vallejo; M. J. Kolb; Y. Kwon; Y. Li; M. T. M. Koper, Why (1 0 0) Terraces Break and Make Bonds: Oxidation of Dimethyl Ether on Platinum Single-Crystal Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14329-14338.
36. E. P. Bonnin; E. J. Biddinger and G. G. Botte, Effect of Catalyst on Electrolysis of Ammonia Effluent. *J. Power Sources* **2008**, 182, 284-290.
37. C. M. Hung, Electrochemical Properties of PtPdRh Alloy Catalysts for Ammonia Electrocatalytic Oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 13815-13821.
38. D. Guay N. Sacré; M. Duca; S. Garbarino; R. Imbeault; A. Wang; J. Galipaud; G. Hufnagel; A. Ruediger; L. Roué, Tuning Pt-Ir interactions for NH₃ electrocatalysis. *ACS Catal.* **2017**.
39. R. Imbeault; D. Finkelstein; D. Reyter; S. Garbarino; L. Roué; D. Guay, Kinetically stable Pt_xIr_{100-x} alloy thin films prepared by pulsed laser deposition: Oxidation of NH₃ and poisoning resistance. *Electrochim. Acta.* **2014**, 142, 289-298.
40. N. M. Marković and P. N. Ross Jr, *Surf. Sci. Rep.* **2002**, 45, 121-229.
41. V. Jalan and E. J. Taylor, IMPORTANCE OF INTERATOMIC SPACING IN CATALYTIC REDUCTION OF OXYGEN IN PHOSPHORIC-ACID. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 2299-2302.
42. T. Toda; H. Igarashi; H. Uchida and M. Watanabe, Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 3750-3756.
43. A.C.A. de Voors; M.T.M. Koper; R.A. van Santen; J.A.R. van Veen, The Role of Adsorbates in the Electrochemical Oxidation of Ammonia on Noble and Transition Metal Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 506, 127-137.
44. *ASM Handbook: Volume 3: Alloy Phase Diagrams, 10th Edition.*

45. D. W. McKee; A. J. Scarpellino Jr; I. F. Danzig and M. S. Pak, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 562-568.
46. E. Moran; C. Cattaneo; H. Mishima; B.A. López de Mishima; S.P. Silvetti; J.L. Rodriguez; E. Pastor, Ammonia Oxidation on Electrodeposited Pt–Ir Alloys. *J. Solid State Elect.* **2008**, *12*, 583-589.
47. F.J. Vidal-Iglesias; J. Solla-Gullón; V. Montiel; J.M. Feliu; A. Aldaz, Screening of Electrocatalysts for Direct Ammonia Fuel Cell: Ammonia Oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and Preferentially Oriented Pt(1 0 0) Nanoparticles. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 448-456.
48. B. K. Boggs; G. G. Botte, Optimization of Pt–Ir on Carbon Fiber Paper for the Electro-Oxidation of Ammonia in Alkaline Media. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 5287-5293.
49. S. T. Christensen and J. W. Elam, Atomic Layer Deposition of Ir-Pt Alloy Films. *Chem. Mater* **2010**, *22*, 2517.
50. I. Radev; G. Topalov; E. Lefterova; G. Ganske; U. Schnakenberg; G. Tsotridis; E. Slavcheva, Optimization of Platinum/Iridium Ratio in Thin Sputtered Films for PEMFC Cathodes. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7730-7735.
51. K. Endo; K. Nakamura; Y. Katayama; T. Miura, Pt–Me (Me = Ir, Ru, Ni) Binary Alloys as an Ammonia Oxidation Anode. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 2503-2509.
52. E. Irissou; F. Laplante; S. Garbarino; M. Chaker; D. Guay, Structural and Electrochemical Characterization of Metastable PtAu Bulk and Surface Alloys Prepared by Crossed-Beam Pulsed Laser Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2192-2199.
53. R. Imbeault; D. Reyter; S. Garbarino; L. Roué; D. Guay, Metastable AuxRh100–x Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition for the Electrooxidation of Methanol. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5262-5269.
54. R. Imbeault; A. Pereira; S. Garbarino; D. Guay, Oxygen Reduction Kinetics on PtxNi100–x Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B1051-B1058.

55. J. Galipaud; C. Roy; M. H. Martin; S. Garbarino; L. Roué; D. Guay, Electrooxidation of Ammonia at Tuned (100)Pt Surfaces by using Epitaxial Thin Films. *ChemElectroChem*. **2015**, 2, 1187-1198.
56. M. H. Martin; J. Galipaud; A. Tranchot; L. Roué; D. Guay, Measurements of hydrogen solubility in $\text{Cu}_x\text{Pd}_{100-x}$ thin films. *Electrochimica Acta* **2013**, 90, 615-622.
57. T. Swanson, *Nati. Bur. Stand.* **1953**, I.
58. F. Swanson, *Nati. Bur. Stand.* **1953**, III.
59. A. Kern and W. Eysel, *Mineralogisch-Petrograph. Inst.* **1993**.
60. T. B. Massalski; H. Okamoto; P. R. Subramanian and L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International: 1990.
61. N. Sacré; G. Hufnagel; J. Galipaud; E. Bertin; S. A. Hassan; M. Duca; L. Roué; A. Ruediger; S. Garbarino; D. Guay, Pt Thin Films with Nanometer-Sized Terraces of (100) Orientation. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 12188-12198.
62. J.L. Menéndez; P. Caro; A. Cebollada, Epitaxy, strain and morphology of low Ar pressure sputtered Pt thin films. *J. Cryst. Growth* **1998**, 192, 164-174.
63. Y. Tolstova; S. T. Omelchenko; A. M. Shing; H. A. Atwater, Heteroepitaxial growth of Pt and Au thin films on MgO single crystals by bias-assisted sputtering. *Sci Rep.* **2016**, 6, 1-6.
64. J. Narayan; P. Tiwari; K. Jagannadham; O.W. Holland, Formation of epitaxial and textured platinum films on ceramics-(100) MgO single crystals by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 2093-2095.
65. Y. Takai; M. Sato, Epitaxial Growth of Platinum Thin Films on (100) MgO by Pulsed Laser Deposition. *Supercond. Sci. Technol.* **1999**, 12, 486-490.
66. M. Morcette; A. Gutierrez-Llorente; W. Seileir; J. Perrière; A. Laurent; P. Barboux, *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 5100-5106.
67. M. Lukaszewski and A. Czerwinski, Electrochemical Behavior of Pd–Rh Alloys. *J. Solid State Elect.* **2007**, 11, 339-349.

68. D. Armand and J. Clavilier, Quantitative analysis of the distribution of the hydrogen adsorption states at platinum surfaces: Part II. Application to Pt (110), stepped and polyoriented platinum surfaces in sulphuric acid medium. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 233, 251-265.
69. J. Solla-Gullón; P. Rodríguez; E. Herrero; A. Aldaz and J. M. Feliu, Surface characterization of platinum electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1359-1373.
70. F. T. Wagner and P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 150, 141-164.
71. S. Le Vot; L. Roué; D. Bélanger, Synthesis of Pt-Ir Catalysts by Coelectrodeposition: Application to Ammonia Electrooxidation in Alkaline Media. *J. Power Sources* **2013**, 223, 221-231.
72. M. Duca; N. Sacré; A. Wang; S. Garbarino; D. Guay, Enhanced electrocatalytic nitrate reduction by preferentially-oriented (100) PtRh and PtIr alloys: the hidden treasures of the 'miscibility gap'. *Appl. Catal. B* **2018**, 221, 86-96.
73. N. Nzone Fomena; S. Garbarino; J. Gaudet; L. Roué; D. Guay, Nanostructured Pt Surfaces with Ir Submonolayers for Enhanced NH₃ Electro-oxidation. *ChemElectroChem.* **2017**, 4, 1327-1333.
74. I. Katsounaros; T. Chen; A. A. Gewirth; N. M. Markovic; M. T. M. Koper, Evidence for Decoupled Electron and Proton Transfer in the Electrochemical Oxidation of Ammonia on Pt(100). *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 387-392.
75. G. Novell-Leruth; A. Valcárcel; J. Pérez-Ramírez; J. M. Ricart, Ammonia Dehydrogenation over Platinum-Group Metal Surfaces. Structure, Stability, and Reactivity of Adsorbed NH_x Species. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 860-868.

CHAPITRE 6

Conclusions et perspectives

Le but de ces travaux était principalement de concevoir un catalyseur performant pour l'oxydation de l'ammoniaque et ainsi éventuellement de servir de surface réactive pour un capteur dans la région de la dizaine de ppb. Afin de parvenir à ce résultat, l'objectif était de combiner deux approches qui étaient étudiées séparément. La première étant de favoriser une surface de platine avec des terrasses de type (100) et la seconde de former des alliages moins sensibles à l'empoisonnement. La synthèse par PLD a été choisie, car des travaux précédents dans notre équipe ont montré la possibilité de réaliser ces deux aspects indépendamment. Pour le premier point, Galipaud et al.¹¹⁴ ont démontré la possibilité d'utiliser la PLD pour obtenir des films de Pt (100). Les travaux de Imbeault et al.³⁸ ont eux permis d'obtenir un alliage de Pt-Ir polycristallin avec une certaine résistance à l'empoisonnement.

La première phase de ces travaux a donc été de comprendre et d'optimiser la déposition de film de platine préférentiellement orienté (100). Il a ensuite été possible d'utiliser la même technique pour former des alliages. Le système platine-iridium a été étudié en premier car l'atome d'iridium est de dimension proche de l'atome de platine, ce qui minimise la déformation de la maille cristalline. Finalement, il a été possible de déposer l'ensemble des alliages potentiellement intéressant pour l'oxydation de l'ammoniaque et de les comparer les uns aux autres.

6.1.DÉPOSITION PAR PLD

La PLD a montré son potentiel afin de déposer plusieurs métaux de transition et de former des alliages sur toute l'échelle de composition. Étant une technique de déposition hors équilibre, elle permet d'utiliser des températures bien inférieures à celle de formation des alliages par méthode traditionnelle. Elle permet en plus de conférer aux films une structure proche d'un monocristal tout en étant infiniment plus simple à mettre en place. Pour l'ensemble des alliages, les études de DRX ont démontré le caractère fortement orienté des dépôts ainsi que leurs croissances de type cube sur cube par rapport au substrat de MgO. Cette orientation préférentielle a également été confirmée pour la surface des films par électrochimie. La surface catalytique présente donc l'organisation voulue pour optimiser la réaction d'oxydation de l'ammoniaque.

En jouant sur les paramètres de déposition, il est possible de moduler les paramètres structuraux des films. Par exemple, en variant la température de déposition, la déformation de la maille cristalline va changer. De cette façon, il est possible de moduler la distance interatomique. La modification de la température de déposition va également influencer l'organisation des atomes de surface. Ainsi, pour le platine, la largeur des terrasses de type (100) va augmenter avec la température jusqu'à un maximum situé entre 300 et 400°C avant de diminuer. Mais ce paramètre va également être influencé par la présence de l'ad-atome ajouté lors de la formation d'alliage.

En effet, à la fois l'iridium, le rhodium et le ruthénium ont une meilleure affinité avec l'oxygène du substrat que le platine. Ceci améliore l'énergie d'interface entre le substrat et le dépôt, ce qui favorise une croissance couche par couche et donc une plus grande longueur de terrasse. Cet effet est perdu lorsque l'épaisseur des films augmente car l'interaction avec le substrat diminue. Les interactions de croissance sont alors film / film.

Les propriétés des films dépendent de nombreux facteurs (température de déposition, épaisseur, composition, etc...), mais la PLD s'impose comme une technique extrêmement intéressante pour la formation d'électrodes orientées afin d'obtenir des surfaces aux propriétés catalytiques de premier ordre.

6.2.ÉLECTROCHIMIE

L'ensemble des films a démontré une bonne stabilité en électrochimie. Il faut cependant s'assurer lors de la synthèse de faire des films suffisamment épais pour qu'il recouvre l'ensemble du substrat pour que la surface soit conductrice. Cette épaisseur dépend principalement de l'élément déposé ainsi que de la température de déposition.

Les films orientés (100) de platine et certaines compositions d'alliage présentent globalement une activité intéressante pour l'oxydation de l'ammoniaque. En effet, la densité de courant obtenue est environ la moitié de celle mesurée avec un monocristal de platine.¹⁵⁷ Ce qui est une performance intéressante pour une surface synthétisée plus facilement qu'un monocristal.

6.2.1. Utilisation de l'ammoniaque comme sonde électrochimique

Comme les films déposés de platine ont montré une très bonne sensibilité à l'oxydation de l'ammoniaque, il a été possible de les comparer aux résultats réalisés sur des monocristaux de platine.³⁰ L'incidence de la température de déposition et de l'épaisseur sur la taille des terrasses de type (100) a ainsi été finement étudiée ainsi que les différents modes de croissance des films. Ces mesures ont pu être faites, car la densité de courant de l'oxydation de l'ammoniaque est très marquée et qu'il est stable lorsque la variation de potentiel se fait en restant dans la région de formation de N_2 .

Alors que l'utilisation de l'acide sulfurique est habituellement utilisée pour connaître l'état d'orientation de la surface du platine et de quantifier les orientations primaires – (100), (110) et (111) – l'ammoniaque permet de mesurer la largeur des terrasses (100). Ainsi les calculs réalisés à partir de la région de l'adsorption de l'hydrogène en milieu H_2SO_4 permettent de connaître la proportion des différentes orientations de surface. Ces résultats n'ont pas montré de changement sur le nombre total de site (100) lorsque la température de déposition varie. Par contre, les mesures effectuées avec l'ammoniaque montrent une augmentation de la largeur des terrasses passant 5 à 9 atomes entre 100 et 300°C avant de diminuer de nouveau après 400°C. La température de déposition des films de platine ne modifie donc pas la quantité de sites (100) à la surface, mais modifie la taille des terrasses (100).

L'utilisation de l'ammoniaque permet ainsi de mieux caractériser les films déposés par PLD mais ne s'applique que pour les films de platine. En effet ces calculs sont réalisés en utilisant la variation de différents paramètres calibrés sur des monocristaux de platine. Or ces mêmes paramètres sont également influencés par la présence de l'ad-atome qui est alors prédominant, ce qui rend les calculs impossibles.

D'autres sondes comme le monoxyde de carbone (CO) pourraient également fournir des informations complémentaires sur la structure cristalline de la surface et sur la formation d'alliage. Mais l'utilisation du CO est beaucoup plus dangereuse que celle de l'ammoniaque. Le choix de l'ammoniaque est donc privilégié afin de garantir une meilleure sécurité de mesure.

6.2.2. Comparaison des alliages en présence d'ammoniaque

Quelle que soit la composition du film déposé, la structure et l'état de surface sont comparables d'un dépôt à l'autre. Cette similitude permet de minimiser les effets de structure sur la réaction d'oxydation de l'ammoniaque et de pouvoir comparer directement les différents effets d'alliages. Globalement, les résultats sont cohérents avec ceux déjà présentés dans la littérature tout en mettant en avant certaines contradictions.

Comme il a été suggéré à plusieurs reprises,³³ le système Pt-Ir fournit la meilleure densité de courant. Si la plage de composition la plus efficace reste similaire aux études précédentes – entre 70 et 90% en platine,^{38, 109, 112} l'effet ne se limite pas à un empoisonnement moins marqué mais également à une amélioration de la densité de courant par rapport au platine pur. Ainsi une composition 50 : 50 en platine et iridium permet d'obtenir une densité de courant équivalente à une électrode en platine, ce qui réduit le coût de fabrication.

Cependant, en augmentant l'épaisseur du film, l'effet bénéfique de l'iridium sur la densité du courant d'oxydation disparaît. Ce résultat tend à montrer que l'effet n'est pas causé par un effet d'alliage mais plutôt par un effet de structure. En effet, comme l'iridium permet d'améliorer la croissance épitaxiale des films en diminuant l'énergie d'interaction entre le film et le substrat, il favorise la formation de plus longues terrasses (100). Or la réaction d'oxydation de l'ammoniaque étant très sensible à la dimension de ces terrasses, elle est alors favorisée.

Cette conclusion est appuyée par les résultats des trois autres systèmes (Pt-Rh, Pt-Pd et Pt-Ru). Pour les systèmes comportant un ad-atome ayant une plus forte affinité avec l'oxygène que le platine – rhodium et ruthénium – on retrouve un comportement similaire à celui décrit avec l'iridium. Ainsi, la densité de courant des films d'environ 5 nm d'épaisseur est améliorée de 210%, 60% et 22% par rapport au platine pour le Pt₉₅Rh₅, le Pt₉₃Ru₉ et le Pt₇₄Ir₂₆. Les distances interatomiques mesurées pour ces mêmes films sont de 3.942, 3.927 et 3.932 Å pour Rh, Ru et Ir respectivement. Ces valeurs ne montrent pas de distance interatomique commune, ce qui écarte l'hypothèse d'une distance entre les atomes favorable pour la réaction. Dans le cas du palladium, qui a une

faible affinité avec l'oxygène, aucune amélioration de la densité du courant n'est mesurée. Comme pour l'iridium, une augmentation de l'épaisseur des films de Pt-Rh et Pt-Ru supprime l'effet positif d'une faible proportion de l'ad-atome. Pour ces épaisseurs, la diminution de la proportion de platine engendre une diminution rapide de la densité du courant. Ainsi, l'amélioration de la densité de courant peut être expliquée par l'augmentation de la taille des terrasses favorisées par un ad-atome ayant une forte affinité avec l'oxygène. Pour les films plus épais, cet effet est perdu car les atomes déposés ne perçoivent plus l'interaction avec le substrat. Afin d'optimiser la densité de réaction, le paramètre le plus important apparaît comme étant d'ordre structurel avec une optimisation de la taille des terrasses (100).

Le comportement des films par rapport à l'empoisonnement est différent de celui observé précédemment. Ce qui met en évidence un autre mécanisme. Dans ce cas, les systèmes Pt-Ir, Pt-Pd et Pt-Ru montrent un des-empoisonnement plus efficace de la surface comparativement au platine pur. En effet, une proportion variant entre 10 et 30% d'ad-atome permet de recouvrir plus 95% du signal avant empoisonnement alors que cette proportion n'est que de 80% pour le platine. La présence de rhodium produit une diminution de la part de signal retrouvé après empoisonnement. Le point commun entre l'iridium, le palladium et le ruthénium qui permet d'expliquer le dé-empoisonnement plus efficace de la surface est leur habileté à pouvoir déshydrogéner NH_3 plus efficacement que le platine. Il se formerait alors un effet d'alliage qui créer un équilibre entre la déshydrogénation de NH_3 et la désorption des N_{ads} .

La diversité des conclusions que l'on retrouve dans cette étude et dans la littérature traduit une grande complexité de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque avec un catalyseur métallique. De nombreux paramètres sont à prendre en considération comme l'orientation de surface, les effets d'alliages, les modifications des niveaux d'énergies des couches électroniques, etc... Cependant, il semble clair que le paramètre principal afin d'optimiser l'intensité de la réaction est une surface de platine avec de longues terrasses (100). Afin de faciliter le dé-empoisonnement, la formation d'alliage avec Ir ou Ru créer un effet d'alliage bénéfique. Il faut donc trouver un compromis entre intensité du signal et résistance à l'empoisonnement en fonction de l'application visée.

6.3.PERSPECTIVES

Les perspectives débouchant de ces travaux sont diverses et agissent soit directement sur l'amélioration de la surface catalytique, soit sur une application industrielle ou encore sur l'adaptation à d'autres réactions.

Il a été démontré que la taille des terrasses (100) était l'élément principal afin d'optimiser la densité du courant d'oxydation de la réaction. Deux pistes peuvent être facilement envisageables. La première est d'optimiser la température de déposition pour chaque alliage et ainsi favoriser la formation de longues terrasses (100). L'autre possibilité est d'améliorer l'état de surface du substrat en diminuant le nombre de défauts. Comme le film déposé est très sensible au substrat, moins il y aura de défauts à sa surface, plus les terrasses du dépôt pourront être longues. Plusieurs procédures peuvent être mises en place qui augmenteront la durée et le prix de la fabrication. Mais un simple recuit à très haute température pourrait permettre de supprimer simplement un grand nombre de défauts.

Les surfaces testées dans ce travail ont démontré leurs potentiels comme catalyseur efficace qui pourrait être utilisé dans un capteur. La faible surface active nécessaire dans cette application combinée à la très faible épaisseur des dépôts (environ 10 nm) font que le prix resterait limité malgré le prix des matériaux. L'intégration dans un détecteur complet demande encore du développement mais il serait possible de l'utiliser dans la gamme de la dizaine de ppb. Dans la configuration actuelle, ce détecteur ne serait utile qu'en milieu aqueux. Mais du développement peut être apporté pour par exemple utiliser une étape tampon dans laquelle l'ammoniac gazeux serait dissous en solution.

Enfin, la facilité de synthèse de nombreux alliages par PLD tout en leur donnant une orientation préférentielle ouvre la porte à l'étude de nombreuses réactions électrochimiques. Outre l'ensemble des composés azotés (nitrates, nitrites, hydrazine, etc), le méthanol ou l'acide formique font partie des exemples de réactions qui pourraient être améliorés en travaillant sur un catalyseur d'alliage orienté.

Références Bibliographiques

1. G. Thomas; G. Parks, Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy. *U.S. Department of Energy* **2006**, 1-23.
2. S. Tissot; A. Pichard *Seuils de Toxicité Aiguë de l'Ammoniac (NH₃)* - INERIS; 2003.
3. B. Timmer; W. Olthuis; A. van den Berg, Ammonia Sensors and Their Applications—A Review. *Sens. Actuators B* **2005**, 107, 666-677.
4. N. V. Rees and R. G. Compton, Carbon-Free Energy: a Review of Ammonia- and Hydrazine-Based Electrochemical Fuel Cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1255-1260.
5. F. Schüth; R. Palkovits; R. Schlögl and D. S. Su, Ammonia as a Possible Element in an Energy Infrastructure: Catalysts for Ammonia Decomposition. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6278-6289.
6. E. J. Cairns; E. L. Simons and A. D. Tevebaugh, Ammonia–Oxygen Fuel Cell. *Nature* **1968**, 217, 780-781.
7. K. Kordesch; J. Gsellmann; M. Cifrain; S. Voss; V. Hacker; R.R. Aronson; C. Fabjan; T. Hejze and J. Daniel-Ivad, *J. Power Sources* **1999**, 80, 190-197.
8. T. Hejze; J.O. Besenhard; K. Kordesch; M. Cifrain; P.R. Aronsson, Current Status of Combined Systems Using Alkaline Fuel Cells and Ammonia as a Hydrogen Carrier. *J. Power Sources* **2008**, 176, 490-493.
9. A. Wojcik; H. Middleton; I. Damopoulos; J. Van Herle, *J. Power Sources* **2003**, 118, 342-348.
10. L. Zhou; Y.F. Cheng, Catalytic Electrolysis of Ammonia on Platinum in Alkaline Solution for Hydrogen Generation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 5897-5904.
11. V. Alagharu; S. Palanki; K.N. West, Analysis of Ammonia Decomposition Reactor to Generate Hydrogen for Fuel Cell Applications. *J. Power Sources* **2010**, 195, 829-833.

12. M. Muthuvel and G. G. Botte, Trends in ammonia electrolysis. *Mod. Aspect Electrochem.* **2009**, 45, 207-245.
13. F. Vitse; M. Cooper and G.G. Botte, On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production. *J. Power Sources* **2005**, 142, 18-26.
14. B. K. Boggs; G. G. Botte, On-Board Hydrogen Storage and Production: An Application of Ammonia Electrolysis. *J. Power Sources* **2009**, 192, 573-581.
15. L. Marinčič; F.B. Leitz, *J. Appl. Electrochem.* **1978**, 8, 333-345.
16. E.J. Biddinger E.P. Bonnin, G.G. Botte, *J. Power Sources* **1978**, 182, 284.
17. B.A. López de Mishima; D. Lescano; T. Molina Holgado; H.T. Mishima, Electrochemical oxidation of ammonia in alkaline solutions: its application to an amperometric sensor. *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 395-404.
18. D. Guay N. Sacré; M. Duca; S. Garbarino; R. Imbeault; A. Wang; J. Galipaud; G. Hufnagel; A. Ruediger; L. Roué, Tuning Pt-Ir interactions for NH₃ electrocatalysis. *ACS Catal.* **2017**.
19. N.J. Bunce; D. Bejan, Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 8085-8093.
20. K. Endo; Y. Katayama; T. Miura, A rotating disk electrode study on the ammonia oxidation. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 2181-2185.
21. H.G. Oswin; M. Salomon, *Can. J. Chem.* **1963**, 41, 1686-1694.
22. H. Gerischer; A. Mauerer, Studies On Anodic Oxidation Of Ammonium On Platinum Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfac.* **1970**, 25, 421-433.
23. S. Wasmus; E.J. Vasini; M. Krausa; H.T. Mishima; W. Vielstich, DEMS-cyclic voltammetry investigation of the electrochemistry of nitrogen compounds in 0.5 M potassium hydroxide. *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 23-31.
24. A.H. Wonders J.F.E. Gootzen, W. Visscher, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 1851-1861.

25. F.J. Vidal-Iglesias; J. Solla-Gullón; J.M. Feliu; H. Baltruschat; A. Aldaz, DEMS Study of Ammonia Oxidation on Platinum Basal Planes. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 588, 331-338.
26. A.C.A. de Vooy; M.F. Mrozek; M.T.M. Koper; R.A. van Santen; J.A.R. van Veen; M.J. Weaver, The Nature of Chemisorbates Formed from Ammonia on Gold and Palladium Electrodes as Discerned from Surface-Enhanced Raman. *Electrochem. Commun.* **2001**, 3, 293-298.
27. V. Rosca; M.T.M. Koper, Electrocatalytic oxidation of ammonia on Pt(111) and Pt(100) surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2513-2524.
28. F.J. Vidal-Iglesias; N. Garcíá-Aráez; V. Montiel; J.M. Feliu; A. Aldaz, Selective Electrocatalysis of Ammonia Oxidation on Pt(1 0 0) Sites in Alkaline Medium. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 22-26.
29. F.J. Vidal-Iglesias; J. Solla-Gullón; P. Rodríguez; E. Herrero; V. Montiel; J.M. Feliu; A. Aldaz, Shape-dependent electrocatalysis: ammonia oxidation on platinum nanoparticles with preferential (100) surfaces. *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 1080–1084.
30. F.J. Vidal-Iglesias; J. Solla-Gullón; V. Montiel; J.M. Feliu; A. Aldaz, Ammonia Selective Oxidation on Pt(100) Sites in an Alkaline Medium. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12914-12919.
31. C. Zhong; W.B. Hu; Y.F. Cheng, Recent advances in Electrocatalysts for Electro-Oxidation of Ammonia. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 3216-3238.
32. D.A. Finkelstein; E. Bertin; S. Garbarino; D. Guay, Mechanistic Similarity in Catalytic N₂ Production from NH₃ and NO₂⁻ at Pt(100) Thin Films: Toward a Universal Catalytic Pathway for Simple N-Containing Species, and Its Application to in Situ Removal of NH₃ Poisons. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 9860-9878.
33. A.C.A. de Vooy; M.T.M. Koper; R.A. van Santen; J.A.R. van Veen, The Role of Adsorbates in the Electrochemical Oxidation of Ammonia on Noble and Transition Metal Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 506, 127-137.

34. F.J. Vidal-Iglesias; J. Solla-Gullón; V. Montiel; J.M. Feliu; A. Aldaz, Screening of Electrocatalysts for Direct Ammonia Fuel Cell: Ammonia Oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and Preferentially Oriented Pt(1 0 0) Nanoparticles. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 448-456.
35. R.M. Arán-Ais; M.C. Figueiredo; F.J. Vidal-Iglesias; V. Climent; E. Herrero; J.M. Feliu, On the behavior of the Pt(1 0 0) and vicinal surfaces in alkaline media. *Electrochim. Acta* **2011**, *58*, 184-192.
36. E. P. Bonnin; E. J. Biddinger and G. G. Botte, Effect of Catalyst on Electrolysis of Ammonia Effluent. *J. Power Sources* **2008**, *182*, 284-290.
37. C. M. Hung, Electrochemical Properties of PtPdRh Alloy Catalysts for Ammonia Electrocatalytic Oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 13815-13821.
38. R. Imbeault; D. Finkelstein; D. Reyter; S. Garbarino; L. Roué; D. Guay, Kinetically stable Pt_xIr_{100-x} alloy thin films prepared by pulsed laser deposition: Oxidation of NH₃ and poisoning resistance. *Electrochim. Acta*. **2014**, *142*, 289-298.
39. E. Irissou; F. Laplante; S. Garbarino; M. Chaker; D. Guay, Structural and Electrochemical Characterization of Metastable PtAu Bulk and Surface Alloys Prepared by Crossed-Beam Pulsed Laser Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2192-2199.
40. R. Imbeault; D. Reyter; S. Garbarino; L. Roué; D. Guay, Metastable Au_xRh_{100-x} Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition for the Electrooxidation of Methanol. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5262-5269.
41. R. Imbeault; A. Pereira; S. Garbarino; D. Guay, Oxygen Reduction Kinetics on Pt_xNi_{100-x} Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B1051-B1058.
42. K. Emerson; R. Lund; R. Thurston; R. Russo, Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. *J. Fish. Res. Board Can.* **1975**, *32*, 2379-2383.
43. J. Lavigne; L. A. Roy; G. Thériault, Section 4-B - Les Irritantes Pulmonaires. In *Guide toxicologique pour les urgences en santé environnementale*, 2004.

44. Environnement Canada, Ammoniac dans le milieu aquatique. *Loi canadienne sur la protection de l'environnement* **2001**.
45. Institut National de Recherche et de Sécurité, Fiche Toxicologique - Ammoniac et solutions aqueuses. **2007**, *FT 16*, 1-6.
46. D. Mann In *Global Ammonia Market Update*, Technologie Conference, Dubai, United Arab Emirates, Dubai, United Arab Emirates, 2009.
47. M. Appl, Ammonia. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Ed. Weinheim, 2006.
48. J. G .J. Olivier; A. F. Bouwman; K. W. Van der Hoek; J. J. M. Berdowski, Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x, NH₃, and N₂O in 1990. *Environ. Pollut.* **1998**, *102*, 135-148.
49. S. Portejoie; J. Martinez; G. Landmann, L'ammoniac d'origine agricole : impacts sur la santé humaine et animale et sur le milieu naturel. *Prod. Anim.* **2002**, *15*, 151-160.
50. Environnement Canada, Indicateurs canadiens de durabilité de l'environnement - Émissions de polluants atmosphériques. **2016**, 1-61.
51. Observ'ER, La production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde. **2013**, *Quinzième inventaire*, 1-11.
52. Vehicules & mobilités.
53. L. Antoni; J. P. Poirot-Crouvezier; F. Roy; X. Glipa, Pile à combustible GENEPAC. *Innovation* **2008**, *52*, 1-11.
54. C. Lamy; S. Rousseau; E. M. Belgsir; C. Coutanceau; J. M. Léger, Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. *Electrochim Acta.* **2004**, *49*, 3901-3908.
55. A. Kirubakaran; S. Jain; R. K. Nema, A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renew. Sustainable Energy Rev.* **2009**, *13*, 2430-2440.
56. H. Liu; C. Song; L. Zhang; J. Zhang; H. Wang; D. P. Wilkinson, *J. Power Sources* **2006**, *155*, 95-110.

57. V. Neburchilov; J. . Martin; H. Wang; J. Zhang, A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **2007**, *169*, 221-238.
58. E. Antolini; T. Lopes; E. R. Gonzalez, An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. *J. Alloys Compd.* **2008**, *461*, 253-262.
59. T. Tong; L. Lu; Y. Zhang; Y. Gao; G. Yin; M. Osawa; S. Ye, Surface Structure Dependent Electro-oxidation of Dimethyl Ether on Platinum Single-Crystal Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18836-18838.
60. H. Li; F. Calle-Vallejo; M. J. Kolb; Y. Kwon; Y. Li; M. T. M. Koper, Why (1 0 0) Terraces Break and Make Bonds: Oxidation of Dimethyl Ether on Platinum Single-Crystal Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14329-14338.
61. C. Rice; S. Ha; R. I. Masel; A. Wieckowski;, Catalysts for direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources* **2003**, *115*, 229-235.
62. X. Yu; P. G. Pickup, Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *J. Power Sources* **2008**, *182*, 124-132.
63. NV Rees; RG Compton, Sustainable energy: a review of formic acid electrochemical fuel cells. *J. Solid State Elect.* **2011**, *15*, 2095-2100.
64. Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris In *Traitement de Potabilisation des Eaux de Surface - Élimination des Ions Ammonium*, 2006.
65. Santé Canada *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada*; Bureau de la qualité de l'eau et de l'air, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa (Ontario). 2013; pp 1-48.
66. H. Kurama; J. Poetzschke; R. Haseneder, The application of membrane filtration for the removal of ammonium ions from potable water. *Water Res.* **2002**, *36*, 2905-2909.

67. G. Deronzier; S. Schétrite; Y. Racault; J. P. Canler; A. Liénard; A. Héduit; P. Duchène, Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités. *Ministère de l'Agriculture et de la Pêche* **2001**, 1-80.
68. Y. Wang; X. Guo; J. Li; Y. Yang; Z. Lei. Z. Zhang, Efficient electrochemical removal of ammonia with various cathodes and Ti/RuO₂-Pt anode. *Open J. Appl. Sci.* **2012**, 2, 241247.
69. W. Ament; J. R. Huizenga; E. Kort; T. W. v. d. Mark; R. G. Grevink; G. J. Verkerke, Respiratory ammonia output and blood ammonia concentration during incremental exercise. *Int. J. Sports Med.* **1999**, 20, 71-77.
70. L. R. Narasimhan; W. Goodman; C. Kumar; N. Patel, Correlation of breath ammonia with blood urea nitrogen and creatine during hemodialysis. *PNAS* **2001**, 98, 4617-4621.
71. B. Marshall; J. R. Warren, Unidentified curved bacillus and gastric epithelium in active chronic gastritis. *Lancet* **1993**, 1, 1273-1275.
72. D. J. Kearney; T. Hubbard; D. Putnam, Breath ammonia measurement in *Helicobacter pylori* infection. *Digest. Dis. Sci.* **2002**, 47, 2523-2530.
73. J. W. Erisman; R. Otjes; A. Hensen; P. Jongejan; P. v. d. Bulk; A. Khlystov; H. Möls; S. Slanina, Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia. *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 1913-1922.
74. G. H. Mount; B. Rumburg; J. Havig; B. Lamb; H. Westberg; D. Yonge; K. Johnson; R. Kincaid, Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet. *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 1799-1810.
75. T. D. Durbin; R. D. Wilson; J. M. Norbeck; J. W. Miller; T. Huai; S. H. Rhee, Estimates of the emission rates of ammonia from light-duty vehicles using standard chassis dynamometer test cycles. *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 1475-1482.
76. S. Budarvari, *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*. 1996.

77. R. E. de la Hoz; D. P. Schueter; W.N. Rom, Chronic lung disease secondary to ammonia inhalation injury: a report on three cases. *Am. J. Ind. Med.* **1996**, 29, 209–214.
78. C. N. Xu; N. Miura; Y. Ishida; K. Matuda; N. Yamazoe, Selective detection of NH₃ over NO in combustion exhausts by using Au and MoO₃ doubly promoted WO₃ element. *Sens. Actuators B* **2000**, 65, 163–165.
79. F. Winqvist; A. Spetz; I. Lundström, Determination of ammonia in air and aqueous samples with a gas-sensitive semiconductor capacitor. *Anal. Chim. Acta* **1984**, 164, 127–138.
80. A. L. Kukla; Y. M. Shirshov; S. A. Piletsky, Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films. *Sens. Actuators B* **1996**, 37, 135-140.
81. V. V. Chabukswar; S. Pethkar; A. A. Athawale, Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor. *Sens. Actuators B* **2001**, 77, 657-663.
82. V. G. Bairi; S. E. Bourdo; N. Sacre; D. Nair; B. C. Berry; A. S. Biris; T. Viswanathan, Ammonia Gas Sensing Behavior of Tanninsulfonic Acid Doped Polyaniline-TiO₂ Composite. *Sensors* **2015**, 15, 26415-26429.
83. R. M. Tiggelaar; T. T. Veenstra; R. G. P. Sanders; E. Berenschot; H. Gardeniers; M. Elwenspoek; A. Prak; R. Mateman; J., Analysis system for the detection of ammonia based on micromachined components modular hybrid versus monolithic integrated approach. *Sens. Actuators B* **2003**, 92, 25-36.
84. A. Yimit; K. Itoh; M. Murabayashi, Detection of ammonia in the ppt range based on a composite optical waveguide pH sensor. *Sens. Actuators B* **2003**, 88, 239-245.
85. D. Thévenot; R. Moillon ; G. Varrault In *Capteurs et biocapteurs électrochimiques*, Université Paris 12, ENPC, ENGREF (UMR-MA 102), 2004.
86. V. Rosca; M. Duca; M. T. DeGroot; M. T. M. Koper, Nitrogen Cycle Electrocatalysis. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2209-2244.

87. R. Halseid; J. S. Wainright; R. T. Savinell; R. Tunold, Oxidation of ammonium on platinum in acidic solutions. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B263-B270.
88. K. Kneipp; Y. Wang; H. Kneipp; L. T. Perelman; I. Itzkan; R. R. Dasari; M. S. Feld, Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667-1670.
89. A. Campion; P. Kambhampati, Surface-enhanced Raman Scattering. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 241-250.
90. F. J. Vidal-Iglesias; A. Al-Akl; D. J. Watson; G.A. Attard, A new method for the preparation of PtPd alloy single crystal surfaces. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1147-1150.
91. J. F. E. Gootzen; A. W. Wonders; W. Visscher; R. A. van Santen; J. A. R. van Veen, A Dens and Cyclic Voltammetry Study of NH₃ Oxidation on Platinized Platinum. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1851-1861.
92. H. Baltruschat, Differential Electrochemical Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *15*, 1693-1706.
93. F. Fichter, *Electrochem Z. Physik.Chem.* **1913**, *18*, 647.
94. E. Muller; F. Spitzer, *Z. Elektrochem. Angew. Physik. Chem.* **1905**, *11*, 917.
95. G. Oesterheld, *Anorg. Z. Chem.* **1914**, *86*, 105.
96. M. T. M. Koper, Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis. *Nanoscale* **2011**, *3*, 2054–2073.
97. J. Liu; C. Zhong; Y. Yang; Y. T. Wu; A. K. Jiang; Y. D. Deng; Z. Zhang; W. B. Hu, Electrochemical Preparation and Characterization of Pt Particles on ITO Substrate: Morphological Effect on Ammonia Oxidation. *Int. J. Hydrogen. Energ.* **2012**, *37*, 8981-8987.
98. A. Ponrouch; S. Garbarino; E. Bertin; C. Andrei; G.A. Botton; D. Guay, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 197-199.
99. E. Bertin; C. Roy; S. Garbarino; D. Guay; J. Solla-Gullón; F.J. Vidal-Iglesias; J.M. Feliu, Effect of the nature of (100) surface sites on the electroactivity of macroscopic

Pt electrodes for the electrooxidation of ammonia. *Electrochem. Commun.* **2012**, *22*, 197-199.

100. E. Bertin; S. Garbarino; D. Guay; J. Solla-Gullón; F.J. Vidal-Iglesias; J.M. Feliu, Electrodeposited platinum thin films with preferential (100) orientation: Characterization and electrocatalytic properties for ammonia and formic acid oxidation. *J. Power Sources* **2013**, *225*, 323-329.

101. G. Novell-Leruth; J. M. Ricart; J. Perez-Ramirez, Pt(100)-Catalyzed Ammonia Oxidation Studied by DFT: Mechanism and Microkinetics. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13554-13562.

102. G. Novell-Leruth; A. Valcarcel; J. Perez-Ramirez; J. M. Ricart, Ammonia Dissociation on Pt{100}, Pt{111}, and Pt{211}: A Comparative Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17551–17557.

103. G. Novell-Leruth; A. Valcarcel; A. Clotet; J. M. Ricart; J. Perez-Ramirez, DFT Characterization of Adsorbed NH_x Species on Pt(100) and Pt(111) Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18061–18069.

104. T. Toda; H. Igarashi; H. Uchida and M. Watanabe, Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3750-3756.

105. V. Jalan and E. J. Taylor, IMPORTANCE OF INTERATOMIC SPACING IN CATALYTIC REDUCTION OF OXYGEN IN PHOSPHORIC-ACID. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 2299-2302.

106. N. M. Marković and P. N. Ross Jr, *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *45*, 121-229.

107. K. Endo; Y. Katayama; T. Miura, Pt–Ir and Pt–Cu binary alloys as the electrocatalyst for ammonia oxidation. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1635-1638.

108. K. Endo; K. Nakamura; Y. Katayama; T. Miura, Pt–Me (Me = Ir, Ru, Ni) Binary Alloys as an Ammonia Oxidation Anode. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 2503-2509.

109. E. Moran; C. Cattaneo; H. Mishima; B.A. López de Mishima; S.P. Silveti; J.L. Rodriguez; E. Pastor, Ammonia Oxidation on Electrodeposited Pt–Ir Alloys. *J. Solid State Elect.* **2008**, *12*, 583-589.
110. T.L. Lomocso; E.A. Baranova, Electrochemical Oxidation of Ammonia on Carbon-Supported Bi-Metallic PtM (M = Ir, Pd, SnOx) Nanoparticles. *Electrochim. Acta.* **2011**, *56*, 8551-8558.
111. B. K. Boggs; G. G. Botte, Optimization of Pt–Ir on Carbon Fiber Paper for the Electro-Oxidation of Ammonia in Alkaline Media. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 5287-5293.
112. S. Le Vot; L. Roué; D. Bélanger, Synthesis of Pt-Ir Catalysts by Coelectrodeposition: Application to Ammonia Electrooxidation in Alkaline Media. *J. Power Sources* **2013**, *223*, 221-231.
113. K. Yao; Y. F. Cheng, Electrodeposited Ni–Pt Binary Alloys as Electrocatalysts for Oxidation of Ammonia. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 96-101.
114. J. Galipaud; C. Roy; M. H. Martin; S. Garbarino; L. Roué; D. Guay, Electrooxidation of Ammonia at Tuned (100)Pt Surfaces by using Epitaxial Thin Films. *ChemElectroChem.* **2015**, *2*, 1187-1198.
115. M. Cooper and G. G. Botte, Hydrogen Production from the Electro-oxidation of Ammonia Catalyzed by Platinum and Rhodium on Raney Nickel Substrate. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1894-A1901.
116. A. Einstein, Strahlungs-emission und -absorption nach der Quantentheorie. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **1916**, *18*, 318-323.
117. B. Cagnac, Alfred Kastler, *Prix Nobel de physique 1966. Portrait d'un physicien engagé*. Paris, 2013; p 75.
118. J. Wilson; J. F. B. Hawkes, *Laser principles and Application*. 1987.
119. H. M. Smith; A. F. Turner, Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser. *Appl. Opt.* **1965**, *4*, 147-148.

120. D. Dijkkamp; T. Venkatesan; X. D. Wu; S. A. Shareen; N. Jiswari; Y. H. Min-Lee; W. L. McLean; M. Croft, Preparation of YBaCu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 619.
121. H. U. Krebs; M. Weisheit; J. Faupel; E. S• uske; T. Scharf; C. Fuhse; M. Störmer; K. Sturm; M. Seibt; H. Kijewski; D. Nelke; E. Panchenko; M. Buback, Pulsed Laser Deposition (PLD) - A Versatile Thin Film Technique. *Adv. Sol. States Phys.* **2003**, *43*, 101-107.
122. R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films – Applications-Led Growth of functional Materials*. 2007.
123. A. Meunier. Epitaxie de Systemes Metalliques sur Si(001) : Croissance du cuivre et structures à anisotropie magnétique perpendiculaire (Cu/Ni et FePd). Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008.
124. M. A. Herman; W. Richter; H. Sitter, *Epitaxy - Physical Principles and Technical Implementation*. 2004; Vol. 63.
125. F. Gautier; D. Stoeffler, Electronic structure, magnetism and growth of ultrathin films of transition metals. *Surf. Sci.* **1991**, *249*, 265-280.
126. M. Wuttig; X. Liu, *Ultrathin Met. Films Spring*. 2004.
127. C. T. Campbell, Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties. *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *27*, 1-111.
128. E. Bauer, Phaenomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflaechen. *I. Z. Kristallogr.* **1958**, *110*, 372-394.
129. A. J. Francis; P. A. Salvador, Crystal orientation and surface morphology of face-centered-cubic metal thin films deposited upon single-crystal ceramic substrates using pulsed laser deposition. *J. Mater. Res.* **2007**, *22*, 89-102.
130. M. Morcette; A. Gutierrez-Llorente; W. Seileir; J. Perrière; A. Laurent; P. Barboux, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 5100-5106.
131. G. Scavia; E. Agostinelli; S. Laureti; G. Varvaro; B. Paci; A. Generosi; V.R. Albertini; S. Kaciulis; A. Mezzi, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5529-5536.

132. E. B. Svedberg; P. Sandström; J.-E. Sundgren; J. E. Greene; L. D. Madsen, *Surf. Sci.* **1999**, 429, 206-216.
133. J. Vacik; H. Naramoto; S. Yamamoto; K. Narumi, Epitaxial re-crystallization of the Ni/MgO(0 0 1) interfaces. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **2004**, 219–220, 867–870.
134. N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Vol. PE 1 080.
135. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978; Vol. second edition.
136. P. Zaumseil, *Materials for Information Technology*. Springer London: 2005.
137. D. Briggs; J. T. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Chichester, UK, 2003; p 900.
138. K. Siegbahn; K. Edvarson, β -Ray spectroscopy in the precision range of 1 : 1e6. *Nucl. Phys.* **1956**, 1, 137–159.
139. D. A. Skoog; F. J. Holler; T. A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*. 5ème édition ed.; Bruxelles, Belgique, 2003; p 956.
140. F. Detrez *Microscopie à force atomique*; p 8.
141. A. J. Bard; L. R. Faulkner, *Electrochemical methods fundamentals and applications*. Wiley: New York, 2001; Vol. 2d edition.
142. M. H. Martin; J. Galipaud; A. Tranchot; L. Roué; D. Guay, Measurements of hydrogen solubility in $\text{Cu}_x\text{Pd}_{100-x}$ thin films. *Electrochimica Acta* **2013**, 90, 615-622.
143. S. Trasatti; O. A. Petrii, Real surface area measurements in electrochemistry. *Electroanal. Chem.* **1992**, 327, 353-376.
144. H. Angerstein-Kozłowska, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. New York, 1984; Vol. 9.

145. R. Woods, Hydrogen adsorption on platinum, iridium and rhodium electrodes at reduced temperatures and the determination of real surface area. *J. Electroanal. Chem.* **1974**, 49, 217-226.
146. R. Woods, *Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker: New York, 1976; Vol. 9.
147. D. Armand and J. Clavilier, Quantitative analysis of the distribution of the hydrogen adsorption states at platinum surfaces: Part II. Application to Pt (110), stepped and polyoriented platinum surfaces in sulphuric acid medium. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 233, 251-265.
148. J. Solla-Gullón; P. Rodríguez; E. Herrero; A. Aldaz and J. M. Feliu, Surface characterization of platinum electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1359-1373.
149. P. Rodríguez; J. Solla-Gullón; F. J. Vidal-Iglesias; E. Herrero; A. Aldaz; J. M. Feliu, Determination of (111) Ordered Domains on Platinum Electrodes by Irreversible Adsorption of Bismuth. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 5317-5323.
150. J. Solla-Gullón; F.J. Vidal-Iglesias; P. Rodriguez; E. Herrero; J. M. Feliu, In Situ Surface Characterization of Preferentially Oriented Platinum Nanoparticles by Using Electrochemical Structure Sensitive Adsorption Reactions. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 13573-13575.
151. I. T. E. Fonseca; M. I. Lopes; M. T. C. Portela, A comparative voltammetric study of the Ir / H₂SO₄ and Ir / HClO₄ aqueous interfaces. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 415, 89-96.
152. M. Lukaszewski and A. Czerwinski, Electrochemical Behavior of Pd–Rh Alloys. *J. Solid State Elect.* **2007**, 11, 339-349.
153. L. Fang; F. J. Vidal-Iglesias; S. E. Huxter; G. A. Attard, A study of the growth and CO electrooxidation behaviour of PtRh alloys on Pt{100} single crystals. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 622, 72-78.
154. D. J. Watson; G. A. Attard, The electro-oxidation of glucose using platinum–palladium bulk alloy single crystals. *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 3157-3161.

155. F. J. Vidal-Iglesias; A. Al-Akl; D. Watson; G. A. Attard, Electrochemical characterization of PtPd alloy single crystal surfaces prepared using Pt basal planes as templates. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 611, 117-125.

156. G. A. Camara; R. B. de Lima; T. Iwasita, Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 812-815.

157. R. A. Martinez-Rodriguez; F. J. Vidal-Iglesias; J. Solla-Gullon; C. R. Cabrera; J. M. Feliu, Synthesis of Pt Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsion: Effect of HCl on Their Surface Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1280-1283.