Université du Québec

Institut national de la recherche scientifique - Énergie, Matériaux et Télécommunications

### SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'ÉLECTROCATALYSEURS À BASE DE PLATINE APPLIQUÉS À L'OXYDATION DE L'AMMONIAQUE EN MILIEU ALCALIN

Par

Steven Le Vot

Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.) en sciences de l'énergie et des matériaux (3732)

#### Jury d'évaluation

Président de jury et examinateur interne

Pr. Daniel Guay – INRS-EMT

Examinateur externe

Examinateur externe

Directeur de recherche

Codirecteur de recherche

Pr. Elena Baranova – Université d'Ottawa

Pr. Marcus Lawrence – Université Concordia

Pr. Daniel Bélanger – UQAM

Pr. Lionel Roué – INRS-EMT

© Droits réservés de Steven Le Vot, 2012

### Remerciements

Je tiens à remercier les professeurs Daniel Bélanger et Lionel Roué pour l'inestimable soutien qu'ils m'ont apporté. Je les remercie tout particulièrement pour la confiance qu'ils ont témoignée à mon égard ainsi que pour leur disponibilité et leur sympathie. Ces quatre années passées dans leurs laboratoires m'ont été très agréables et très riches d'enseignements tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes qui m'ont apporté une aide précieuse pour l'utilisation de plusieurs appareils. C'est pourquoi je voudrais remercier Christophe Chabanier (INRS Varennes), Gwenaël Chamoulaud (UQAM), Raymond Mineau (UQAM), Reynald Lapointe (UQAM), Philippe Plamondon (UdM), Pascale Chevalier (Université Laval) et Dimitre Karpuzov (Université de l'Alberta).

Je remercie également le personnel administratif et technique de l'UQAM et de l'INRS.

Bien évidement je remercie tous mes collègues à l'UQAM et à l'INRS pour ces quatre années passées en leur compagnie. Je tiens à souligner le rôle majeur de David Reyter qui m'a encadré lors de mon arrivée en tant que stagiaire. Depuis ce moment il a toujours été d'un soutien et d'une aide précieuse. Je tiens également à remercier Lolita Hauguel qui a travaillé avec moi lors de son passage au laboratoire dans le cadre de son stage de D.U.T. et qui m'a aidé à réaliser quelques expériences présentées dans cette thèse.

Une pensée s'en va outre Atlantique vers ma famille qui m'a toujours soutenu et j'adresse un remerciement à toutes celles et tous ceux qui ont fait partie de cette magnifique aventure.

.

## Résumé

Dans cette thèse, différents électrocatalyseurs à base de platine et de composés bimétalliques platine-iridium et platine-or ont été préparés par électrodéposition et leur comportement électrochimique a été étudié dans plusieurs milieux. L'objectif principal de ce travail consistait à élaborer les meilleurs électrocatalyseurs possibles pour l'oxydation de l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) en milieu alcalin. Les matériaux utilisés doivent, d'une part, présenter des propriétés catalytiques intéressantes et, d'autre part, être sélectifs pour l'oxydation de l'ammoniaque en azote.

Dans un premier temps, l'oxydation de l'ammoniaque a été étudiée sur des électrodes de platine préparées par électrodéposition. Cette technique a été utilisée afin de synthétiser des électrodes de morphologies différentes et d'étudier leur influence sur les propriétés catalytiques du platine. Il a été démontré que le courant de pic pour l'oxydation de l'ammoniaque est proportionnel à la surface réelle électroactive des électrodes et aucun effet de morphologie sur l'électroactivité intrinsèque de Pt pour l'oxydation de NH<sub>3</sub> n'a été observé. Le mécanisme d'oxydation de l'ammoniaque a été étudié par voltampérométrie cyclique. Lors de leur oxydation, les molécules d'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) sont déshydrogénées pour former des intermédiaires de réaction  $NH_{x,ads}$  (x = 0, 1 ou 2). Ces intermédiaires se recombinent entre eux pour être ensuite oxydés en azote. En réalité, tous les intermédiaires ne sont pas capables de se recombiner et demeurent à la surface de l'électrode, ce qui se traduit par un empoisonnement du platine. Ce phénomène a été étudié par chronoampérométrie pour différents potentiels d'oxydation et une méthode a été mise au point pour désorber les espèces qui bloquent la surface en appliquant des impulsions régulières à un potentiel suffisamment négatif. Une cellule d'électrolyse spécialement conçue à cet effet a permis de détecter les produits de formation lors de l'électrolyse de l'ammoniaque. Ces produits ont été analysés par différentes méthodes et il a été démontré que lorsque que le potentiel d'oxydation est bien choisi, le seul produit de formation est l'azote. Un électrolyseur original, utilisant le principe de réactivation des électrodes de platine, a permis d'obtenir des taux de conversion de l'ammoniaque en

azote de plus de 95 %, ce qui représente une amélioration significative en comparaison d'une valeur de 65 % obtenue avec une électrolyse classique (sans réactivation).

Afin d'améliorer les performances des électrocatalyseurs, différentes voies ont été étudiées. L'utilisation de composés bimétalliques Pt-Ir a tout d'abord été considérée. Afin de comprendre le mécanisme d'électrodéposition de tels composés, une étude préliminaire sur l'électrodéposition d'iridium a été nécessaire. Il a été démontré que la présence d'atomes d'hydrogène adsorbés à la surface était nécessaire à la déposition de l'iridium. En fait, ces atomes d'hydrogène agissent comme des catalyseurs pour la réaction de déposition d'iridium. Elle est donc plus favorable sur platine que sur carbone étant donné la plus forte affinité du premier matériau pour l'adsorption d'hydrogène. Il a été démontré que le taux optimal de recouvrement en hydrogène pour déposer l'iridium est de 0,5, ce qui correspond à un potentiel d'environ -0,1 V vs. Ag/AgCl.

Des catalyseurs Pt-Ir ont alors été préparés par électrodéposition. Cette méthode de synthèse a permis de contrôler la composition atomique des électrodes en variant le potentiel de déposition. La concentration en iridium a pu être ainsi variée de 5 à 55 % at.. Les composés bimétalliques Pt-Ir n'ont pas permis d'améliorer les courants de pic observés par rapport au platine, dans une solution  $1 \text{ M KOH} + 0.1 \text{ M NH}_3$ . Toutefois, lorsque la concentration en ammoniaque est plus faible que 0,02 M, les composés bimétalliques Pt<sub>90</sub>Ir<sub>10</sub> deviennent les plus actifs. De plus, les études de chronoampérométrie lors de l'électrolyse d'une solution d'ammoniaque ont démontré que plus la teneur en iridium est forte moins le phénomène d'empoisonnement des électrodes est marqué. D'autre part, pour des faibles potentiels d'oxydation (entre -0,55 et -0,4 V vs. Hg/HgO), les composés bimétalliques accélèrent la réaction d'oxydation de l'ammoniaque. Cela est attribué au fait que l'iridium permet de minimiser la force de l'interaction entre les intermédiaires  $NH_x$  (x = 0, 1 ou 2) adsorbés et la surface de l'électrocatalyseur. Ils peuvent alors se recombiner plus facilement pour former de l'azote. Aux plus forts potentiels, la cinétique de la réaction est dictée par la structure de l'électrode et donc par la réactivité des différents sites de platine. Or il apparaît que l'incorporation d'iridium augmente la densité de défauts dans le réseau cristallin et perturbe les larges terrasses qui sont les plans les plus actifs pour oxyder l'ammoniaque.

Par la suite des électrodes Pt-Au ont été élaborées et testées pour l'oxydation de l'ammoniaque. Les électrodes ont été préparées par électrodéposition et une large gamme de compositions a pu être obtenue. De même que pour l'iridium dans les composés Pt-Ir, l'or ne présente aucune activité catalytique et les performances des électrodes sont inférieures à celle du platine seul. Toutefois, lors de l'oxydation de l'ammoniaque à faible potentiel (entre -0,55 et -0,4 V vs. Hg/HgO), les électrodes Pt-Au montrent des courants d'oxydation plus importants que le platine seul. Cela est attribué à la contribution des atomes d'or qui minimisent les interactions entre l'ammoniaque et la surface, permettant une oxydation plus rapide, parce que les recombinaisons entre les intermédiaires sont facilitées. Comme sur les composés bimétalliques Pt-Ir, quand le potentiel est augmenté, le platine devient meilleur que les électrodes bimétalliques Pt-Au pour l'oxydation de l'ammoniaque.

Les résultats contrastés obtenus avec les électrodes bimétalliques Pt-Ir et Pt-Au nous ont alors incités à reconsidérer les électrodes de platine comme un candidat pour l'oxydation de l'ammoniaque en milieu alcalin. Une nouvelle technique innovante d'électrodéposition en régime impulsionnel a été testée. Des électrodes de platine préférentiellement orientées selon le plan (100) ont pu être synthétisées. En fait, avec cette technique il a été possible de changer de manière significative les structures cristallographiques des électrodes de platine et ainsi de démontrer qu'elles jouent un rôle primordial pour l'oxydation de l'ammoniaque. Les électrodes qui présentent un taux important de plans (100) montrent des courants de pic très intéressants pour l'oxydation de l'ammoniaque en milieu alcalin.

Steven Le Vot - Étudiant

Daniel Bélanger - Directeur de recherche

## Table des matières

REMERCIEMENTS	I
RÉSUMÉ	111
TABLE DES MATIÈRES	VII
LISTE DES FIGURES	XI
LISTE DES TABLEAUX	XIII
CHAPITRE I: INTRODUCTION	1
I MISE EN CONTEXTE ET PROBLÉMATIQUE DU SUJET	1
II OBJECTIF DE LA THÈSE	3
III Présentation générale de l'étude	7
RÉFÉRENCES :	9
CHAPITRE II: GÉNÉRALITÉS	15
I L'AMMONIAQUE : GÉNÉRALITÉS ET PROPRIÉTÉS DU COMPOSÉ	15
I.1 Ammoniac, ammoniaque et ion ammonium	15
I.2 Propriétés physico-chimiques de l'ammoniaque	16
I.3 Toxicologie	17
II L'AZOTE ET SON CYCLE	18
III UNE PROBLÉMATIQUE ENVIRONNEMENTALE DE PREMIER PLAN	21
III.1 Les sources de rejets atmosphériques d'ammoniac	23
III.1.1 Le secteur agricole	23
III.1.2 Le secteur industriel	24
III.2 Les sources de rejets d'ammoniaque dans les eaux usées	24
III.2.1 Quantité d'ammoniaque rejetée dans les eaux usées au Canada et sources des rejets	25
III.2.2 Règlementation et standard de qualité de l'eau	25
III.3 Les techniques classiques de traitement de l'ammonium	
III.3.1 Un traitement physique : l'extraction des composés volatils (ang. stripping)	28
III.3.2 La méthode par oxydation chimique ou méthode du point de rupture (ang. break point chi	orination)
III.3.3 Le traitement par échange ionique	
III.3.4 Le traitement biologique des eaux par nitrification	32

III.3.5 Une alternative prometteuse : l'oxydation électrocatalytique	33
IV Une deuxième problématique de premier plan : l'ammoniaque comme combustible et/ou source	
D'HYDROGÈNE DANS LE DOMAINE ÉNERGÉTIQUE	34
IV.1 L'énergie : un défi majeur du XXIème siècle	34
IV.1.1 Généralités	34
IV.1.2 Des alternatives pour remédier à l'épuisement des ressources fossiles	37
IV.1.3 Les piles à combustible	38
IV.2 L'ammoniaque : combustible et source d'hydrogène	41
IV.2.1 L'ammoniaque comme combustible dans une pile : « Direct Ammonia Fuel Cell »	42
IV.2.2 L'électrolyse de l'ammoniaque pour la production d'hydrogène	43
IV.3 L'électrolyse de l'ammoniaque au cœur d'un projet global ambitieux qui regroupe les	
problématiques environnementales et énergétiques	44
RÉFÉRENCES :	46
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
CHAPITRE III: ELECTROOXYDATION DE L'AMMONIAQUE : ETAT DE L'ART	53
I GÉNÉRALITÉS	53
II L'ÉLECTROLYSE INDIRECTE DE L'AMMONIAQUE	56
II.1 Les électrodes stables dimensionnellement (DSA)	56
II.2 Les électrodes de diamants dopées au bore (BDD)	59
II.3 Les électrolyses couplées : nitrates/ammoniaque/azote	60
III L'ÉLECTROLYSE DIRECTE DE L'AMMONIAQUE	62
III.1 Les électrodes de platine	62
III.2 Les autres métaux et les alliages	
DÉFÉDENCES .	77
REFERENCES :	//
CHAPITRE IV: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES ÉLECTROCATALYSEURS	83
I SYNTHÈSE DES ÉLECTROCATALYSEURS PAR ÉLECTRODÉPOSITION	83
I.1 Généralités	83
I.2 Influence du potentiel de déposition	85
I.3 Influence des autres paramètres de déposition	86
I.4 L'électrodéposition de bimétalliques	88
I.5 L'électrodéposition en régime pulsé	90
I.6 Procédures expérimentales	
II CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES DES CATALYSEURS	95
II.1 La voltampérométrie cyclique	
II.1.1 Généralités	

II.1.2 Le calcul de surface électroactive en milieu acide100
II.1.3 Calcul de surface électroactive en milieu basique104
II.1.4 Procédures expérimentales106
III LA CHRONOAMPÉROMÉTRIE
III.1 Généralités
III.2 Conditions expérimentales
IV ÉLECTROLYSES PROLONGÉES DE $ m NH_3$ : UTILISATION D'UNE CELLULE ADAPTÉE À L'ANALYSE DES PRODUITS ET DES RÉACTIFS
V Électrolyses prolongées de $ m NH_3$ : utilisation d'un montage symétrique avec deux catalyseurs de Pt 113
VI ANALYSE DES RÉACTIFS ET DES PRODUITS DE RÉACTION LORS DE L'ÉLECTROLYSE DE $ m NH_3$
VI.1 Dosage des nitrites (NO $_2$ ) et nitrates (NO $_3$ ) par chromatographie ionique
VI.1.1 Généralités
VI.1.2 Conditions expérimentales116
VI.2 Dosage de l'azote (N <sub>2</sub> ) et des oxydes d'azote (NO et N <sub>2</sub> O) par chromatographie en phase
gazeuse
VI.2.1 Généralités
VI.2.2 Conditions expérimentales118
VI.3 Dosage de l'ammoniaque (NH $_3$ ) et de l'hydroxylamine (NH $_2$ OH) par spectroscopie UV-visible 120
VI.3.1 Généralités120
VI.3.2 Conditions expérimentales
VII CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS
123 VII.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (ang : EDX)
VII.1.1 Généralités
VII.1.2 Conditions expérimentales127
VII.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)128
VII.2.1 Généralités
VII.2.2 Conditions expérimentales134
VII.3 Diffraction des rayons X (DRX)
VII.3.1 Généralités
VII.3.2 Conditions expérimentales140
VII.4 Comparaison des méthodes d'analyses : XPS, DRX et EDS
RÉFÉRENCES :
CHAPITRE V: PRÉSENTATION DES ARTICLES149
I ÉTUDE DE L'ÉLECTROOXYDATION DE L'AMMONIAQUE SUR DU PLATINE ÉLECTRODÉPOSÉ (ARTICLE 1)
II AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCATALYTIQUES DU PLATINE
II.1 Les systèmes bimétalliques

II.1.1 L'électrodéposition d'iridium sur carbone vitreux et sur platine (Article 2)
II.1.2 Étude de l'électrooxydation de l'ammoniaque sur de composés bimétalliques Pt-Ir (Article 3) 152
II.1.3 Étude de l'électrooxydation de l'ammoniaque sur de composés bimétalliques Pt-Au (Rapport 1) 153
II.2 Étude des paramètres de déposition du platine sur son activité électrocatalytique pour
l'oxydation de l'ammoniaque (Article 4)154
ARTICLE 1
ARTICLE 2
ARTICLE 3
ARTICLE 4
RAPPORT 1
CHAPITRE VI: CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES
I ÉLECTRODÉPOSITION
II ACTIVITÉ POUR L'ÉLECTROOXYDATION DE L'AMMONIAQUE
III Empoisonnement
IV CONCLUSION ET OUVERTURE POUR DES TRAVAUX FUTURS
RÉFÉRENCES :

•

# Liste des figures

CHAPITRE I: INTRODUCTION
Figure I.1 Description schématique du projet d'oxydation électrocatalytique de l'ammoniaque $\rm NH_3$ 4
CHAPITRE II: GÉNÉRALITÉS 15
Figure II.1 La molécule NH3
Figure II.2 Le cycle de l'azote [10]
FIGURE II.3 PROCESSUS BIOLOGIQUE DE TRANSFORMATION DE L'AZOTE.
FIGURE II.4 RÉPARTITION GÉOGRAPHIQUE ET CONCENTRATION DE L'EXCÉDENT EN SUBSTANCES AZOTÉES DANS
L'ENVIRONNEMENT (DANS LES SOLS) EN EUROPE EN 2005 [13]22
Figure II.5 Évolution du pourcentage de $NH_3$ en fonction du PH de la solution pour différentes
TEMPÉRATURES (SOURCE LCPE 1999)
FIGURE II.6 ÉVOLUTION DE LA TENEUR EN CHLORE RÉSIDUEL EN FONCTION DE LA QUANTITÉ DE CHLORE AJOUTÉ DANS DEUX
SOLUTIONS, UNE SANS AMMONIAQUE (1) ET L'AUTRE AVEC (2)
FIGURE II.7 NOMBRE DE PUBLICATIONS PAR ANNÉE LORSQUE QUE LES TERMES « FUEL CELL », « LITHIUM BATTERY » ET
« SUPERCAPACITOR » SONT UTILISÉS DANS LE MOTEUR DE RECHERCHE DU SITE INTERNET SCOPUS.COM. EN ROUGE LA
RECHERCHE SE LIMITE AU TITRE DES PUBLICATIONS. LA COURBE BLEUE TIENT ÉGALEMENT COMPTE DES MOTS CLÉS ET DE
L'ABSTRACT DES PUBLICATIONS EN PLUS DE SON TITRE. DONNÉES COMPILÉES DIRECTEMENT AU MOYEN DU SITE
WWW.SCOPUS.COM
Figure II.8 Digramme de Ragone qui permet de comparer les performances des différentes technologies de
STOCKAGE D'ÉNERGIE [45]
Figure II.9 Cycle de valorisation de l'ammoniaque [4]
CHAPITRE III: ÉLECTROOXYDATION DE L'AMMONIAQUE : ÉTAT DE L'ART
Figure III.1 Diagramme de Frost de l'azote et de ses composés, en rouge en milieu basique à pH 14 et en bleu en
MILIEU ACIDE À PH 0
Figure III.2 Schémas des différentes voies pour oxyder l'ammoniaque en solution aqueuse
Figure III.3 Les plans cristallins pour un réseau cubique à faces centrées pour H, k et l = 0 ou 1
FIGURE III.4 REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE LA SURFACE VRAIE D'UN CATALYSEUR MÉTALLIQUE INTRODUISANT LA
NOTION DE MARCHES ET DE TERRASSES
FIGURE III.5 LES PLANS D'UN RÉSEAU CUBIQUE À FACES CENTRÉES EXPRIMÉ EN NOTATION N(HKL)X(H'K'L')
CHAPITRE IV: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES ÉLECTROCATALYSEURS

Figure IV.1 Schéma de principe de l'électrodéposition en régime pulsé (reproduit des Techniques de
L'INGÉNIEUR)
Figure IV.2 Principe de la voltampérométrie cyclique. À gauche, l'évolution du potentiel imposé au cours du
TEMPS REPRÉSENTE LE SIGNAL D'ENTRÉE (CONSIGNE) ET À DROITE, LA RÉPONSE EN COURANT CORRESPONDANTE QUI EST
ENREGISTRÉE
Figure IV.3 Voltampérométrie cyclique d'une électrode de platine dans une solution $H_2SO_4$ 102
FIGURE IV.4 A) VOLTAMPÉROGRAMMES D'UNE ÉLECTRODE DE PT DANS 0,2 M NAOH POUR DIFFÉRENTS POTENTIELS
d'INVERSION ET B) CHARGE ASSOCIÉE À LA RÉDUCTION DES OXYDES DE PT (ZONE ENCADRÉE EN ROUGE) EN FONCTION DU
POTENTIEL D'INVERSION
FIGURE IV.5 CELLULE D'ÉLECTROLYSE DÉVELOPPÉE AU LABORATOIRE [34] 110
Figure IV.6 Principe de l'électrolyse prolongée de NH3. Sont schématisés : le potentiel imposé à l'électrode
EN FONCTION DU TEMPS ET LA RÉPONSE EN COURANT CORRESPONDANTE
FIGURE IV.7 PRINCIPE DES INTERACTIONS ÉLECTRONS-MATIÈRE [45]
FIGURE IV.8 SCHÉMA DE PRINCIPE D'UN MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ET PHOTO DE L'APPAREIL 125
Figure IV.9 Énergies de liaison pour plusieurs composés azotés observés en XPS illustrant le phénomène de
DÉPLACEMENT CHIMIQUE LIÉ À L'ENVIRONNEMENT DE L'ATOME SONDÉ,
FIGURE IV.10 LIBRE PARCOURS MOYEN DES ÉLECTRONS
FIGURE IV.11 EXEMPLE DE SPECTRES DE SURVOL OBTENUS EN XPS [49]
FIGURE IV.12 DÉMONSTRATION GÉOMÉTRIQUE DE LA LOI DE BRAGG

## Liste des tableaux

CHAPITRE II: GÉNÉRALITÉS	15
Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques de l'ammoniac [2-6]	17
TABLEAU II.2 : Présentation des différents types de piles à combustibles	
CHAPITRE IV: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES ÉLECTROCATALYSEURS	83
TABLEAU IV.1 : TRAITEMENT DES SUBSTRATS AVANT LES DÉPÔTS ÉLECTROCHIMIQUES	93
TABLEAU IV.2 : CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LES DÉPÔTS ÉLECTROCHIMIQUES.	94
Tableau IV.3 : Conditions expérimentales pour l'oxydation de $\rm NH_3$ par CV	106
TABLEAU IV.4 : TEMPS DE RÉTENTION DE DIFFÉRENTS GAZ DANS NOS CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.	

.

# Chapitre I

# **Introduction**

### Chapitre I: Introduction

### I Mise en contexte et problématique du sujet

L'azote est un élément fondamental de notre environnement car les plantes et les bactéries en ont besoin pour vivre [1, 2]. Il sert à fabriquer les protéines, les acides nucléiques et aminés ainsi que de nombreux autres composés biologiques indispensables à la vie sur Terre. Seulement l'azote n'est pas directement assimilable sous sa forme majoritaire N2 par les organismes vivants. Il faut pour cela qu'il soit fixé, c'est-à-dire lié à d'autres atomes comme l'hydrogène (NH4<sup>+</sup> ou NH3) ou à l'oxygène (NO2<sup>-</sup> ou NO3<sup>-</sup>) par exemple. Ces transformations entre l'azote et ses dérivés peuvent être naturelles et contrôlées par le cycle de l'azote [1, 2]. Malheureusement, l'intensité croissante des activités agricoles et industrielles des derniers siècles est à l'origine de nombreux rejets anthropiques d'ammoniaque et de nitrates dans l'atmosphère et dans les eaux, ce qui a pour conséquence très préoccupante de perturber le cycle naturel de l'azote; les plantes, les champignons ou encore les bactéries n'étant plus capables d'assimiler l'excès de nutriments azotés dont ils disposent. L'ammoniaque en excès représente un grand danger pour l'environnement puisque sous sa forme non ionisée (NH<sub>3</sub>), il s'agit d'une substance toxique pour la faune et la flore aquatique, qui a pour effet une diminution de leur capacité de reproduction et un ralentissement de leur croissance [3]. De plus, l'ammoniaque sous sa forme ionisée (NH4<sup>+</sup>), si elle n'est pas à proprement parler réellement toxique, est une source d'azote facilement assimilable par des bactéries qui pourraient alors proliférer de manière incontrôlée dans les circuits de distribution d'eau potable [4].

En 2009, 52 000 tonnes d'ammoniaque ont été rejetés dans l'eau par les industries au Canada. Ces rejets proviennent très majoritairement des stations de traitement des eaux usées [5]. Certains autres secteurs comme les installations pétrolières et gazières, les fabricants de produits du bois, les transformateurs de métaux ou encore les fabricants de produits chimiques, de plastiques et de peintures contribuent également à cette pollution

des eaux par l'ammoniaque. Selon les standards de qualité de l'eau, la quantité maximale d'ammoniaque permise dans l'eau destinée à la consommation est établie à  $0.040 \text{ mg }^{-1}$ d'ammoniaque non ionisée (NH<sub>3</sub>) [3]. Pour atteindre ces taux d'ammoniaque, des méthodes de traitement existent déjà comme l'extraction des composés volatils (en anglais « stripping »), le traitement par échange ionique, la méthode d'oxydation chimique par le chlore et la nitrification biologique [4]. Bien que ces procédés soient aujourd'hui utilisés à l'échelle industrielle, aucun d'entre eux n'est réellement satisfaisant pour répondre efficacement à toutes les demandes de traitements d'origines diverses et variées. Toutes les méthodes citées précédemment possèdent malheureusement des désavantages comme le coût, l'efficacité et/ou la sélectivité du procédé, l'utilisation de chlore, la complexité de mise en œuvre due aux installations elles mêmes ou à la nécessité d'une totale maîtrise du procédé. De fait, il y a un grand intérêt à développer une nouvelle technique qui permettrait d'éliminer l'ammoniaque des effluents contaminés. L'oxydation électrocatalytique apparait alors comme une voie élégante afin de proposer une alternative aux méthodes usuelles [6-8]. L'oxydation électrocatalytique possède de nombreux avantages puisqu'elle ne nécessite pas d'équipements lourds, elle est très peu coûteuse (après l'investissement de départ, les frais d'utilisation sont minimes), c'est une méthode souple d'utilisation (technologie portative et peu encombrante) et propre (le réactif est l'électron).

D'autre part, les demandes en énergie croissantes de ces 50 dernières années représentent une préoccupation majeure en ce début de XXI<sup>ème</sup> siècle [9, 10]. Pour palier à l'épuisement des ressources fossiles (gaz naturel et surtout pétrole), des efforts colossaux sont consacrés au développement de nouvelles sources d'énergie primaires utilisant des phénomènes naturels (le vent, l'eau ou encore le soleil) qui sont appelées énergies renouvelables puisqu'elles sont inépuisables et propres d'un point de vue écologique. Le développement de nouveaux systèmes capables de stocker et de délivrer de l'énergie comme les condensateurs électrochimiques à double couche (supercapacités) [11-13], les batteries au lithium [14, 15] ou encore les piles à combustibles [16] suscitent également un grand intérêt depuis une quinzaine d'années [17]. Dans ce contexte, de par ses propriétés physico-chimiques [6], l'ammoniaque est un sérieux candidat afin d'être utilisé soit directement comme combustible dans des piles à combustible soit

indirectement (après reformage ou électrolyse) comme source d'hydrogène là aussi pour des piles à combustible.

Afin de répondre aux deux thématiques environnementales et énergétiques, l'étude de l'électrooxydation de l'ammoniaque permettant de mieux comprendre les mécanismes réactionnels et ainsi d'optimiser les électrocatalyseurs utilisés présente donc un grand intérêt.

### II Objectif de la thèse

Le projet global dans lequel s'inscrit cette thèse de doctorat consiste à développer un électrolyseur capable d'éliminer les nitrates et l'ammoniaque d'effluents contaminés en ayant pour seul produit de réaction un produit sain pour notre environnement : l'azote. S'il n'y a pas de nitrates en solution la réaction à la cathode devient alors la réduction de l'eau. La réaction d'oxydation électrocatalytique de NH<sub>3</sub> peut donc également être utilisée pour la production d'hydrogène. La figure 1 présente schématiquement les deux approches, environnementale (cas 1) et énergétique (cas 2), pour l'électrooxydation de l'ammoniaque en milieu basique.

3



Condition de pH alcalin (NaOH ou KOH)

## <u>Figure I.1</u> Description schématique du projet d'oxydation électrocatalytique de l'ammoniaque NH<sub>3</sub>.

Dans le premier cas, le principe est le suivant : un flux d'effluents contaminés traverse un électrolyseur constitué d'un enchaînement de plusieurs cathodes et anodes (en série). Les nitrates sont réduits à la cathode en ammoniaque qui est alors oxydée en azote à l'anode. Dans le deuxième cas, il n'y a pas de nitrates en solution ce qui veut dire que la réaction à la cathode est maintenant la réduction de l'eau en hydrogène. Cette deuxième situation a récemment suscitée un grand intérêt puisque l'ammoniaque est une substance prometteuse en tant que source d'hydrogène pour des applications énergétiques. En effet, l'ammoniaque est une substance très peu coûteuse et facilement stockable et transportable [6].

Le projet ambitieux aux applications multiples, mené en collaboration par l'Institut National pour la Recherche Scientifique (INRS) de Varennes et l'Université du Québec à Montréal (UQAM), est composé de plusieurs sujets de recherche qui pourraient se résumer ainsi : d'une part, les recherches visant à étudier les réactions de réduction des nitrates et les matériaux de cathode [18-25], d'autre part l'étude de réaction d'oxydation de l'ammoniaque et des matériaux d'anode (cette thèse de doctorat s'inscrit dans cette thématique) [26, 27], et enfin un sujet visant à étudier la mise en place d'un électrolyseur complet [28, 29]. Dans le cas de la production d'hydrogène, il est clair qu'à ce jour, cette réaction est très connue et que les recherches se focalisent essentiellement sur les réactions anodiques (oxydation de NH<sub>3</sub>) qui représentent de toute évidence l'étape limitante du procédé [6].

L'étude menée dans le cadre de cette thèse s'inscrit dans le domaine de la recherche fondamentale des sciences des matériaux et de l'électrochimie. L'un des buts fixés lors de cette étude était d'élucider les incertitudes mécanistiques qui persistent sur les réactions extrêmement complexes qui interviennent dans le processus d'oxydation électrocatalytique de NH<sub>3</sub>. Le choix des matériaux d'anode s'est orienté vers le platine et l'iridium. Le platine est le meilleur catalyseur métallique pour l'oxydation électrocatalytique de l'ammoniaque et son seul concurrent potentiel semble être l'iridium [30]. Brièvement, l'ammoniaque s'oxyde en azote N2 par l'intermédiaire d'espèces partiellement déshydrogénées sous forme  $NH_x$  et/ou  $NH_y$  (x = 0, 1 ou 2) adsorbées à la surface de l'électrode. Ces espèces se recombinent ensuite par une réaction chimique dont la cinétique est l'étape limitante de la réaction. Une fois les espèces  $(N_2H_{x+y})_{ads}$ recombinées, elles sont rapidement oxydées en azote N2, pour autant que certaines conditions sur le potentiel appliqué soient respectées. Le chapitre 3 de cette thèse décrit en détail le mécanisme d'oxydation de NH<sub>3</sub> sur diverses anodes en fonction des conditions utilisées. Il y a cependant deux problèmes majeurs à considérer. D'une part, la formation d'espèces Nads identifiées comme poison pour l'électrode à cause de leur trop grande énergie d'adsorption avec le métal empêche la recombinaison et ainsi la production d'azote [31]. D'autre part, la sélectivité de la réaction pour la formation d'azote est dépendante du potentiel de l'électrode [32]. Si celui-ci est trop positif, alors le métal s'oxyde conduisant à la formation non plus d'azote sous forme gazeuse mais d'oxydes d'azote (NO2, NO, N2O, NH2OH, NO2, NO3...). Finalement, seul le platine et l'iridium semblent combiner une capacité de déshydrogénation suffisante et une faible affinité pour  $N_{ads}$  pour pouvoir oxyder l'ammoniaque NH<sub>3</sub> en azote N<sub>2</sub> [30].

L'objectif de cette étude est alors de développer une anode la plus efficace (activité, empoisonnement, sélectivité...) possible pour l'oxydation sélective de NH<sub>3</sub> en azote N<sub>2</sub>. Les buts pour parvenir à nos fins sont les suivants :

- Synthétiser des électrodes de platine par déposition électrochimique afin de pouvoir contrôler leurs morphologie (e.g. aspect de surface, rugosité) et propriétés cristallographiques.
- Étudier leur comportement en milieu ammoniacal et ainsi trouver une relation entre la morphologie des électrodes et leur activité catalytique.
- Définir un moyen efficace d'empêcher l'empoisonnement des électrodes lors de l'oxydation de NH<sub>3</sub> en réduisant (désorbant) les intermédiaires qui bloquent la surface métallique.
- Analyser les produits de réaction lors d'électrolyses prolongées au moyen d'une cellule spécialement conçue à cet effet.
- Optimiser les paramètres d'électrolyse afin de maximiser les taux de conversion NH<sub>3</sub> → N<sub>2</sub>.
- Préparer des catalyseurs Pt<sub>x</sub>Ir<sub>1-x</sub> par électrodéposition afin de modifier leur composition. Pour cela, une étude complète a été consacrée à l'électrodéposition d'iridium seul sur platine et carbone (article 2 [27]).
- Étudier l'influence de l'iridium comme élément d'alliage au platine en fonction de la composition des électrodes et de la concentration en ammoniaque.
- Décrire les mécanismes réactionnels du processus d'oxydation de NH<sub>3</sub> sur les alliages Pt-Ir.
- Mener, parallèlement à l'étude sur les alliages Pt-Ir, des recherches sur l'optimisation des conditions de déposition du platine dans le but de conférer une orientation préférentielle aux électrodes synthétisées.
- Étudier l'influence de la structure cristallographique des électrodes de Pt sur leur activité catalytique.
- Étudier des alliages Pt-Au comme électrodes alternatives pour oxyder NH<sub>3</sub>.
   L'utilisation de l'or ayant pour but de décroître l'affinité du Pt pour N<sub>ads</sub> par des effets de synergie et ainsi inhiber l'empoisonnement des électrodes.
- De manière plus générale, caractériser de manière la plus complète possible (XPS, DRX, MEB-EDX...) tous les catalyseurs synthétisés (Pt, Ir, Pt-Ir et Pt-Au).

Cette thèse présente une étude d'une grande originalité sur plusieurs points. Tout d'abord, l'analyse des produits de formation de la réaction d'oxydation de NH<sub>3</sub> lors d'électrolyses prolongées sous la forme d'un bilan de matière complet sera reporté pour la première fois à notre connaissance, notamment grâce à l'utilisation de techniques analytiques rarement utilisées dans la littérature concernant l'oxydation de NH<sub>3</sub> comme la chromatographie ionique par exemple. Ce travail propose également pour la première fois de définir des conditions expérimentales qui permettront de réactiver le catalyseur lors de l'oxydation de NH<sub>3</sub>. L'étude de l'électrodéposition d'iridium sur carbone sera effectuée pour la première fois et un mécanisme réactionnel pour cette réaction sera proposé. Bien que quelques études traitent de l'oxydation de NH<sub>3</sub> sur des alliages Pt-Ir, aucune d'entre elles n'a permis de définir avec exactitude le rôle de l'iridium ni de décrire le mécanisme réactionnel de l'oxydation de  $NH_3$  [6, 33-41]. De même, s'il est connu que la réaction d'oxydation de NH<sub>3</sub> est extrêmement sensible à la structure des électrodes [7, 37, 42-50], toutes les études reportées à ce jour l'ont été sur des monocristaux ou des électrodes orientés grâce à de lourds procédés de mise en œuvre. Dans le cadre de nos travaux, nous développerons un protocole expérimental électrochimique simple permettant de conférer aux catalyseurs métalliques une certaine orientation préférentielle. Enfin, à notre connaissance, l'électrooxydation de NH<sub>3</sub> n'a jamais été étudiée sur des alliages Pt-Au et il sera intéressant de déterminer s'il existe des effets de synergie entre les deux éléments permettant d'inhiber les problèmes d'empoisonnement rencontrés habituellement sur les électrodes de platine.

### III Présentation générale de l'étude

Le manuscrit sera organisé de la manière suivante : après cette brève introduction, le chapitre 2 « généralités » présentera l'ammoniaque et ses propriétés et détaillera les deux problématiques majeures qui entourent l'oxydation de  $NH_3$  à savoir d'une part, la nécessité de développer des systèmes de traitements des effluents contaminés et d'autre part l'intérêt que suscite l'ammoniaque comme vecteur énergétique. Le troisième chapitre sera consacré à l'électrooxydation de l'ammoniaque. Ce chapitre passera en revue la littérature qui existe sur le sujet et détaillera les études menées sur les différents types

d'électrodes en fonction des conditions expérimentales (pH, oxydation directe ou indirecte et potentiel appliqué). À la lumière des conclusions de cette partie, il sera aisé de comprendre nos motivations quant au choix des matériaux d'anode à utiliser. Le quatrième volet de ce manuscrit sera consacré à la synthèse et à la caractérisation des catalyseurs. Toutes les techniques électrochimiques et les méthodes d'analyse physicochimiques utilisées lors de ce doctorat seront décrites et les conditions expérimentales y seront détaillées. Le cinquième chapitre présentera les articles rédigés lors de cette thèse. Un résumé des travaux effectués permettra de bien comprendre le cheminement qui nous a amené à réaliser certaines études ainsi que le choix de porter notre attention sur tel ou tel points en particulier. Le lien entre les différentes parties sera mis en valeur de façon à relier de manière cohérente les études réalisées lors de ces quatre années passées au laboratoire. L'article 1 présentera l'étude de l'oxydation de NH<sub>3</sub> sur Pt en milieu alcalin. Le problème d'empoisonnement des électrodes y sera un point important abordé. Cette étude permettra de proposer une technique afin de réactiver les catalyseurs de platine lors des électrolyses. Les produits de réaction seront analysés et une configuration de cellule d'électrolyse originale basée sur l'utilisation de deux catalyseurs en platine sera proposée. Trois articles présenteront ensuite des alternatives afin de remédier aux problèmes liés à l'empoisonnement des électrodes. L'un traitera des électrodes Pt-Ir (article 3), un deuxième présentera une technique électrochimique simple permettant de conférer aux électrodes une orientation préférentielle favorisant l'oxydation de NH<sub>3</sub> (article 4) et enfin un troisième détaillera les travaux réalisés sur l'étude de l'électrooxydation de NH<sub>3</sub> sur des alliages Pt-Au (article 5). L'article 2 quant à lui présente une étude complète et originale sur le mécanisme d'électrodéposition d'iridium sur platine et carbone. Cette étude fut une parenthèse imprévue mais absolument nécessaire afin de préparer efficacement les catalyseurs Pt-Ir décrit dans l'article 3. Finalement, une conclusion générale permettra de résumer les résultats principaux de cette thèse de doctorat. Ce dernier paragraphe sera également l'occasion de discuter des perspectives de travail pour le futur de ce projet.

### **Références** :

[1] Le cycle de l'azote, in: www2.ggl.ulaval.ca.

[2] Le cycle de l'azote, in: gsite.univ-provence.fr.

[3] Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999) : Ammoniac dans le milieu aquatique, Environnement Canada et Santé Canada, in, Canada, 1999.

[4] GLS, Memotec n°11: L'élimination de l'ammonium dans l'eau potable, in: <u>www.gls.fr</u>, 2006.

[5] Résumé des données des installations de l'Inventaire national des rejets de polluants (INRP) pour 2009, in: <u>www.ec.gc.ca</u>.

[6] M. Muthuvel, G.G. Botte, Trends in ammonia electrolysis, in: R.E. White (Ed.) Modern aspects of electrochemistry, Springer, New York, 2009, pp. 207-243.

[7] V. Rosca, M. Duca, M.T. DeGroot, M.T.M. Koper, Chemical Reviews, 109 (2009) 2209-2244.

[8] Y. Vanlangendonck, D. Corbisier, A. Van Lierde, Water Research, 39 (2005) 3028-3034.

[9] IEA, International Energy Agency, Energy Technology Perspectives, 2010.

[10] IEA, International Energy Agency, CO<sub>2</sub> Emission from Fuel Combustion, Highlights, 2011.

[11] D. Bélanger, J. Pinson, Chemical Society Reviews, 40 (2011) 3995-4048.

[12] R. Kötz, M. Carlen, Electrochimica Acta, 45 (2000) 2483-2498.

[13] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Chemistry of Materials, 14 (2002) 3946-3952.

[14] B. Scrosati, J. Garche, Journal of Power Sources, 195 (2010) 2419-2430.

[15] J.M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414 (2001) 359-367.

[16] B.C.H. Steele, A. Heinzel, Nature, 414 (2001) 345-352.

[17] M. Winter, R.J. Brodd, Chemical Reviews, 104 (2004) 4245-4270.

[18] D. Reyter, G. Chamoulaud, D. Bélanger, L. Roué, Journal of Electroanalytical Chemistry, 596 (2006) 13-24.

[19] O. Ghodbane, L. Roué, D. Bélanger, Electrochimica Acta, 52 (2007) 5843-5855.

[20] D. Reyter, M. Odziemkowski, D. Bélanger, L. Roué, Journal of the Electrochemical Society, 154 (2007) K36-K44.

[21] O. Ghodbane, L. Roué, D. Bélanger, Chemistry of Materials, 20 (2008) 3495-3504.

[22] O. Ghodbane, M. Sarrazin, L. Roú, D. Blanger, Journal of the Electrochemical Society, 155 (2008) F117-F123.

[23] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Electrochimica Acta, 53 (2008) 5977-5984.

[24] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Journal of Electroanalytical Chemistry, 622 (2008) 64-72.

[25] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 290-297.

[26] S. Le Vot, D. Reyter, L. Roue, D. Belanger, Journal of the Electrochemical Society, 159 (2012) F91-F96.

[27] S. Le Vot, L. Roué, D. Bélanger, Electrochimica Acta, 59 (2012) 49-56.

[28] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Water Research, 44 (2010) 1918-1926.

[29] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Journal of Hazardous Materials, 192 (2011) 507-513.

[30] A.C.A. De Vooys, M.T.M. Koper, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, Journal of Electroanalytical Chemistry, 506 (2001) 127-137.

[31] H. Gerischer, A. Mauerer, Journal of Electroanalytical Chemistry, 25 (1970) 421-433.

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

[33] B.A. Lopez De Mishima, D. Lescano, T. Molina Holgado, H.T. Mishima, Electrochimica Acta, 43 (1998) 395-404.

[34] K. Endo, Y. Katayama, T. Miura, Electrochimica Acta, 49 (2004) 1635-1638.

[35] K. Endo, K. Nakamura, Y. Katayama, T. Miura, Electrochimica Acta, 49 (2004) 2503-2509.

[36] F. Vitse, M. Cooper, G.G. Botte, Journal of Power Sources, 142 (2005) 18-26.

[37] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Power Sources, 171 (2007) 448-456.

[38] E.P. Bonnin, E.J. Biddinger, G.G. Botte, Journal of Power Sources, 182 (2008) 284-290.

[39] E. Moran, C. Cattaneo, H. Mishima, B.A. Lopez De Mishima, S.P. Silvetti, J.L. Rodriguez, E. Pastor, Journal of Solid State Electrochemistry, 12 (2008) 583-589.

[40] B.K. Boggs, G.G. Botte, Electrochimica Acta, 55 (2010) 5287-5293.

[41] T.L. Lomocso, E.A. Baranova, Electrochimica Acta, 56 (2011) 8551-8558.

[42] F.J. Vidal-Iglesias, N. Garcia-Araez, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 5 (2003) 22-26.

[43] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 6 (2004) 1080-1084.

[44] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 12914-12919.

[45] V. Rosca, M.T.M. Koper, Physical Chemistry Chemical Physics, 8 (2006) 2513-2524.

[46] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, J.M. Pérez, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 8 (2006) 102-106.

[47] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, H. Baltruschat, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 588 (2006) 331-338.

[48] Y.F. Zeng, R. Imbihl, Journal of Catalysis, 261 (2009) 129-136.

[49] I. Gonzalez-Gonzalez, Y. Hernandez-Lebron, E. Nicolau, C.R. Cabrera, ECS Transactions, 33 (2010) 201-209.

[50] M.T.M. Koper, Nanoscale, 3 (2011) 2054-2073.

# Chapitre II

# **Généralités**

.

•

## Chapitre II: Généralités

### I L'ammoniaque : Généralités et propriétés du composé

#### I.1 Ammoniac, ammoniaque et ion ammonium

Selon le dictionnaire de la langue française Larousse, l'ammoniac est un nom masculin qui désigne une « combinaison gazeuse d'azote et d'hydrogène de formule  $NH_3$  ». Lorsque cette molécule est dissoute dans l'eau, le nom féminin ammoniaque doit alors être utilisé.

En solution aqueuse, l'équilibre chimique acide base suivant intervient :

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 (II.1)

Le pKa du couple  $NH_4^+/NH_3$  est de 9,2 et l'ammoniaque est donc considéré comme une base faible. L'ion  $NH_4^+$  est appelé ion ammonium [1, 2].

La terminologie à adopter peut être parfois confuse et il n'est pas rare de voir apparaître les termes « ammoniac » par abus de langage dans nombre de documents pour parler d'ammoniaque en solution. Par exemple dans le rapport de la Loi Canadienne sur le Protection de l'Environnement de 1999 (LCPE) dont le titre est « Ammoniac dans le milieu aquatique » la définition suivante est utilisée : « ammoniac ionisé s'entend de l'ion ammonium  $NH_4^+$ . Enfin, les expressions « ammoniac total » et « ammoniac » désignent la somme de l'ammoniac non ionisé et de l'ammoniac ionisé ( $NH_3 + NH_4^+$ ) » [2]. De plus, les abus de langage proviennent probablement du fait qu'aucune distinction n'est faite en anglais et que les termes ammoniac et ammoniaque sont traduits indifféremment par le terme « ammonia ».

Dans cette thèse le terme ammoniaque désignera la base  $NH_3$  en solution, son acide conjugué  $NH_4^+$  sera appelé ion ammonium et le terme ammoniac sera utilisé pour désigner la molécule  $NH_3$  sous forme gazeuse.

#### I.2 Propriétés physico-chimiques de l'ammoniaque

L'ammoniaque  $NH_3$  est une molécule composée d'un atome d'azote et de trois atomes d'hydrogène. L'atome d'azote se situe au sommet d'une pyramide à base triangulaire formée par les trois atomes d'hydrogène.



Figure II.1 La molécule NH<sub>3</sub>.

L'ammoniaque a une masse molaire de 17,03 g mol<sup>-1</sup> dont l'hydrogène représente environ 17.7% [3]. Le gaz est très facilement liquéfiable à température ambiante à la pression de 9,2 bars (9,2 x 10<sup>5</sup> Pa) [4]. C'est un composé très stable qui n'est ni explosif ni inflammable (en dessous de 15 % en volume dans l'air) dans des conditions d'utilisation normale [2-4]. Sa décomposition en azote et en hydrogène par catalyse chimique ne peut se faire qu'à haute température (à partir de 300°C en fonction des catalyseurs) [5]. D'un point de vue énergétique, l'ammoniaque liquide est très intéressante puisque sa densité d'énergie est de 3,3 kWh kg<sup>-1</sup>, ce qui est plus élevée que l'eau ou le méthanol et sa densité volumétrique est environ 50 % supérieure à celle de l'hydrogène liquide [4, 6]. Les propriétés énergétiques et l'intérêt de l'ammoniaque pour le stockage et le transport d'hydrogène sont discutés plus en détail dans le paragraphe IV de ce chapitre.

Les principales propriétés de l'ammoniac sont résumées dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques de l'ammoniac [2-6].

Masse molaire	$17,03 \text{ mol } 1^{-1}$
Limite d'inflammabilité dans l'air	15 % en volume
Solubilité	862 vol/vol (0°C et 1 atm)
Température d'auto inflammation	630°C
Température d'ébullition	-33,5°C (à 1 atm)
Pression de vapeur à température ambiante	8.8 bars (8.8 x 10 <sup>5</sup> Pa)
Densité (phase liquide)	682 kg m <sup>-3</sup> (-33,5°C et 1 atm)
Fraction d'hydrogène en masse	17,7%
Densité volumique en hydrogène	0,105 kg l <sup>-1</sup>
Densité d'énergie	3,3 kWh kg <sup>-1</sup>

### I.3 Toxicologie

Si l'ammoniaque s'évapore, le gaz (ammoniac) incolore repend une odeur âcre très forte même à faible concentration (le seuil de détection bas pour l'odorat est de 5 ppm). Cela engendre une gêne pour les personnes puisque ce gaz est toxique par inhalation [2]. Les risques pour l'humain sont difficiles à chiffrer clairement puisqu'ils dépendent de nombreux facteurs comme la concentration, le temps d'exposition ainsi que la résistance de l'organisme lui même qui peut varier d'une personne à une autre [7]. Les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) imposées par le code du travail français sont de 7 mg m<sup>-3</sup> pour une durée de 8 h, et peuvent monter jusqu'à 14 mg m<sup>-3</sup> pour des expositions à court terme (15 minutes) [8]. La forte odeur âcre dégagée par l'ammoniaque constitue néanmoins un avantage car elle permet de détecter très facilement une fuite de gaz [3, 5, 7].

Si l'ammoniaque sous forme ionisée (ammonium  $NH_4^+$ ) ne semble pas présenter de risque direct pour l'environnement, ce n'est pas le cas de sa base conjuguée  $NH_3$  qui est une substance toxique pour les poissons et les invertébrés benthiques avec pour conséquence une diminution de la capacité de reproduction et un ralentissement de leur croissance [2]. En ce qui concerne l'ion ammonium, à priori inoffensif, certains points méritent cependant une attention particulière. Sa présence dans les eaux de surface favorise la formation de chloramines qui modifient l'odeur et le goût de l'eau. De plus, l'ion ammonium est une source d'azote assimilable par les bactéries qui prolifèrent ainsi dans les réseaux de distribution. Il est donc important de réduire sa concentration dans l'eau potable [9]. Les réglementations et les standards en matière de qualité de l'eau seront discutés dans le paragraphe (III.2.2.) de ce chapitre.

### II L'azote et son cycle

L'azote est un élément essentiel de notre environnement car les organismes en ont besoin pour fabriquer des protéines, des acides nucléiques, des acides aminés et de nombreux autres composés biologiques très importants [10, 11]. C'est donc un élément indispensable à la vie. Il est nécessaire à la croissance des plantes qui constituent un maillon élémentaire dans la chaîne alimentaire. Il est très majoritairement présent dans l'atmosphère sous forme gazeuse (N<sub>2</sub>) (environ 80 %) mais la plupart des organismes ne peuvent pas utiliser l'azote sous cette forme. Ils ont besoin de l'azote fixé, c'est-à-dire de l'azote lié à d'autres atomes comme l'hydrogène pour former l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) ou à l'oxygène pour former des nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Dans la nature les composés inorganiques azotés sont contrôlés par de nombreuses réactions qui constituent le cycle de l'azote :


Figure II.2 Le cycle de l'azote [10].

La première étape du cycle de l'azote est la fixation qui correspond à la conversion de l'azote atmosphérique en azote utilisable par les organismes vivants tels que les plantes ou les animaux [10, 11]. La fixation se fait grâce à des bactéries présentes dans le milieu qui sont en général des cyanobactéries ou des bactéries légumineuses selon la réaction suivante :

$$2 N_2 + 3 CH_2O + 3 H_2O \rightarrow 4 NH_3 + 3 CO_2$$
 (II.2)

La réaction utilise l'énergie de la photosynthèse. La réduction de l'azote se fait par l'intermédiaire de composés organiques notés CH<sub>2</sub>O dans l'équation (II.2). L'étape d'assimilation qui suit est un processus biologique qui permet à la plante d'assimiler l'ammonium (produit de la réduction de l'équation (II.2)) et ainsi de pouvoir fabriquer sa matière organique (MO). L'ammonium est le composé azoté qui est le plus facilement assimilé par les micro-organismes comme les champignons ou les bactéries. Si l'ammonium  $NH_4^+$  n'est pas assimilé par un organisme, une étape de nitrification peut avoir lieu. C'est une oxydation qui se produit par catalyse enzymatique (eqs. II.3 et II.4).

$$2 \text{ NH}_4^+ + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ NO}_2^- + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ H}^+$$
(II.3)

$$2 \operatorname{NO}_2^- + \operatorname{O}_2 \to 2 \operatorname{NO}_3^- \tag{II.4}$$

L'ammonium  $NH_4^+$  au degré d'oxydation (-3) s'oxyde pour former des nitrites  $NO_2^-$  (+3) ou des nitrates  $NO_3^-$  (+5). Là encore, une étape d'assimilation peut avoir lieu. Les nitrates sont les composés azotés les plus facilement assimilables par les végétaux qui peuvent ainsi produire leur matière organique. Parallèlement, la matière organique peut se décomposer pour former de l'ammonium : c'est la réaction d'ammonification. Cette étape s'accompagne du rejet de l'excès d'azote assimilé par les organismes sous forme d'ammoniac NH<sub>3</sub> ou d'urée, qui se dégrade elle-même rapidement en NH<sub>3</sub>.

Enfin la dernière étape qui boucle ce cycle de l'azote est la dénitrification. Il s'agit du retour de l'azote  $(N_2)$  dans l'atmosphère par réduction des nitrates en présence de bactéries (eq. II.5).

$$4 \text{ NO}_3^- + 5 \text{ CH}_2\text{O} + 4 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ N}_2 + 5 \text{ CO}_2 + 7 \text{ H}_2\text{O}$$
(II.5)

Malheureusement cette étape produit des gaz à effet de serre (GES) qui sont relargués dans l'atmosphère ( $CO_2$  et  $NO_2$ ) [10, 11].

Finalement, une autre représentation du cycle de l'azote peut être schématisé ainsi [11]:



Figure II.3 Processus biologique de transformation de l'azote.

### III Une problématique environnementale de premier plan

Le protoxyde d'azote NO<sub>2</sub> aussi appelé oxyde nitreux est le quatrième gaz à effet de serre après la vapeur d'eau (dont les concentrations sur terre n'évoluent pas aux cours des époques), le CO<sub>2</sub>, et le méthane CH<sub>4</sub> dont les émissions ne cessent de croître depuis la révolution industrielle (l'année de référence est 1750) [12]. Les concentrations atmosphériques d'oxyde nitreux, gaz classifié polluant lors du protocole de Kyoto en 1997, qui étaient constantes et de l'ordre de 270 ppb avant la révolution industrielle augmente depuis de manière exponentielle. La concentration était estimé à environ 320 ppb en 2005 ce qui représente une augmentation de presque 20 % par rapport à 1750. Le potentiel de réchauffement global (PRG) de l'oxyde nitreux N<sub>2</sub>O qui est un indice de comparaison et qui quantifie la contribution des gaz à effet de serre au réchauffement global sur une certaine période avec comme référence, le dioxyde de carbone est presque 300 (sur une période de cent ans). Cela signifie qu'un kilogramme d'oxyde nitreux rejeté dans l'atmosphère aura un effet 300 fois plus dévastateur qu'un kilogramme de dioxyde de carbone (sur une période de cent ans) [12]. L'activité humaine contribue grandement à l'augmentation du phénomène de dénitrification et par la même occasion à la production de gaz à effet de serre, en particulier à cause de l'utilisation d'engrais qui enrichissent les sols en composés ammoniaqués ( $NH_4^+$  et  $NH_3$ ) et en nitrate ( $NO_3^-$ ). La dénitrification est un phénomène biologique naturel qui se produit partout et tout le temps sur la planète et par conséquent il est quasiment impossible de maîtriser et de contrôler les gaz à effet de serre produits par ce processus [10-12].

Si l'azote est un élément essentiel de notre environnement (les micro-organismes l'utilisent pour fabriquer les protéines indispensable à la vie), il est clair que l'intensification des activités agricoles et industrielles des dernières décennies engendre un excédent de substances azotées ce qui entraîne des conséquences très néfastes pour l'environnement. La figure (II.4) illustre ce phénomène en Europe démontrant bien que cette augmentation est globale et concerne tout le monde [13].



Figure II.4 Répartition géographique et concentration de l'excédent en substances azotées dans l'environnement (dans les sols) en Europe en 2005 [13].

#### III.1 Les sources de rejets atmosphériques d'ammoniac

Les chiffres et les données présentées dans les paragraphes (III.1) et (III.2) sont très majoritairement issus de documents officiels communiqués par Environnement Canada [2, 14, 15].

#### III.1.1 Le secteur agricole

L'agriculture est le secteur qui consomme la plus grande majorité de ces produits azotés avec l'utilisation croissante d'engrais comme le nitrate d'ammonium (NH4NO3), le phosphate d'ammonium  $((NH_4)_3PO_4)$  ou le sulfate d'ammonium  $((NH_4)_2SO_4)$ . L'agriculture perturbe l'équilibre naturel du cycle azoté puisque les produits récoltés à des fins de consommation alimentaire, ne meurent pas naturellement dans leur environnement. Ils ne se décomposent donc pas, ce qui a pour conséquence de ne pas renouveler les réserves naturelles d'azote [11]. Pour palier à ce manque, les exploitations utilisent des réserves artificielles que sont les engrais. Cependant, ces engrais dont le rôle bénéfique est d'approvisionner l'environnement en nutriments azotés sont bien souvent épandus en quantité excessive ce qui a pour effets indésirables de provoquer une évaporation de cet excès d'azote sous forme de N2O (GES) et de manière indirecte, cela augmente l'intensité du phénomène de dénitrification qui s'accompagne d'un dégagement de CO<sub>2</sub> (eq. II.5). Les émissions d'ammoniaque (et de nitrates) sont difficiles à contrôler et quantifier surtout dans les installations à ciel ouvert comme les cultures par exemple. Cependant une récente base de données reporte qu'en 2010 au Canada, l'agriculture contribue pour plus de 90 % aux 470 000 tonnes d'ammoniac rejetées dans l'atmosphère [15].

Ces dernières années, le retour aux traditions ancestrales avec l'utilisation de la jachère qui consiste à laisser les parcelles de terre à l'abandon durant deux à trois années afin de fertiliser la terre naturellement après un cycle de culture est redevenu « à la mode » dans les discours des gouvernements et des associations écologiques. Cependant il faut reconnaitre que dans un contexte économique difficile qui frappe durement la communauté agricole, la privation d'une partie de ses ressources, pendant plusieurs

années, due à l'utilisation de la jachère rebute malheureusement les agriculteurs à utiliser cette technique.

#### III.1.2 Le secteur industriel

Le secteur industriel est également responsable du rejet de grandes quantités d'ammoniaque dans l'air et dans l'eau. Ces rejets d'origine anthropique sont plus facilement contrôlables, quantifiables et recyclables [14, 15]. En général, l'ammoniaque se retrouve soit directement dans le produit final lui-même, soit dans le processus de fabrication et des quantités importantes sont retrouvées dans les eaux usées. En 2010 au Canada, les rejets d'ammoniaque d'origines industrielles dans l'atmosphère ont été estimés à environ 15000 tonnes dont plus de la moitié (9000 tonnes environ) proviennent de l'industrie chimique et particulièrement de l'industrie des engrais [15]. Les autres sources importantes de pollutions atmosphériques liées à NH<sub>3</sub> sont les mines et les carrières (mines de métaux), l'industrie des pâtes et papiers, l'industrie forestière, et l'industrie d'extraction de combustibles fossiles (transformation de l'huile lourde et du bitume) qui comptent environ toutes pour 1 tonne chacune [15]. Il est à noter que la province de l'Alberta contribue à elle seule pour plus de la moitié (environ 8 000 tonnes) de ces déchets atmosphériques principalement à cause de son industrie chimique développée. Enfin pour conclure ce paragraphe sur les rejets d'ammoniaque dans l'atmosphère, il est intéressant de noter que le secteur du transport, qui fait l'objet d'une catégorie à part selon les observateurs gouvernementaux, contribue pour 23 000 tonnes des émissions, dont plus de la moitié (12 000 t) proviennent des véhicules légers à essence [15].

#### III.2 Les sources de rejets d'ammoniaque dans les eaux usées

Les rejets d'ammoniaque dans les eaux usées sont ceux qui nous intéressent plus particulièrement puisque le traitement des nitrates et de l'ammoniaque dans les effluents contaminés est une des thématiques principales du projet globale initié il y a plusieurs années par les professeurs Roué (INRS EMT à Varennes) et Bélanger (UQAM à Montréal), et rejoint récemment par le professeur Guay (INRS EMT Varennes). L'autre thématique récemment incorporée au projet étant l'utilisation de l'ammoniaque comme vecteur énergétique et source d'hydrogène afin de faciliter son transport et son stockage (cette seconde thématique sera discutée ultérieurement en détail).

# III.2.1 Quantité d'ammoniaque rejetée dans les eaux usées au Canada et sources des rejets

Il n'existe pas à notre connaissance de chiffres précis concernant les rejets d'ammoniaque liés à l'agriculture dans l'eau à cause principalement de l'étalement géographique de ce secteur. La loi canadienne sur la protection de l'environnement de 1999 estime cependant que seules les zones d'exploitation intensive (élevage principalement) dont les eaux usées se déversent directement dans les ruisseaux et les rivières pourraient contaminer l'eau et ce de manière relativement faible [2].

Les données chiffrées disponibles au Canada sont basées sur la collaboration des usines et installations qui doivent remplir elles même leur propre formulaire afin de documenter l'inventaire national des rejets de polluants (INRP). Issue de cette base de données, les rejets d'ammoniaque dans l'eau se chiffrent à environ 52 000 t en 2009 au Canada [14]. Le détail des origines n'est pas clairement défini mais selon Environnement Canada, les installations qui participent à ces déclarations sont les installations de traitement des eaux usées, les installations pétrolières et gazières, les fabricants de produits du bois, les transformateurs de métaux, ainsi que les fabricants de produits chimiques, de plastique et de peinture [14]. Lors de la rédaction de la Loi Canadienne sur la Protection de l'environnement (LCPE) de 1999, une étude chiffrée avait rapportée que la contribution des stations municipales de traitement des eaux usées était de plus de 90 % pour la pollution de l'eau par NH<sub>3</sub> [2].

#### III.2.2 Règlementation et standard de qualité de l'eau

Il n'existe pas à proprement parler de loi ni de réglementation concernant la quantité maximale d'ammoniaque dans l'eau destinée à la consommation. La LCPE se contente de proposer une limite en matière de qualité qui se situe à 0,040 mg  $\Gamma^1$ d'ammoniaque non ionisé (NH<sub>3</sub>) qui représente selon leur calcul une mesure associée à un faible effet toxique [2]. Cela se traduit par une réduction de 20 % de la croissance ou de la reproduction chez 5 % des espèces les plus sensibles dans une communauté exposée. Ce chiffre de 0,040 mg  $\Gamma^1$  est donné à titre de valeur critique de toxicité chronique. Elle est plus élevée que la valeur établie par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME) qui préconise un taux de 0,019 mg  $\Gamma^1$  (dans un premier temps fixé à 0,004 mg  $\Gamma^1$  mais finalement réajusté par la suite) pour une bonne protection du milieu aquatique [2]. En réalité la question est très complexe. Une loi nécessiterait une harmonisation totale entre les provinces elles mêmes et entre les différents secteurs d'activités (agriculture, industrie, transport et déchets domestiques). De plus, il existe plusieurs catégories d'eaux, destinées ou non à la consommation humaine, pour lesquelles les critères de qualité seront différents (eaux superficielles destinées à la production d'eau potable, eaux de baignade, eaux douces aptes à la vie des poissons ou encore eaux piscicoles et conchylicoles).

Une autre difficulté s'ajoute à cela et réside dans la complexité de l'équilibre chimique qui existe entre l'ion ammonium  $NH_4^+$  et l'ammoniaque non ionisé (toxique)  $NH_3$  [2]. Cet équilibre acido-basique dont le pKa est de 9,2 [1] régit le pourcentage d'ammoniaque sous forme ionisé ou non dans l'ammoniaque total présent dans un effluent. Les effluents et les rivières ne sont bien sûr ni très acides ( $NH_4^+$  très largement majoritaire) ni très basiques ( $NH_3$  très largement majoritaire) et leur pH se situe aux alentours de ce pKa (environ entre pH 6 et 10). La proportion de  $NH_4^+$  et de  $NH_3$  varie en fonction du pH mais aussi en fonction de la température comme représenté sur la figure (II.5) [2].



<u>Figure II.5</u> Évolution du pourcentage de NH<sub>3</sub> en fonction du pH de la solution pour différentes températures (source LCPE 1999).

Avec un tel graphique, on comprend aisément qu'une élévation de pH incontrôlée d'un effluent ou qu'une élévation de sa température peut altérer la qualité de celui-ci en augmentant la proportion d'ammoniaque non ionisé (NH<sub>3</sub>) dans le milieu.

Si le Canada a établi une limite en matière de qualité de l'eau en fonction de sa concentration en NH<sub>3</sub> (limite supérieure = 0,040 mg l<sup>-1</sup>), les européens préfèrent exprimer leur recommandations en fonction de la concentration en ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [9]. L'Union Européenne (décret de 1998) indique une concentration maximale d'ammonium de 0,5 mg l<sup>-1</sup> pour les eaux destinées à la consommation humaine. La France est plus sévère puisqu'elle fixe le seuil de référence de qualité à 0,1 mg l<sup>-1</sup> (sauf pour les eaux souterraines dans le cas où l'ammonium est jugé d'origine naturelle). De plus, en Europe, une eau brute ne peut pas être traitée pour une consommation humaine si sa concentration originale en ammonium est supérieure à 4 mg l<sup>-1</sup> [9].

Aux vues de ces recommandations et des critères de qualité et en considérant les aspects néfastes de l'ammoniaque (sous toutes ses formes) évoqués dans le paragraphe (I.3) de ce chapitre, il apparaît nécessaire de développer et d'optimiser des procédés

industriels capables de réduire les concentrations de ce produit non seulement dans les eaux destinées à la consommation mais aussi dans les effluents industriels pollués.

#### III.3 Les techniques classiques de traitement de l'ammonium

Il existe aujourd'hui quatre grandes techniques d'élimination de l'ion ammonium [9]. Les méthodes aujourd'hui utilisées sont le stripping qui est un traitement physique, la méthode « break point chlorination » qui est une oxydation chimique, le traitement d'échange ionique et la nitrification qui est un traitement biologique. Récemment l'utilisation de l'oxydation électrocatalytique de l'ammoniaque comme procédé alternatif aux quatre premiers a suscité beaucoup d'intérêt [16, 17].

#### III.3.1 Un traitement physique : l'extraction des composés volatils (ang. stripping)

Le principe de cette méthode de traitement d'effluent contaminé par l'ammoniaque repose sur l'équilibre chimique qui existe entre les ions ammonium  $NH_4^+$  et sa base conjuguée  $NH_3$ .

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 (II.6)

Le pKa est de 9,2 à température ambiante (20°C) [1]. La figure (II.5) montre que le pH de la solution doit être au moins de 7,5 pour pouvoir détecter NH<sub>3</sub> dissout dans l'eau et ainsi séparer le gaz de la solution par stripping. Le stripping au sens large du terme consiste à entraîner une substance volatile (un gaz) dissoute dans l'eau au moyen d'un flux (vapeur, gaz, air) qui traverse le liquide à traiter [9, 18]. Le procédé qui consiste à éliminer l'azote ammoniacal d'un effluent contaminé nécessite un ajustement du pH. En général, de la soude est ajoutée dans le bain afin d'augmenter le pH pour atteindre une valeur au moins égale à 11. L'ammoniaque NH<sub>3</sub> est évaporée de la solution à traiter sous l'action du flux d'air qui circule à contre courant dans la colonne de stripping. Le gaz est ensuite acheminé vers une unité dans laquelle il sera transformé en engrais. C'est la tour de lavage acide. De l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> ou sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> réagit avec NH<sub>3</sub> pour former du nitrate d'ammonium ou du sulfate d'ammonium. À la sortie de la colonne de stripping, les eaux traitées, appelées eaux grises à cause de leur faible teneur en polluants, sont envoyées vers une station d'épuration des eaux usées et l'air épuré est relâché dans l'atmosphère.

Une augmentation de la température augmente le rendement de la réaction. Cette méthode a tout de même ses limites. En général lorsque les concentrations en ammoniaque sont faibles, ce qui est le cas pour les opérations de potabilisation de l'eau par exemple, les inconvénients (mise en œuvre, coût, bruit et odeur) sont trop importants pour justifier l'utilisation d'un tel procédé. En fait ce traitement est surtout utilisé pour revaloriser l'ammoniaque contenue dans des eaux usées en la transformant en sulfate d'ammonium ou en nitrate d'ammonium qui sont des engrais utilisés en agriculture [9, 18].

III.3.2 La méthode par oxydation chimique ou méthode du point de rupture (ang. break point chlorination)

Cette méthode est basée sur les réactions chimiques entre le chlore et l'ammoniaque [9, 19, 20]. En effet, si une solution d'eau distillée ou de pluie est considérée et que du chlore est progressivement ajouté, on constate que la teneur en chlore résiduel total augmente linéairement en fonction du taux de chlore ajouté. Cela signifie que la demande en chlore de l'eau distillée ou de l'eau de pluie est nulle. Si l'eau contient maintenant de l'ammoniaque (eaux de piscine par exemple), la teneur en chlore résiduel total ne varie plus proportionnellement avec la quantité de chlore rajoutée comme le montre la figure (II.6) [9, 19, 20].



<u>Figure II.6</u> Évolution de la teneur en chlore résiduel en fonction de la quantité de chlore ajouté dans deux solutions, une sans ammoniaque (1) et l'autre avec (2).

- Le chlore libre correspond aux formes : HOCl, ClO<sup>•</sup> ou encore Cl<sub>2</sub>
- Le chlore combiné correspond aux chloramines sous formes : NH<sub>2</sub>Cl, NHCl<sub>2</sub>, et NCl<sub>3</sub>
- Le chlore résiduel total correspond à la somme du chlore libre et du chlore combiné

Sur la figure (II.6 courbe 2), dans la zone A, le chlore se combine aux matières organiques. Ensuite la formation de chloramines est observée (B) suivi de leur destruction (C) jusqu'au point de rupture (break point). La partie D correspond à l'apparition du chlore libre [9, 19, 20].

Le principe de l'oxydation chimique consiste à injecter du chlore en quantité suffisante pour que la concentration dépasse le point de rupture afin que l'oxydant puissent réagir avec tous les composés azotés. La réaction globale du procédé de chlorination des composés azoté est la suivante :

 $NH_4^+ + chlore \rightarrow chloramine \rightarrow N_2$  (et en moindre quantité  $NO_3^-$ ) (II.7)

Le rapport stœchiométrique de la réaction suggère l'ajout d'environ 10 mg de chlore par mg de  $NH_4^+$ . En réalité la demande en chlore d'une telle solution est plus élevée notamment due au fait de la présence de matières organiques diverses et la quantité de chlore ajouté est plutôt de 13 mg par mg de  $NH_4^+$  [9].

Les importantes quantités de chlore limitent ce procédé aux effluents qui ont un faible taux en  $NH_4^+$  (en général < 0,5 mg l<sup>-1</sup>). De plus, il est nécessaire de très bien maîtriser le procédé puisque si la quantité de chlore injectée est trop faible, les chloramines ne sont pas détruites. Elles ont un effet néfaste sur la santé engendrant une forte odeur de chlore et des brûlures aux yeux. Les trichloramines causent le plus de troubles pour la santé. En plus des quantités de chlore injectées, il faut maîtriser la composition de la solution. Si la demande en chlore de l'eau à traiter est importante (si elle est riche en matière organique), alors, le chlore en excès (chlore libre ajouté au-delà du point critique) peut être responsable de la formation de composés organochlorés et de trihalométhane (THM) qui sont des produits de réactions indésirables [19].

#### III.3.3 Le traitement par échange ionique

Dans ce procédé des résines cationiques naturelles comme les zéolites ou synthétiques sont utilisées pour fixer les ions ammonium à leur surface [9]. Ces résines qui ont pour but de fixer les cations, ont une très forte affinité pour le magnésium et le calcium mais peuvent être utilisées pour adoucir les eaux contentant des ions ammonium. Ces derniers sont échangés avec les ions sodium présents sur la résine (R-Na) suivant la réaction :

$$R-Na + (NH_4^+) \rightarrow (R-NH_4) + Na^+$$
(II.8)

Une fois qu'elles sont saturées, les résines doivent subir une étape de régénération. Ce procédé est très simple et ne comporte que peu de contraintes à l'exception du problème posé par ses propres rejets. En effet, en sortie de procédé, l'eau à traiter est adoucie mais la solution récupérée est très concentrée en ammoniaque. À l'heure actuelle, ces solutions sont, soit envoyées dans des stations d'épuration des eaux usées, soit tout simplement dispersées en rivière en tenant compte de la limite établie (variable selon les eaux considérées et la législation du pays).

#### III.3.4 Le traitement biologique des eaux par nitrification

La nitrification est l'oxydation biologique de l'ammoniaque en nitrites suivi de l'oxydation de ces derniers en nitrates [9, 21]. L'oxydation est réalisée grâce à deux bactéries aérobies et chimioautotrophes (c'est-à-dire qu'elles se nourrissent de carbone minéral) selon les réactions suivantes :

d'un point de vue biologique :

$$NH_4^+$$
 (nitrosomonas)  $\rightarrow NO_2^-$  (nitrobacter)  $\rightarrow NO_3^+$  (II.9)

d'un point de vue chimique :

$$NH_4^+ + 3/2 O_2 \rightarrow NO_2^- + 2 H^+ + H_2O$$
 (II.10)

$$NO_2^- + 1/2 O_2 \rightarrow NO_3^- \tag{II.11}$$

et globalement :

$$NH_4^+ + 2 O_2 \rightarrow NO_3^- + 2 H^+ + H_2O$$
 (II.12)

Le procédé s'avère performant mais son exploitation est contraignante. De plus, aux vues des équations chimiques ci-dessus, on constate que le produit de formation est l'ion nitrate. Même si son effet polluant est moindre que celui de l'ammoniaque non ionisé NH<sub>3</sub>, il n'en reste pas moins que l'élimination de l'ion ammonium au moyen de ce procédé aura pour produit final une autre substance polluante dont il serait bon de se débarrasser.

Les contraintes d'exploitation résident elles dans le fait que le milieu doit être très aéré et que l'effluent à traiter ne doit pas contenir d'espèces oxydantes [9]. Il existe trois procédés : la filtration sur sable pour les effluents qui contiennent moins de 1 mg l<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. La filtration sur argile expansée est préférée si la concentration en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est plus importante (jusqu'à 2 mg l<sup>-1</sup>). En effet, le matériau utilisé présente une plus grande surface active, ce qui favorise le développement des bactéries. Enfin, le troisième procédé est la biofiltration pour les concentrations en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> plus grandes que 2 mg l<sup>-1</sup>. Cette technique requiert un contrôle précis de la température, du pH et de l'alcalinité de la solution [9].

#### III.3.5 Une alternative prometteuse : l'oxydation électrocatalytique

Les quatre traitements présentés ci-dessus, bien que développés et largement utilisés dans l'industrie, ne sont pas entièrement satisfaisants et présentent tous des désavantages évidents (coût, efficacité, produits de formation et contraintes de mise en œuvre) [9]. L'oxydation électrocatalytique (ou électrooxydation) de l'ammoniaque offre une alternative intéressante puisque les méthodes électrochimiques ne nécessitent que très peu d'équipements, sont peu coûteuses (suite à l'investissement initial, le coût de fonctionnement est très faible), sont souples d'utilisation (les technologies portatives existent) et sont propres (le seul réactif est l'électron). Dans un système idéal, cet électron pourrait provenir d'une source d'énergie renouvelable (éolienne, panneau solaire) et le produit de réaction serait uniquement l'azote N<sub>2</sub> composé vert, écologiquement parlant.

La réalité est toutefois, il faut bien l'admettre, assez éloignée de ce système idéal, et si les recherches se multiplient depuis de nombreuses années [1, 16, 17, 22-34], les projets de traitements électrochimiques des effluents contaminés par l'ammoniaque (et les nitrates) restent bien souvent à l'échelle du laboratoire ou de l'usine pilote. Les principales limitations étant actuellement le coût des matériaux d'électrode, et les rendements encore trop faibles à ce jour. Il n'en reste pas moins que cet axe de recherche mérite une attention particulière et que des travaux très intéressants et prometteurs continuent d'être menés dans de nombreux laboratoires partout à travers le monde afin qu'un jour le procédé de traitement électrochimique se développe à l'échelle industrielle.

La recherche entourant l'électrooxydation de l'ammoniaque (particulièrement sous forme NH<sub>3</sub>) se trouve également des alliés précieux dans le domaine de la production, du transport et du stockage d'énergie. En effet, il s'avère que l'ammoniaque est une source d'hydrogène dont le potentiel est très intéressant. Les processus d'oxydation électrocatalytique seront développés en détail dans le chapitre 3 de cette thèse.

## IV Une deuxième problématique de premier plan : l'ammoniaque comme combustible et/ou source d'hydrogène dans le domaine énergétique

IV.1 L'énergie : un défi majeur du XXIème siècle

IV.1.1 Généralités

La demande croissante en énergie de ces 50 dernières années, afin de satisfaire les besoins de la population mondiale en constante augmentation (celle-ci pourrait doubler d'ici 2100 si les tendances actuelles se poursuivent) représente une des préoccupations majeures de ce début de XXI<sup>e</sup> siècle [3, 12, 35, 36]. Cette problématique énergétique omniprésente depuis quelques années est motivée par deux principaux facteurs.

L'un géopolitique est issu d'une volonté d'indépendance énergétique des pays (surtout ceux qui ne possèdent pas de pétrole ou de gaz naturel) qui se traduit par la recherche de nouvelles énergies primaires comme l'utilisation des ressources naturelles (énergie hydraulique, solaire, géothermale et éolienne) [37] ou le développement de « nouvelles » technologies pour le stockage d'énergie [38] (e.g., batteries au lithium [39, 40], condensateurs à double couche électrochimique (aussi appelées supercapacités) [4143] ou encore piles à combustibles [44]). En réalité ces technologies n'ont rien de nouvelles puisque le principe de la pile à combustible a été découvert en 1839 par exemple [47]. La nouveauté réside dans l'intérêt industriel qui lui peut être considéré comme récent (transports et technologies informatiques portatives). À la volonté d'indépendance énergétique des pays, s'ajoutent les problématiques liées aux spéculations sur les prix des matières premières et particulièrement sur le prix du baril de pétrole en constante hausse. La ressource n'est pas infinie. Bien que les stocks de pétrole soient difficiles à évaluer et qu'il est difficile de prévoir exactement la période à laquelle il n'y en aura plus sur notre planète, il est clair que ce jour viendra dans un avenir relativement proche. Le gouvernement américain prévoit que les réserves mondiales de pétrole seront épuisées dans les 50 prochaines années [3, 12, 35, 36].

Le deuxième facteur qui propulse la problématique énergétique au devant de la scène est lié aux contraintes écologiques. Le niveau de pollution de la planète n'a jamais été aussi élevée [12]. Il apparait évident qu'une majeure partie de cette pollution, et notamment la pollution atmosphérique liée au gaz à effet de serre, est d'origine anthropique. Cette pollution est née avec la révolution industrielle (dont la date de référence est 1750), mais la prise de conscience collective d'un malaise environnemental est très récente. Les courants écologiques et les recherches pour des solutions technologiques « vertes » compatibles avec notre environnement ne sont pas nés à Kyoto. Cependant, il est clair que la signature du traité international, en 1997, visant à la réduction des émissions de gaz à effet de serre marque le début d'une nouvelle ère mondiale en terme énergétique, comme en témoigne la figure (II.7). Elle montre que le nombre de publications scientifiques dans le domaine des nouvelles sources de production d'énergie a considérablement augmenté depuis la fin des années 90.



<u>Figure II.7</u> Nombre de publications par année lorsque que les termes « fuel cell », « lithium battery » et « supercapacitor » sont utilisés dans le moteur de recherche du site internet scopus.com. En rouge la recherche se limite au titre des publications. La courbe bleue tient également compte des mots clés et de l'abstract des publications en plus de son titre. Données compilées directement au moyen du site www.scopus.com.

Les impératifs environnementaux imposent le développement de systèmes industriels, de matériaux, de systèmes de production et de stockage d'énergie. Ceux-ci doivent limiter la pollution locale à court terme par le monoxyde de carbone CO, les oxydes d'azote  $NO_x$ , les hydrocarbures, ou encore les particules fines. Ils doivent également limiter les émissions de substances qui sont néfastes sur le long terme et en particulier les gaz à effet de serre (GES). Les principaux gaz à effet de serre sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone  $CO_2$ , le méthane  $CH_4$  et l'oxyde nitreux  $N_2O$ . Les gaz à effet de serre sont discutés plus en détail précédemment dans ce chapitre (voir paragraphe III) [12].

#### IV.1.2 Des alternatives pour remédier à l'épuisement des ressources fossiles

« International Energy Agency » (IEA) rapporte qu'en 2009 les deux secteurs d'activité qui dégagent le plus de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère sont la production d'électricité et de chaleur (41 %) et les transports (23 %) [36]. Ces deux secteurs, à eux seuls, représentent presque deux tiers de la pollution atmosphérique mondiale en matière de dioxyde de carbone. D'autre part, cette même agence estime que le secteur du transport doit réduire sa demande en pétrole de 80 % d'ici 2050 expliquant l'engouement pour le développement des véhicules électriques [35]. Les batteries au lithium et les piles à combustible représentent une alternative intéressante pour les systèmes portatifs (téléphones et ordinateurs) et le transport (véhicule électrique) [38-40, 44]. À la différence des batteries au lithium, dans le cas de la pile à combustible l'énergie n'est pas stockée au sein du système mais dans des réservoirs externes de combustibles (en général l'hydrogène). La pile à combustible ne se recharge pas électriquement contrairement aux batteries. Comme le montre le diagramme de Ragone (Fig. II.8), qui compare les densités d'énergie et de puissance des différents systèmes de stockage d'énergie, les batteries possèdent une meilleure densité de puissance que les piles à combustible mais ces dernières ont une plus grande densité d'énergie (autonomie) [45].



Figure II.8 Digramme de Ragone qui permet de comparer les performances des différentes technologies de stockage d'énergie [45].

Dans le contexte énergétique, l'ammoniaque qui est étudiée dans cette thèse, présente un intérêt pour être utilisée soit directement comme combustible pour une pile soit comme source de stockage et de transport d'hydrogène là aussi pour une application dans le domaine des piles à combustible. C'est pourquoi, seules les piles à combustible seront présentées dans cette introduction.

#### IV.1.3 Les piles à combustible

Le principe d'une pile à combustible est de convertir l'énergie chimique en énergie électrique, principalement en utilisant le processus inverse de l'électrolyse de l'eau qui consiste à des réactions chimiques entre  $O_2$  et  $H_2$  [46]. Les piles à combustible ont été inventées en 1839 par le britannique Sir W. Grove qui démontre la possibilité de produire un courant électrique à partir de l'hydrogène et de l'oxygène [47]. Un combustible est oxydé à l'anode et l'oxygène est réduit à la cathode. Le transfert de

charge se fait par des ions qui migrent d'une électrode à l'autre à travers un électrolyte. Le tableau suivant présente les différents types de piles à combustible, les réactions mises en jeu, les électrolytes utilisés, les catalyseurs généralement choisis et les températures de fonctionnement des différents systèmes [46, 47].

Tableau II.2 : Présentation des différents types de piles à combustibles.

Type de pile	Anode	Électrolyte	Cathode	Т⁰С	Application s
La référence : la pile à membrane échangeuse de proton : PEMFC	$\mathbf{H}_2 \rightarrow 2\mathbf{H}^* + 2\mathbf{e}^*$ $(Pt)$	Polymère acide Solide H <sup>+</sup>	$1/2O_2 + 2H^2 + 2e^2 \rightarrow H_2O$ ( <i>Pt</i> )	60-90	Portable (<10 kW) Transport (>10 kW)
L'alternative pour remédier au stockage d'hydrogène : Les piles au méthanol : DMFC	$CH_{3}OH + H_{2}O \rightarrow CO_{2} + 6H^{m} + 6e^{r}$ $(Pt)$	Polymère acide Solide H <sup>+</sup>	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	60-90	Portable (<10 kW) Transport (>10 kW)
L'intérêt pour NH <sub>3</sub> : les piles à l'ammoniaque : DAFC	$2 \text{ NH}_3 + 6\text{OH} \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^2$ $(Pt / Pt - Ir)$	KOH Liquide OH	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ (Pt)	60-90	Même application vīsée que PEMFC et DMFC
Les piles basse température à électrolyte liquide : Les piles à acide phosphoriques : PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (Pt)	H₃PO₄ Liquide H⁺	$\frac{1}{2O_2 + 2H^* + 2e^* \rightarrow H_2O}{(Pt)}$	160-220	Stationnaire Piles capable de délivrer plus de 100 kW
Les piles alcalines : AFC	$H_2 + 2OH \rightarrow 2H_2O + 2e^{-1}$ (Pt, Ni)	KOH Liquide OH	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ ( <i>Pt-Au</i> , <i>Ag</i> )	50-250	Spatial stationnaire (>1 kW)
Les piles à haute température : pile au carbonate fondu : MCFC	$H_2 + CO_3^{2*} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^{-1}$ (Ni-Cr)	$Li_{2}CO_{3}$ $K_{2}CO_{3}$ $Na_{2}CO_{3}$ $Liquide$ $CO_{3}^{2^{*}}$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^i \rightarrow CO_3^{2*}$ (NiO lithié)	650	Stationnaire Piles capable de délivrer plus de 100 kW
L'autre référence : les piles à oxyde solide : SOFC (NH <sub>3</sub> à déjà été suggéré comme combustible pour de telles piles)	$H_2 + O^{2^*} \rightarrow H_2O + 2e^*$ (Cermet Ni-ZrO <sub>2</sub> )	ZrO <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Solide O <sup>2</sup> -	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2^-}$ (Perovskites $La_3Sr_{1-3}MnO_3$ )	750-950	Spatial et stationnaire (>1 kW)

En observant ce tableau, nous constatons tout de suite que la technologie des piles à combustible souffre de nombreux inconvénients dont il faudra s'affranchir dans le futur afin de devenir compétitif sur le marché [47]. Premièrement, il faut assurer la sureté du dispositif et particulièrement maîtriser le stockage du combustible surtout pour des applications mobiles (véhicule hybride et tout électrique). Les véhicules peuvent subir de graves dommages dans des accidents de la route et les piles à combustible embarquées à bord doivent pouvoir encaisser ces chocs sans laisser échapper le combustible. Idéalement, il faut également que les composants des dispositifs soient recyclables et que les méthodes de production du combustible soient propres pour l'environnement.

Aujourd'hui les piles à combustible se heurtent principalement à deux problèmes. D'une part l'hydrogène utilisé comme combustible est difficile à stocker et à transporter et la mise en place d'un réseau de distribution global et sécuritaire à court terme semble totalement utopique [47]. Cela explique les recherches qui sont menées afin de développer des piles qui utilisent des combustibles alternatifs comme le méthanol [46, 48-50] ou encore l'acide formique [51-53]. Bien que les recherches concernant l'ammoniaque soient plus rares, elle pourrait également être un combustible très intéressant [54-64].

Outre les problèmes liés aux combustibles, et particulièrement les difficultés pour stocker l'hydrogène, les dispositifs en pile développés aujourd'hui sont trop chers afin de concurrencer les prix du marché de l'énergie [47]. Le coût des piles PEMFC (pour « proton exchange membrane fuel cell » aussi connue sous le nom de « polymer electrolyte membrane fuel cell ») est environ de 6000 à 9000 euros par kilowatt (en 2006) et le prix du marché est inférieur à 1500 euros/kW pour les installations stationnaires, à 300 euros/kW pour le transport urbain et à 45 euros/kW pour les automobiles. Le prix des piles à combustible est principalement dû au coût du platine qui est à l'heure actuel le matériau d'électrode pour l'anode et pour la cathode. De nombreuses recherches sont menée afin de diminuer les quantités de Pt (nanoparticules) [65], de le rendre plus actif (nanoparticules facettées) [66-68] ou même tout simplement de le remplacer par des matériaux beaucoup moins chers à base de fer de carbone et d'azote par exemple [69].

Si on ne tenait pas compte des impératifs écologiques liés aux gaz à effet de serre (GES) et des épuisements des combustibles fossiles (gaz naturel et pétrole) utilisés aujourd'hui, l'objectif devrait être de produire de l'énergie électrique au moyen des piles à combustibles au même coût que celle produite actuellement, ce qui est loin d'être le cas [47]. Il est donc nécessaire de poursuivre les recherches afin d'optimiser les systèmes existants ou afin d'identifier de nouveaux candidats notamment pour les matériaux d'électrode. Une autre voie intéressante pourrait être d'augmenter la température de fonctionnement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Cela permettrait de remplacer le platine dans les dispositifs mais il faudrait alors modifier les électrolytes polymères typiquement utilisés qui ne tiendraient pas à de telles températures, la température de dégradation des polymères étant trop basse [47].

#### IV.2 L'ammoniaque : combustible et source d'hydrogène

Une des méthodes les plus prometteuses pour stocker et transporter l'hydrogène consiste à utiliser des composés chimiques hydrogénés comme des alcools [46, 48, 51-53], des hydrocarbures et des hydrures [70-72] ou encore l'ammoniaque [3-5, 61-64]. Parmi ceux-ci, l'ammoniaque liquide présente de nombreux avantages. Tout d'abord, sa densité massique en hydrogène est de 17,7 % ce qui veut dire que sa densité volumétrique en hydrogène est 45 % supérieure à celle de l'hydrogène liquide [4]. Sa densité d'énergie est de 3,3 kWh kg<sup>-1</sup>, ce qui est supérieur à l'eau ou au méthanol [6]. Ensuite, l'ammoniaque peut être considéré comme non explosif et ininflammable (inflammable seulement si la quantité de NH3 excède 16 % par volume d'air). Il peut être dérangeant au dessus de 150 ppm et dangereux au dessus de 1000 ppm (dépendamment du temps d'exposition, les concentrations supportées peuvent varier) [8], mais son odeur très forte et caractéristique permet de détecter une fuite dès que sa concentration atteint 5 ppm. Enfin, la ressource est disponible et très bon marché [3]. Il existe déjà de nombreuses infrastructures afin de stocker et de transporter de manière sécuritaire l'ammoniaque. Au États-Unis, un réseau de distribution d'ammoniaque par pipeline de plus de 5 000 km s'étend des Grands Lacs jusqu'au golfe du Mexique à travers une dizaine d'états. Le coût du transport de l'hydrogène par cette méthode est évaluée à 0,10 US\$ par kg de H<sub>2</sub> par 1000 km par le département de l'énergie du gouvernement américain (chiffre de 2006) [3].

Il existe plusieurs approches pour l'utilisation de l'ammoniaque comme vecteur énergétique. Soit elle est utilisée directement comme combustible dans les piles de type alcaline connue sous l'anglicisme DAFC pour « direct ammonia fuel cell » [54-58, 60, 63, 64, 73], soit elle est utilisée comme source d'hydrogène pour les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) [4, 6, 61, 62, 74] ou même des piles à oxyde solide (SOFC) [59, 75-77]. Dans les deux derniers cas, l'hydrogène qui est utilisé comme combustible est alors un produit de l'électrolyse de NH<sub>3</sub> en solution aqueuse (pour les PEMFC), ou un produit du craquage de l'ammoniac par catalyse chimique pour (les SOFC).

## IV.2.1 L'ammoniaque comme combustible dans une pile : « Direct Ammonia Fuel Cell »

Les piles à combustibles qui utilisent directement NH<sub>3</sub> comme combustible (DAFC) fonctionnent selon le principe suivant : NH<sub>3</sub> est oxydé à l'anode et l'oxygène est simultanément réduit à la cathode produisant des ions hydroxydes OH<sup>-</sup> qui assurent la migration des charges au sein de l'électrolyte.

À l'anode :

$$2 \text{ NH}_3 + 6 \text{ OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ e}$$
  $E^\circ = -0,77 \text{ V vs. ENH}$  (II.13)

À la cathode :

$$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^ E^\circ = 0,40 V vs. ENH$$
 (II.14)

Pour la pile :

$$2 \text{ NH}_3 + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$$
  $\Delta E^\circ = 1,17 \text{ V}$  (II.15)

Ce potentiel de pile est très proche du potentiel théorique d'une pile PEMFC qui est de 1,23 V vs. ENH. De plus l'efficacité théorique de la pile à l'ammoniaque à température ambiante est de 88,7 % ce qui est un peu meilleur que celle de la pile à hydrogène qui est de 83 % [64].

Les performances réelles des piles développées jusqu'à présent sont cependant encore trop faibles pour prétendre à une application commerciale. En effet, si les tensions de cellule sont acceptables en comparaison de PEMFC (environ 0,85 V au potentiel de circuit ouvert) [63], les densités de courant sont bien trop faibles. Lan et Tao reportent des valeurs de 3 mA cm<sup>-2</sup> en utilisant un électrolyte NH<sub>3</sub> 35%, une anode PtRu (sur carbone) et une cathode (MnO<sub>2</sub>/C) [63]. Récemment une étude a démontré que cette densité de courant pouvait être augmentée de plus de dix fois en changeant la membrane commerciale couramment utilisée (développée par Amberlite) [64]. L'étude démontre que le développement d'une nouvelle membrane permet de conserver le même potentiel de circuit ouvert et d'obtenir des densités de courant de l'ordre de 40 mA cm<sup>-2</sup>. Cette membrane, d'abord conçue pour les piles au méthanol en milieu alcalin (DMAFC), permet d'augmenter la conductivité ionique des OH<sup>-</sup> et de diminuer la perméabilité du combustible utilisé [60]. Ces valeurs sont cependant encore trop faibles pour une application commerciale, les densités de courant visées étant au moins dix fois supérieures [64].

#### IV.2.2 L'électrolyse de l'ammoniaque pour la production d'hydrogène

L'électrolyse de l'ammoniaque a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années. Le groupe de Botte (Ohio University, Athens, *Ohio*) qui a beaucoup contribué à l'étude de l'utilisation de l'ammoniaque comme source d'hydrogène pour les piles à combustible, a récemment publiée une revue très intéressante résumant les avancées scientifiques réalisées dans ce domaine tout en comparant l'électrolyse de l'ammoniaque avec d'autres méthodes de production d'hydrogène [4].

La réaction d'électrolyse se fait en milieu alcalin pour que l'ammoniaque soit sous sa forme  $NH_3$  très majoritairement [1]. Une composition type pour la solution utilisée dans une cellule d'électrolyse de l'ammoniaque est 1 M  $NH_4OH + 5$  M KOH. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

#### À l'anode :

$2 \text{ NH}_3 + 6 \text{ OH}^2 \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ e}^2$	$E^{\circ} = -0,77 \text{ V vs. ENH}$	(II.16)
--	---------------------------------------	---------

À la cathode :

$$2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2 OH^ E^\circ = -0.83 V vs. ENH$$
 (II.17)

Réaction globale :

 $2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$   $\Delta \text{E}^\circ = -0.06 \text{ V}$  (II.18)

D'après les données thermodynamiques la tension de cellule pour l'électrolyse de l'ammoniaque est extrêmement avantageuse en comparaison de celle pour l'électrolyse de l'eau qui est de 1,23 V et qui est aujourd'hui la méthode la plus efficace pour la production de l'hydrogène (environ 67 % d'efficacité) [4]. Si les contraintes cinétiques n'étaient pas prises en compte, l'énergie nécessaire à produire un gramme d'hydrogène serait de 1,55 Wh avec l'électrolyse de l'ammoniaque et de 33 Wh avec celle de l'eau ce qui signifie qu'en théorie la production de H<sub>2</sub> à partir de NH<sub>3</sub> consomme 95 % moins d'énergie que celle à partir de H<sub>2</sub>O [4]. D'un point de vue économique, le département américain de l'énergie (USDOE) estime que le coût de revient pour la production d'un kilogramme de H<sub>2</sub> à partir de NH<sub>3</sub> serait d'environ 3\$ [3]. Le groupe de Botte estime que ce coût de revient serait bien plus faible et serait 87 % moins cher en comparaison de la production de H<sub>2</sub> à partir de l'eau [4]. L'électrolyse de l'ammoniaque présente également l'énorme avantage de pouvoir être utilisé directement en provenance d'effluents contaminés tandis que le craquage nécessite l'utilisation de NH<sub>3</sub> pur.

# IV.3 L'électrolyse de l'ammoniaque au cœur d'un projet global ambitieux qui regroupe les problématiques environnementales et énergétiques

Le projet global qui entoure la problématique de l'ammoniaque est encore plus ambitieux. En effet, les deux attraits de l'oxydation de l'ammoniaque qui sont d'une part la dépollution des effluents contaminés et d'autre part son utilisation comme source d'hydrogène facilement stockable et transportable peuvent être combinés et intégrés dans un cycle de fonctionnement (Fig. II.9) où l'ammoniaque utilisée pour la production d'énergie est issue directement des effluents contaminés, le tout en alimentant les cellules d'électrolyse avec des énergies renouvelables comme l'énergie solaire ou éolienne.



Figure II.9 Cycle de valorisation de l'ammoniaque [4].

## **<u>Références :</u>**

[1] K.W. Kim, Y.J. Kim, I.T. Kim, G.I. Park, E.H. Lee, Electrochimica Acta, 50 (2005) 4356-4364.

[2] Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999) : Ammoniac dans le milieu aquatique, Environnement Canada et Santé Canada, in, Canada, 1999.

[3] G. Thomas, G. Parks, Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy, U.S Department of Energy (DOE), 2006.

[4] M. Muthuvel, G.G. Botte, Trends in ammonia electrolysis, in: R.E. White (Ed.) Modern aspects of electrochemistry, Springer, New York, 2009, pp. 207-243.

[5] A. Klerke, C.H. Christensen, J.K. Norskov, T. Vegge, Journal of Materials Chemistry, 18 (2008) 2304-2310.

[6] S.F. Yin, B.Q. Xu, X.P. Zhou, C.T. Au, Applied Catalysis A: General, 277 (2004) 1-9.

[7] R. Bouet, Ammoniac : essais et dispersion atmosphérique à grande échelle, in, Institut national de l'environnement industriel et des risques, 1999.

[8] Article R. 231-58 du code du travail : Valeurs limites d'exposition professionnelle de caractère contraignant, in, France, 2006.

[9] GLS, Memotec n°11: L'élimination de l'ammonium dans l'eau potable, in: <u>www.gls.fr</u>, 2006.

[10] Le cycle de l'azote, in: www2.ggl.ulaval.ca.

[11] Le cycle de l'azote, in: gsite.univ-provence.fr.

[12] IPCC, Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, in, 2007.

[13] EEA, European Environnement Agency, Estimated nitrogen surplus across Europe, in, 2005.

[14] Résumé des données des installations de l'Inventaire national des rejets de polluants (INRP) pour 2009, in: <u>www.ec.gc.ca</u>.

[15] Émissions d'Ammoniac (NH3) pour le Canada pour 2010, in: www.ec.gc.ca.

[16] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Water Research, 44 (2010) 1918-1926.

[17] Y. Vanlangendonck, D. Corbisier, A. Van Lierde, Water Research, 39 (2005) 3028-3034.

[18] Bionerval, Valoriser le pouvoir énergétique et agronomique des déchets organiques, in: <u>www.biogaz-europe.com</u>, Nantes, 2011.

[19] M.A. Brooks, Breakpoint chlorination as an alternate means of ammonia/nitrogen removal at a water reclamation plant, in: Environmental Sciences and Engineering, Northern Virginia Center, Falls Church, Virginia, 1999.

[20] Notion de Break Point, in: <u>http://hmf.enseeiht.fr</u>.

[21] Ministère de l'agriculture et de la pêche (France), Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités, in, France, 2001.

[22] C. Feng, N. Sugiura, S. Shimada, T. Maekawa, J. Hazard. Mater. B, 103 (1992) 65-78.

[23] H. Cheng, K. Scott, P.A. Christensen, Chemical Engineering Journal, 108 (2005) 257-268.

[24] D. Corbisier, Y. Vanlangendonck, A. Van Lierde, Electrochemical device and method for the removal of ammonium and nitrate ions contained in liquid effluents, in, Belgique, 2005.

[25] K.W. Kim, Y.J. Kim, I.T. Kim, G.I. Park, E.H. Lee, Water Research, 40 (2006) 1431-1441.

[26] A. Cabeza, A. Urtiaga, M.J. Rivero, I. Ortiz, Journal of Hazardous Materials, 144 (2007) 715-719.

[27] J. Chen, H. Shi, J. Lu, Journal of Applied Electrochemistry, 37 (2007) 1137-1144.

[28] L.L. Xu, H.C. Shi, J.L. Chen, Huanjing Kexue/Environmental Science, 28 (2007) 2009-2013.

[29] J. Yu, M.J. Kupferle, Water, Air, and Soil Pollution: Focus, 8 (2008) 379-385.

[30] A. Kapalka, S. Fierro, Z. Frontistis, A. Katsaounis, O. Frey, M. Koudelka, C. Comninellis, K.M. Udert, Electrochemistry Communications, 11 (2009) 1590-1592.

[31] M. Li, C. Feng, Z. Zhang, N. Sugiura, Electrochimica Acta, 54 (2009) 4600-4606.

[32] A. Kapałka, L. Joss, A. Anglada, C. Comninellis, K.M. Udert, Electrochemistry Communications, 12 (2010) 1714-1717.

[33] V. Díaz, R. Ibáñez, P. Gómez, A.M. Urtiaga, I. Ortiz, Water Research, 45 (2011) 125-134.

[34] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Journal of Hazardous Materials, 192 (2011) 507-513.

[35] IEA, International Energy Agency, Energy Technology Perspectives, 2010.

[36] IEA, International Energy Agency, CO<sub>2</sub> Emission from Fuel Combustion, Highlights, 2011.

[37] R. Gross, M. Leach, A. Bauen, Environment International, 29 (2003) 105-122.

[38] M. Winter, R.J. Brodd, Chemical Reviews, 104 (2004) 4245-4270.

[39] J.M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414 (2001) 359-367.

[40] B. Scrosati, J. Garche, Journal of Power Sources, 195 (2010) 2419-2430.

[41] R. Kötz, M. Carlen, Electrochimica Acta, 45 (2000) 2483-2498.

[42] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Chemistry of Materials, 14 (2002) 3946-3952.

[43] D. Bélanger, J. Pinson, Chemical Society Reviews, 40 (2011) 3995-4048.

[44] B.C.H. Steele, A. Heinzel, Nature, 414 (2001) 345-352.

[45] A.F. Ghoniem, Fossil Fuels' Energy and Their Environmental Impact, 2005.

[46] C. Lamy, J.-M. Leger, J. Phys. IV France, 04 (1994) C1-253-C251-281.

[47] L. Antoni, Les piles à combustibles, CEA-LITEN Grenoble, 2006.

[48] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, Journal of Power Sources, 155 (2006) 95-110.

[49] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, Journal of Power Sources, 169 (2007) 221-238.

[50] E. Antolini, T. Lopes, E.R. Gonzalez, Journal of Alloys and Compounds, 461 (2008) 253-262.

[51] C. Rice, S. Ha, R.I. Masel, A. Wieckowski, Journal of Power Sources, 115 (2003) 229-235.

[52] X. Yu, P.G. Pickup, Journal of Power Sources, 182 (2008) 124-132.

[53] N.V. Rees, R.G. Compton, Journal of Solid State Electrochemistry, 15 (2011) 2095-2100.

[54] R.A. Wynveen, Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., 6 (1961) 49.

[55] Lockheed Missiles & Space Co, in: Basic Studies on Fuel Cell Systems, Final Report, 1963.

[56] R.A. Wynveen, Fuel Cells, 2 (1963) 153-167.

[57] E.J. Cairns, E.L. Simons, A.D. Tevebaugh, Nature, 217 (1968) 780-781.

[58] E.L. Simons, D.W. McKee, E.J. Cairns, Journ. Int. Etude Piles Combust., C. R., 3 (1969) 131.

[59] M. Krumpelt, T.R. Krause, J.D. Carter, J.P. Kopasz, S. Ahmed, Catalysis Today, 77 (2002) 3-16.

[60] L. Wu, T. Xu, D. Wu, X. Zheng, Journal of Membrane Science, 310 (2008) 577-585.

[61] C. Zamfirescu, I. Dincer, Journal of Power Sources, 185 (2008) 459-465.

[62] C. Zamfirescu, I. Dincer, Fuel Processing Technology, 90 (2009) 729-737.

[63] R. Lan, S. Tao, Electrochemical and Solid-State Letters, 13 (2010) B83-B86.

[64] N.V. Rees, R.G. Compton, Energy and Environmental Science, 4 (2011) 1255-1260.

[65] T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed, Science, 272 (1996) 1924-1926.

[66] N. Tian, Z.Y. Zhou, S.G. Sun, Y. Ding, L.W. Zhong, Science, 316 (2007) 732-735.

[67] Z.Y. Zhou, Z.Z. Huang, D.J. Chen, Q. Wang, N. Tian, S.G. Sun, Angewandte Chemie - International Edition, 49 (2010) 411-414.

[68] M.T.M. Koper, Nanoscale, 3 (2011) 2054-2073.

[69] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.P. Dodelet, Science, 324 (2009) 71-74.

[70] L. Schlapbach, A. Züttel, Nature, 414 (2001) 353-358.

[71] A. Züttel, Materials Today, 6 (2003) 24-33.

[72] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D.J. Siegel, Chemical Society Reviews, 39 (2010) 656-675.

[73] Electrochemica Corp., in: Direct Ammonia-Air Fuel Cell Report No. 1 and 2, 1963.

[74] R. Lan, J.T.S. Irvine, S. Tao, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 1482-1494.

[75] N. Maffei, L. Pelletier, J.P. Charland, A. McFarlan, Journal of Power Sources, 140 (2005) 264-267.

[76] N.J.J. Dekker, G. Rietveld, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 3 (2006) 499-502.

[77] K. Xie, Q. Ma, B. Lin, Y. Jiang, J. Gao, X. Liu, G. Meng, Journal of Power Sources, 170 (2007) 38-41.

Chapitre III

# <u>Électrooxydation de</u> <u>l'ammoniaque : état de l'art</u>

# Chapitre III: Électrooxydation de l'ammoniaque : état de l'art

### I Généralités

Le thème de l'électrooxydation de l'ammoniaque a inspiré trois revues très intéressantes dans lesquelles de nombreuses et précieuses informations peuvent être trouvées [1-3].

L'ammoniaque est un des nombreux composés qui compose le diagramme de Frost de l'azote.



Figure III.1 Diagramme de Frost de l'azote et de ses composés, en rouge en milieu basique à pH 14 et en bleu en milieu acide à pH 0.

Ce diagramme est obtenu en traçant le potentiel standard du couple redox considéré (E°) multiplié par le nombre d'électrons (n) échangés au cours de la demiréaction correspondante, en fonction du degré d'oxydation des espèces considérées. Par exemple, pour les trois espèces en solution bien connues que sont l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>), les nitrites (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) et les nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), les réactions d'oxydoréduction faisant intervenir l'azote pour chaque espèce s'écrivent en milieu basique de la manière suivante :

$$2 \text{ NH}_3 + 6 \text{ OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ e}$$
  $E^\circ = -0,77 \text{ V vs. ENH}$  (III.1)

$$2 \text{ NO}_2^- + 4 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 8 \text{ OH}^ E^\circ = 0.41 \text{ V vs. ENH}$$
 (III.2)

$$NO_3^{-} + 3 H_2O + 5 e^{-} \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + 6 OH^{-}$$
  $E^{\circ} = 0,26 V \text{ vs. ENH}$  (III.3)

Les valeurs de nE° se déduisent donc aisément : pour NH<sub>3</sub>, -3 x (-0,77) = 2,31; pour NO<sub>2</sub>°, 3 x 0,41 = 1,23 et pour les NO<sub>3</sub>°, 5 x 0,26 = 1,30. Ces calculs sont bien sûr applicables pour tous les composés et les valeurs trouvées sont reportées en fonction du degré d'oxydation des espèces. Les degrés d'oxydation de l'ammoniaque, des nitrites et des nitrates sont respectivement -3, 3 et 5. Ce diagramme est utilisé pour déterminer la stabilité des espèces à différents pH. En effet, le potentiel standard de la demi-réaction d'oxydoréduction est fonction de la variation de l'énergie de Gibbs standard ( $\Delta G^\circ$ ) selon l'équation :

$$nE^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{F} \tag{III.4}$$

avec *F* la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés. Le degré d'oxydation le plus stable est donc celui qui possède l'énergie de Gibbs la moins négative, autrement dit, le nE° qui est le plus bas dans le diagramme de Frost. On constate que l'azote (N<sub>2</sub>) est le composé le plus stable en milieu basique tandis que c'est l'ion ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) en milieu acide. Avec ce diagramme un premier défi apparait clairement. L'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) qui est la molécule à transformer se trouve être celui qui a le degré d'oxydation le plus faible en milieu basique. Les produits de réaction de son oxydation peuvent être
multiples et l'azote est le seul parmi eux qu'on désire obtenir. Le défi consistera donc à développer des électrodes qui permettront d'oxyder l'ammoniaque en produisant seulement de l'azote. Il sera donc nécessaire de synthétiser des électrodes sélectives à 100% pour la formation d'azote sous forme gazeuse  $N_2$ .

Il existe plusieurs mécanismes d'oxydation de l'ammoniaque en fonction du pH et de la nature des réactions impliquées. Kim et al. résument ces mécanismes d'oxydation de l'ammoniaque de la manière suivante [4] :



<u>Figure III.2</u> Schémas des différentes voies pour oxyder l'ammoniaque en solution aqueuse.

Dans ce travail, l'électrooxydation directe de  $NH_3$  en milieu basique a été étudiée. Cette étude se situe donc dans la première branche de ce schéma (pH > 10 donc sous forme  $NH_3$ , directe donc sans chlorures).

## II L'électrolyse indirecte de l'ammoniaque

L'oxydation indirecte représente trois des quatre voies possibles pour éliminer l'ammoniaque d'un effluent et pourtant la littérature à ce sujet est relativement peu fournie. Bunce et Dejan, auteurs d'une revue récente, intitulée « Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia » estiment que, de manière générale, les travaux concernant l'électrooxydation d'ammoniaque sur des anodes autres que platine ou (quelques métaux) en sont encore au stade préliminaire [3].

### II.1 Les électrodes stables dimensionnellement (DSA)

Les électrodes stables dimensionnellement, connues sous leur nom commercial DSA<sup>®</sup>, sont utilisées industriellement pour les procédés chlore-soude ou pour la formation de chlorates [5]. Elles sont constituées d'un substrat métallique qui sert de collecteur de courant (en général Ti mais aussi Zr, Hf, Nb ou Ta). Le collecteur est protégé par une fine couche passivante de quelques micromètres d'épaisseur. Cette couche est constituée d'oxydes protecteurs (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, NbO<sub>5</sub> et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Elle est ensuite dopée par un oxyde de métal ayant de bonnes propriétés catalytiques qui sont en général les métaux du groupe du platine. Les oxydes couramment rencontrés sont RuO<sub>2</sub> et IrO<sub>2</sub>. À noter, que le ruthénium et l'iridium présentent l'avantage d'être beaucoup moins cher que le platine [5]).

Parce qu'elles possèdent des conductivités comparables à celle d'un métal, une stabilité et une durée de vie très avantageuse et qu'elles montrent des propriétés catalytiques intéressantes, les DSA (RuO<sub>2</sub> et IrO<sub>2</sub>) ont suscité beaucoup d'intérêt pour le traitement des effluents contaminés [4]. Paradoxalement, très peu de travaux traitant de l'oxydation de l'ammoniaque sur de telles électrodes ont été rapportés avant le milieu des années 2000 [6-8]. Kim et al. ont étudié le mécanisme de la décomposition électrolytique de l'ammoniaque sur des électrodes de type DSA [4, 9, 10]. Ils ont démontré que les électrodes IrO<sub>2</sub> et RuO<sub>2</sub> présentent des résultats très similaires. En milieu alcalin à pH 12, l'ammoniaque (très majoritairement NH<sub>3</sub>), peut être adsorbée à la surface de l'électrode. Il s'en suit une déshydrogénation électrochimique qui conduit à la formation de N<sub>2</sub>. À un

pH de 7 qui est suffisamment inférieur au pKa (9,2) du couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>, l'ammoniaque est très majoritairement sous forme ionique NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et son oxydation directe par méthode électrochimique est impossible, et la formation d'azote n'est jamais observée. L'ajout de chlore dans le milieu (en général utilisation de NH<sub>4</sub>Cl ou ajout de NaCl) permet d'augmenter les taux de conversion de NH<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> de manière considérable. En effet, les ions chlorures ajoutés sont oxydés en chlore à l'anode pour former ensuite des ions hypochlorites (ou l'acide hypochloreux en milieu acide). Ces espèces vont être capables d'oxyder chimiquement l'ammoniaque et l'ion ammonium (cela rappelle le principe de la méthode « break point chlorination » utilisée dans les piscines notamment). Cette oxydation chimique de l'ammoniaque par une espèce formée électrochimiquement explique pourquoi la méthode est appelée « oxydation indirecte de l'ammoniaque ».

Ainsi, si le potentiel de l'anode est suffisamment élevé, les ions chlorures peuvent être oxydés selon la réaction suivante :

$$2 \operatorname{Cl}^2 \to \operatorname{Cl}_2 + 2 \operatorname{e}^2 \tag{III.5}$$

Cette espèce est instable et la réaction suivante a lieu immédiatement :

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^- (acide)$$
 (III.6)

$$Cl_2 + 2 OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$$
 (basique) (III.7)

Les espèces oxydantes actives pour l'oxydation de l'ammoniaque sont maintenant formées et vont pouvoir catalyser la réaction d'oxydation de l'ammoniaque selon les réactions :

$$3 \text{ HClO} + 2 \text{ NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ H}^+ + 3 \text{ Cl}^- \text{ (acide)}$$
 (III.8)

$$2 \text{ ClO}^{-} + 2 \text{ NH}_3 + 2 \text{ OH}^{-} \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{ Cl}^{-} + 4 \text{ H}_2\text{O} \text{ (basique)}$$
 (III.9)

Ici, on assume que le seul produit de réaction est l'azote sous forme gazeuse  $N_2$ . Il est intéressant de noter qu'en milieu acide, des radicaux hydroxyles (OH) qui peuvent être adsorbés à la surface de l'électrode ont un pouvoir oxydant suffisamment fort pour pouvoir transformer les ions ammonium  $(NH_4^+)$  en azote  $(N_2)$  [4]. En milieu basique, Kim et al. rapportent des taux de conversion de NH3 en N2 sur des électrodes IrO2 et RuO<sub>2</sub> d'environ 40 % avec une solution 0,5 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c'est-à-dire sans chlorures) et d'environ 60 % avec une solution 1 M NH<sub>4</sub>Cl. Dans les deux cas, le pH de la solution est égal à 12 et une densité de courant de 80 mA cm<sup>-2</sup> est appliquée pendant 90 minutes [4, 10]. Plus récemment, notre groupe de travail (Reyter et al.) a obtenu des taux de conversion de NH<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> de plus de 80 % pour une densité de courant de 80 mA cm<sup>-2</sup> pendant 24 h [11]. Dans leur travail, une électrode DSA Ti/IrO2 est utilisée dans une solution 0,01 M NaOH (pH 12) avec 0,1 M NH<sub>3</sub> et 0,5 M NaCl. Ce travail confirme l'importance des chlorures sur l'efficacité du procédé puisque le taux de conversion de NH<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> sans chlorures chute à 30 % (en comparaison des 80 % obtenus avec les chlorures). De plus, ce dernier travail montre l'importance de maîtriser les paramètres de l'électrolyse puisque les taux de conversion sont directement reliés au potentiel de l'électrode et donc à la densité de courant appliquée. Si la densité de courant est trop importante, le potentiel de l'électrode augmente et la réaction d'adsorption des ions hydroxyde (OH<sup>-</sup>) devient prédominante empêchant la production de chlore actif [4, 11]. Il a été démontré, pour un pH de 12, que le potentiel idéal pour l'anode est 2,3 V vs. (Hg/HgO) et correspond à une densité de courant de 60 mA cm<sup>-2</sup>. Avec ces paramètres, des taux de conversion de NH3 en N2 de près de 90 % sont obtenus (avec 0,5 M NaCl dans la solution).

### II.2 Les électrodes de diamants dopées au bore (BDD)

L'oxydation directe et indirecte de l'ammoniaque a été étudiée sur des électrodes de diamant dopées au bore (*ang.* BDD) par le groupe du professeur Comninellis (Lausanne) [12]. Ces électrodes sont intéressantes car elles possèdent une grande fenêtre de potentiel de stabilité en milieu aqueux. Cela permet de repousser les réactions d'évolution de l'oxygène qui sont en compétition avec la formation de chlore actif (HClO) vers des potentiels plus positifs et ainsi augmenter l'efficacité de l'électrolyse de l'ammoniaque. Dans une première étude, il a été démontré par voltampérométrie cyclique que l'ammoniaque pouvait être oxydée de manière électrochimique seulement si NH<sub>3</sub> est présent en solution [12]. Un pic d'oxydation est noté à 1,6 V vs. MSE (pour l'anglais « mercury/mercurous sulfate electrode ») pour des pH de 9 et 11 mais est absent pour un pH égal à 5. L'intensité de ce pic d'oxydation de NH<sub>3</sub> est fortement dépendante du pH et donc du ratio NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> en solution. Les densités de courant rapportées dans cet article [12] pour l'oxydation de NH<sub>3</sub> sur BDD sont environ 8 mA cm<sup>-2</sup>, l'azote étant le produit de réaction principal.

L'ion ammonium  $NH_4^+$  ne peut être oxydé directement par électrochimie (ou en tout cas avec une efficacité proche de 0). Il faut donc utiliser le principe de l'oxydation indirecte faisant intervenir du chlore actif sous forme d'acide hypochloreux à pH 5 [4]. L'étude menée par le groupe de Lausanne a démontré que tant que l'ion ammonium est présent en solution, alors le chlore actif est utilisé exclusivement pour l'oxydation de  $NH_4^+$ . La réaction entre le chlore actif formé à l'interface électrode/solution et les ions ammonium se déroule dans une zone proche de la surface de l'électrode [13]. Il a donc été démontré que l'oxydation indirecte de l'ammoniaque avec le chlore actif est possible sur des électrodes de diamants dopées au bore. Un des points positifs souligné par l'équipe du Pr. Comninellis est que le chlore actif ne s'oxyde pas lui-même pour former du chlore résiduel comme des chlorates ou du perchlorate qui sont des composés indésirables. Il y a toutefois un problème de sélectivité puisque le produit de formation majoritaire dans le cas de l'oxydation de  $NH_4^+$  sur BDD à pH 5 est  $NO_3^-$ , qui est un composé nocif pour l'environnement [12, 13].

### II.3 Les électrolyses couplées : nitrates/ammoniaque/azote

Une voie élégante pour remédier aux problématiques environnementales concernant l'élimination des nitrates et de l'ammoniaque dans les effluents contaminés est via un système d'électrolyse couplé dans lequel les nitrates sont réduits en ammoniaque à la cathode et l'ammoniaque est oxydée en azote à l'anode. Cette idée a été inspirée du fait que la réaction de réduction des nitrates directement en  $N_2$  est difficile [11]. Les rendements observés ne sont pas bons et les électrodes utilisées pour y parvenir sont onéreuses car elles nécessitent la formation d'alliage de cuivre et de palladium [14-16]. De plus, Cu-Pd est le matériau qui présente la meilleure sélectivité pour la formation d'azote  $N_2$  mais le potentiel de la cathode doit être parfaitement contrôlé afin de conserver cette sélectivité. Dans le cas contraire, la formation de nitrites  $NO_2^-$  et d'ammoniaque NH<sub>3</sub> est observée [11]. Dans une application réelle d'électrolyse, il est difficile de contrôler le potentiel de l'électrode.

La conversion des nitrates en ammoniaque sur des électrodes de cuivre est bien connue et très efficace [17, 18]. Vanlangendonck et al. ont développé au début des années 2000 le procédé ELONITA™ [19, 20]. Une première étape implique une réduction électrochimique des nitrates en ions ammonium sur une cathode de cuivre. Les ions ammonium sont ensuite oxydés en azote dans le compartiment anodique qui contient une électrode de type DSA (Ti/RuO2). Les deux compartiments sont séparés par une membrane cationique. Ce procédé qui a été breveté [20] possèdent tout de même quelques désavantages. En effet, lors de l'utilisation du dispositif, les pores de la membrane peuvent s'obstruer diminuant l'efficacité du procédé. De plus, la cathode utilisée (cuivre) a une faible résistance à la corrosion. Enfin, il est connu que le cuivre favorise la réduction des nitrates en ammoniaque mais que la formation de nitrites est également observée [18]. L'énergie consommée pour former des nitrites est donc perdue et l'efficacité du procédé est affectée. Li et al. ont démontré qu'en milieu neutre l'utilisation d'une cathode en fer permet d'obtenir des taux de conversion globaux de nitrates en azote plus importants qu'avec des cathodes de cuivre ou de titane (l'anode étant encore ici une électrode type DSA Ti/IrO2-Pt) [21]. Une cellule à un seul compartiment a été utilisée s'affranchissant ainsi des problèmes engendrés par la membrane cationique du dispositif

breveté décrit précédemment [20]. Plus tard, Yu et Kupferle [22] ont démontré l'importance cruciale de la maîtrise des densités de courant appliquées à l'anode et à la cathode. En effet, si la réduction des nitrates en ammoniaque est trop lente ou si les nitrates sont réduits en nitrites, la concentration de l'espèce à oxyder à l'anode devient trop faible et le chlore actif peut se transformer en chlore résiduel indésirable sous forme de chlorate. De plus, si la densité de courant anodique est trop grande, l'électrooxydation directe de l'ammoniaque en nitrates est favorisée, ce qui est évidemment un problème puisque dans ce cas là, le système tourne en rond. De manière générale, la sélectivité des réactions dépend très fortement du potentiel de chacune des électrodes et donc de la densité de courant qui leur est appliquée (même si certains matériaux semblent plus sélectifs que d'autres pour la formation d'azote).

Récemment dans nos laboratoires (Pr. Roué à Varennes et Pr. Bélanger à Montréal) un alliage Cu-Ni a été étudié et a démontré des propriétés catalytiques très intéressantes pour la réduction des nitrates en ammoniaque [23]. En effet, en plus de conférer des propriétés anticorrosion très intéressantes, l'ajout de nickel (environ 30%) permet d'obtenir un matériau 100 % sélectif pour la formation d'ammoniaque (pas de nitrite formé comme sur le cuivre seul) [23]. Une telle cathode a donc pu être étudiée dans un dispositif complet d'électrolyse sans membrane et avec une anode type DSA Ti-IrO<sub>2</sub> [23].Tel qu'optimisé à ce jour, ce procédé d'électrolyse couplée permet la conversion des nitrates en azote avec une sélectivité de 100 % et une consommation d'énergie aussi faible que 10 kWh/kg de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. À titre de comparaison, la consommation énergétique du procédé Elonita [20] est de 60 kWh/kg de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Cette technologie a récemment été brevetée [24]. Des essais avec des effluents réels sont actuellement en cours et si les résultats s'avèrent positifs, la technologie devrait logiquement être commercialisée.

### III L'électrolyse directe de l'ammoniaque

### III.1 Les électrodes de platine

Cette section sera exclusivement dédiée à l'électrooxydation de l'ammoniaque en milieu basique c'est-à-dire sous sa forme NH<sub>3</sub>. En effet, l'activité catalytique pour l'oxydation de l'ammoniaque est très faible en milieu acide [2]. Halsied et al. ont étudié l'oxydation d'ammonium sur des électrodes de platine polycristallin en milieu acide [25]. Ils conclurent que l'activité catalytique était très faible avec comme produits de réaction,  $N_2$  et NO. Ils présumèrent également que l'oxydation du platine est inhibée en présence d'ammoniaque à cause de la présence d'azote atomique adsorbés ( $N_{ads}$ ) à la surface de l'électrode.

L'électrooxydation de l'ammoniaque (électrolyse) en milieu basique a été étudiée il y a plus de 100 ans [26-29]. Dès le début, une attention particulière est portée sur les électrodes de platine qui s'avèrent être les plus actives pour l'oxydation directe de l'ammoniaque. Muller et Spitzer réalisèrent l'électrolyse de l'ammoniaque en milieu alcalin (NaOH) sur une électrode massive de Pt [27]. Ils observèrent que les produits majoritaires de formation étaient l'azote et les nitrates (25-30%). Fitcher proposa un premier mécanisme pour l'oxydation de NH<sub>3</sub> en milieu alcalin où l'ammoniaque est successivement oxydé en une multitude de composés [28] :

$$NH_3 \rightarrow NH_2OH \rightarrow N_2H_2O_2 \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$$
 (III.10)

Dans cette séquence réactionnelle, la présence de  $N_2H_2O_2$  s'explique par la présence de  $N_2O$  comme produit de réaction sous forme gazeuse [29]. Cependant des études plus récentes semblent indiquer que les nitrites sont formés à partir de NH<sub>2</sub>OH [30].

L'intérêt pour l'électrolyse de l'ammoniaque réapparait dans les années 1960 avec la possibilité de l'utiliser comme combustible riche en hydrogène dans les piles à combustible [31-34]. Dans les premières études mécanistiques de la réaction d'oxydation de NH<sub>3</sub>, les auteurs percevaient les phénomènes de manière analogue à ce qui était connu en catalyse hétérogène en phase vapeur [3]. Le premier mécanisme est proposé par Oswin et Salomon en 1963 [35]. Dans leur mécanisme, la molécule d'ammoniaque est successivement déshydrogénée jusqu'à obtenir des azotes atomiques adsorbés à la surface de l'électrode (N<sub>ads</sub>). Il s'en suit une réaction de recombinaison entre deux de ces espèces afin de former l'azote moléculaire N<sub>2</sub>.

$$NH_{3(aq)} \rightarrow NH_{3(ads)}$$
 (III.11)

 $\mathrm{NH}_{3(\mathrm{ads})} + \mathrm{OH}^{-} \rightarrow \mathrm{NH}_{2(\mathrm{ads})} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{e}^{-} \tag{III.12}$ 

$$NH_{2(ads)} + OH^{-} \rightarrow NH_{(ads)} + H_2O + e^{-}$$
 (III.13)

$$NH_{(ads)} + OH^{-} \rightarrow N_{(ads)} + H_2O + e^{-}$$
(III.14)

$$2 N_{(ads)} \rightarrow N_2 \tag{III.15}$$

Dans ce mécanisme, Oswin et Salomon suggèrent que pour des faibles densités de courant, l'étape limitante est la déshydrogénation de  $NH_{2(ads)}$  en  $NH_{(ads)}$  (eq. III.13). Si la densité de courant appliquée est plus forte, alors la recombinaison de deux atomes d'azote  $N_{(ads)}$  (eq. III.15) devient l'étape limitante du mécanisme [2, 35].

Toujours dans les années 1960, Despic et al [33] apportèrent une modification au mécanisme d'Oswin et Salomon [35] en proposant que la première étape de déshydrogénation (éq. III.12) impliquait une dissociation chimique de la molécule sur le catalyseur actif de platine. Cette hypothèse est cependant réfutée dans les études plus récentes. Rosca et al. [2] justifient cela par le fait que pour qu'une décomposition catalytique de NH<sub>3</sub> soit observée, il faut des températures supérieures à 230°C et une co-adsorption d'atomes d'oxygène à la surface du catalyseur de platine [36-38].

Le mécanisme de référence (discuté sur certains points, aujourd'hui encore) pour l'oxydation de NH<sub>3</sub> sur platine, et de manière plus général sur les électrodes métalliques, a été décrit par Gerischer et Mauerer [39]. Il est aujourd'hui largement accepté dans la communauté scientifique et sert de référence depuis qu'il a été proposé au début des années 1970. Il se base également sur une déshydrogénation des molécules d'ammoniaque  $NH_3 \rightarrow NH_2 \rightarrow NH \rightarrow N$ , mais la différence fondamentale avec le mécanisme d'Oswin et Salomon concerne la formation de l'azote moléculaire  $N_2$ , donc la formation de la liaison N-N dans le mécanisme. Pour Gerischer et Mauerer, la formation d'azote moléculaire implique une réaction entre les intermédiaires réactionnels  $NH_2$  et NH afin de former  $N_2H_{(2 \text{ ou } 4)}$  qui est ensuite aisément oxydé en  $N_2$ . Dans ce mécanisme  $N_{ads}$  est assumé être un poison pour l'électrode car l'interaction Pt- $N_{ads}$  est trop forte pour permettre la recombinaison de deux atomes et donc aucune molécule  $N_2$  ne sera formée [39]. Le mécanisme s'écrit de la manière suivante :

 $NH_{3(aq)} \rightarrow NH_{3(ads)}$  (III.16)

$$\mathrm{NH}_{3(\mathrm{ads})} + \mathrm{OH}^{-} \rightarrow \mathrm{NH}_{2\mathrm{ads}} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{e}^{-} \tag{III.17}$$

$$NH_{2(ads)} + OH^{-} \rightarrow NH_{(ads)} + H_2O + e^{-}$$
(III.18)

$$NH_{x(ads)} + NH_{y(ads)} \rightarrow N_2H_{(x+y)(ads)}$$
(III.19)

$$N_2H_{(x+y)(ads)} + (x+y)OH^- \rightarrow N_2 + (x+y)H_2O + (x+y)e^-$$
 (III.20)

$$NH_{(ads)} + OH^{-} \rightarrow N_{ads} + H_2O + e^{-}$$
(III.21)

(avec x = 1 ou 2 et y = 1 ou 2)

Les auteurs ont constaté que pour un certain potentiel suffisamment positif, l'électrode de platine était polarisée jusqu'à ce que son activité pour l'oxydation de  $NH_3$ devienne quasi-nulle [39]. L'électrode fut soumise à un chauffage au-delà de 200°C et la présence d'azote moléculaire fut observée par chromatographie en phase gazeuse prouvant du même coup la présence de  $N_{ads}$  à la surface du catalyseur et leur rôle négatif (poison pour l'électrode) [2, 39].

Des études plus récentes [40-42] ont combiné les méthodes électrochimiques et la spectrométrie de masse. Cette méthode consiste à détecter les gaz formés à l'interface

électrode/solution grâce à une membrane en Téflon® sur laquelle est dispersé le catalyseur (ici le platine) permettant une analyse des produits de réaction en temps réel [3]. Cette technique est plus connue sous son diminutif anglais DEMS pour Differential Electrochemical Mass Spectrometry. Ces études sont extrêmement importantes puisqu'elles confirment le mécanisme proposé par Gerischer et Mauerer [39]. Wasmus et al [40] ont été les premiers à mettre en évidence les produits de formation de l'électrolyse de NH<sub>3</sub> en utilisant le DEMS. Ils ont démontré que l'azote moléculaire N<sub>2</sub> est formé pour des potentiels inférieurs à 0,8 V vs. ENH et que pour des potentiels plus positifs, la formation d'oxydes d'azote (N2O et NO) est observée. Ils suggèrent également que les espèces adsorbées ne consistent pas en des atomes d'azote triplement liés à la surface (Pt≡N). Ils démontrent aussi que les espèces azotées adsorbées peuvent être réduites à l'état d'ammoniaque lors d'un balayage négatif en voltampérométrie cyclique pour des potentiels inférieurs à -0,2 V vs. ENH. Gootzen et al. [41] confirment ces hypothèses. Ils concluent dans leur étude que NH<sub>x</sub> sont les intermédiaires actifs lors de l'oxydation de NH<sub>3</sub> et confirment que N<sub>ads</sub> joue le rôle de poison pour l'électrode de platine. Ils confirment également que pour des potentiels d'oxydation inférieurs à 0,8 V vs. ENH le seul produit formé est l'azote N<sub>2</sub>.

Les travaux du groupe de Koper au début des années 2000 [42, 43] ont permis de confirmer les points précédents. Leurs études sur la nature des intermédiaires adsorbés à la surface du catalyseur de platine [42] ont permis de démontrer que pour des potentiels inférieurs à 0,56 V vs. ENH, l'intermédiaire azoté peut s'oxyder et est sous la forme  $NH_{2(ads)}$  ou  $NH_{(ads)}$ . Au delà de 0,56 V vs. ENH,  $N_{(ads)}$  est formé. Cette espèce ne peut pas s'oxyder et devient un poison pour l'électrode de platine. Pour résumer, si le potentiel est inférieur à 0,56 V, l'ammoniaque  $NH_3$  est oxydé et l'azote est formé à partir d'intermédiaires de type  $NH_{2(ads)}$  ou  $NH_{(ads)}$ . Si le potentiel d'oxydation est compris entre 0,56 et 0,77 V vs. ENH, il y a formation de  $N_{(ads)}$  et la formation de gaz n'est pas observée, ce qui est consistant avec l'empoisonnement de la surface. Pour des potentiels supérieurs à 0,77 V vs. ENH, l'électrode devient oxydée et la formation de  $N_2O$  et NO est observée par DEMS. Le rôle des ions hydroxyde OH<sup>-</sup> dans le mécanisme d'oxydation de  $NH_3$  (co-adsorption nécessaire comme le suggère Gerischer et Mauerer) reste à élucider selon eux. Il est important de noter que cette étude ne se limite pas exclusivement au

platine mais également aux autres métaux de transition. Dans une conclusion fortement intéressante, basée à la fois sur des données expérimentales et supportées par des prédictions théoriques issues d'études de DFT [42], ils suggèrent que seuls le platine et l'iridium combinent de bonnes propriétés de déshydrogénation et une affinité suffisamment faible pour  $N_{(ads)}$  pour conduire à la formation d'azote  $N_2$ . Le cas des autres métaux que le platine sera discuté plus en détail dans la section III.2. de ce chapitre.

Endo et al. [30] ont confirmé en utilisant une électrode à disque tournante que pour des potentiels supérieurs à 0,8 V vs. ENH, les produits de réaction de l'oxydation de NH<sub>3</sub> sont sous la forme NO<sub>x</sub>. Ils suggèrent aussi la formation de NH<sub>2</sub>OH à des potentiels inférieurs à 0,8 V vs. ENH, qui conduisent probablement à la formation de nitrite par la suite [3, 30].

Au milieu des années 2000, le groupe du professeur Feliu a introduit une nouvelle notion influant directement sur le mécanisme d'oxydation électrocatalytique de  $NH_3$  en milieu alcalin. Sur Pt, la réaction est très fortement influencée par la structure cristallographique de l'électrode [44-48]. Ils démontrent dans une première étude [44] que l'électrooxydation de l'ammoniaque est sensible à la structure de l'électrode et que seuls les plans (100) semblent être actifs. De plus, ils rapportent que la longueur des terrasses joue également un rôle primordial sur les activités des catalyseurs, les meilleures performances étant obtenues pour des larges terrasses Pt(100).

Avant de continuer ce passage en revue des études sur l'influence de la structure cristallographique des électrodes, quelques brèves notions permettant une meilleure compréhension des prochains paragraphes sont exposées. Il ne s'agit pas ici de rédiger un paragraphe complet sur la cristallographie mais seulement d'introduire les notions qui seront utilisées par la suite dans ce manuscrit. Les termes à introduire sont les suivants : plan cristallographique, indice de Miller, terrasse, marche, défaut, ou arrangement de surface.

Il existe sept systèmes cristallins qui eux mêmes se divisent en quatorze réseaux de Bravais, qui combinent toutes les possibilités pour des atomes de s'arranger dans l'espace. Les métaux nobles (Pt, Ag, Au), ainsi que les métaux du groupe platine et certains métaux de transition (Cu, Ni), possèdent une structure cubique à face centrées CFC. Seuls Os et Re, qui sont considérés comme des métaux du groupe platine, font exception puisque leur structure cristalline est une structure hexagonale. Pour chacun de ces systèmes, les indices de Miller définissent les plans dans un cristal. Ils sont notés indices h, k et l.



<u>Figure III.3</u> Les plans cristallins pour un réseau cubique à faces centrées pour h, k et l = 0 ou l.

La notion de plan hkl n'est cependant pas toujours adaptée à la description des catalyseurs dont les « vraies » surfaces présentent de nombreuses irrégularités et défauts et le modèle TLK (de l'anglais « terrace, ledge, kink) est donc souvent utilisé pour décrire les surfaces en termes de densité de défauts, de marches et de largeur de terrasses.



<u>Figure III.4</u> Représentation schématique de la surface vraie d'un catalyseur métallique introduisant la notion de marches et de terrasses.

Dans la plupart des articles concernant l'étude d'une réaction électrochimique sur une électrode orientée préférentiellement selon un plan (*hkl*), une notation alternative est utilisée. Elle est basée sur une combinaison terrasse/marche et s'écrit de la manière suivante :  $n(h, k, l) \ge m(h', l', k')$  où *n* est la largeur de la terrasse, (*hkl*) représente l'orientation de la terrasse et (*h'k'l'*) l'orientation de la marche (en général monoatomique donc m = 1 et n'est pas noté). Le principe vulgarisé consiste à considérer que tous les plans d'un cristal peuvent être décrits en utilisant les trois plans de base de plus faibles indices de Miller c'est-à-dire les plans (100), (110) et (111). En effet, toutes les surfaces ayant des grands indices de Miller qui sont aussi appelées surface vicinales, sont arrangées en « escaliers » formés par des terrasses et des marches monoatomiques : ainsi par exemple, pour un réseau CFC le plan (911) s'écrit 5(100) x (111). La figure (III.5) présente l'ensemble des notations pour un réseau CFC :



<u>Figure III.5</u> Les plans d'un réseau cubique à faces centrées exprimé en notation n(hkl)x(h'k'l').

Bien que ce ne soit pas le cas pour l'oxydation de l'ammoniaque, les marches ou défauts de plus faible coordination sont plus énergétiques et donc généralement plus réactives que les terrasses. Une revue a été publiée récemment par le groupe de Koper [49]. Elle compare les différents mécanismes réactionnels de plusieurs grandes réactions électrochimiques en fonction de la taille (échelle nanoscopique) et de la structure des électrodes utilisées

Maintenant que certaines notions indispensables à la compréhension ont été définies, revenons au sujet en évoquant la réaction d'oxydation électrocatalytique de NH<sub>3</sub> sur Pt. Comme mentionné précédemment, il a été démontré que la réaction d'oxydation électrocatalytique de l'ammoniaque NH<sub>3</sub> est très fortement influencée par la structure de l'électrode, les larges terrasses (100) étant de très loin les plans les plus actifs [44]. En fait d'après le groupe de Feliu, ils sont même les seuls plans à présenter une activité catalytique satisfaisante [44]. La synthèse de nanoparticules, ayant différentes

orientations préférentielles, a permis de confirmer leurs premières observations et conclusions [45]. Les nanoparticules colloïdales de platine, qui montrent le taux de plans (facettes) (100) le plus important, possèdent les meilleures densités de courant (la meilleure activité) lors de l'oxydation de l'ammoniaque. Vidal-Iglésias et al. ont démontré que les densités de courant d'une électrode préférentiellement orientée selon le plan (100) sont quatre fois plus importantes que celles des électrodes de platine polycristallin. Leur étude a été réalisée dans une solution 0,2 M NaOH + 0,1 M NH<sub>3</sub> par voltampérométrie cyclique. Pour une vitesse de balayage de 10 mV s<sup>-1</sup>, les densités de courant du pic d'oxydation de NH<sub>3</sub> sont respectivement de 0,35 et 1,3 mA cm<sup>-2</sup> pour des électrodes de Pt colloïdale et polycristallin. Dans une troisième étude [46], le groupe de Feliu confirme que la réaction d'oxydation de NH<sub>3</sub> est très sensible à la structure de l'électrode qui se produit quasi exclusivement sur les plans (100). Cependant, ils apportent ici de nouveaux éléments quant à la taille des terrasses, la densité des marches ou encore leur orientation. Les molécules de NH<sub>3</sub> sont, de manière surprenante si on considère la taille de la molécule (N-H = 0,102 nm et H-H = 0,163 nm), très sensibles à la taille des terrasses [46]. Pour les larges terrasses (100), l'activité catalytique n'est pas réellement affectée par la nature de la marche, qu'elle soit orientée selon les plans (110) ou (111). En revanche, pour les plus petites terrasses (100), la nature des marches influence la réaction et les meilleures performances sont observées pour les marches (111). Ils en concluent que la jonction (terrasse/marche) (100) x (111) est plus efficace que celle (100) x (110) pour l'oxydation de NH<sub>3</sub>. La même observation est faite pour les domaines unidimensionnels (100), c'est-à-dire pour les marches (100). Les meilleures performances sont observées pour des jonctions n(111) x (100). Vidal-Iglesias et al. suggèrent que les larges terrasses jouent un rôle déterminant pour la cinétique de la réaction, probablement parce que l'énergie d'activation de la réaction est plus faible sur ces domaines. Ainsi, il apparaît clairement que la réaction d'électrooxydation de NH<sub>3</sub> est non seulement affectée par la symétrie et la taille des plans de platine mais aussi par leur environnement (voisinage).

Rosca et Koper [50] ont étudié l'électrooxydation de NH<sub>3</sub> sur Pt(111) et Pt(110), principalement par voltampérométrie cyclique pour la partie électrochimie et par spectroscopie infrarouge pour analyser les produits de la réaction. Ils démontrent que les mécanismes réactionnels sont différents en fonction des structures des électrodes, en accord avec les observations du groupe de Feliu [44-46]. L'oxydation de NH<sub>3</sub> sur Pt(111) se produit dans la zone de double couche du platine et se traduit par la formation d'intermédiaires de type NH<sub>(ads)</sub> et peut-être N<sub>(ads)</sub>. Les mesures infrarouges n'ont pas révélées la formation d'espèces azotées oxydées (ex : NO et N<sub>2</sub>O). Le seul produit détecté est l'azote moléculaire N<sub>2</sub> mais le processus est très peu efficace. Sur Pt(100), l'oxydation de NH<sub>3</sub> commence dans la zone de désorption de l'hydrogène et se traduit par la formation et la stabilisation d'intermédiaires réactionnels NH<sub>2(ads)</sub>. Il apparaît aussi clairement que les ions OH<sup>-</sup><sub>(ads)</sub> ne participent pas au premier stade de la déshydrogénation NH<sub>3</sub>/NH<sub>2</sub>. Cette dernière hypothèse est par ailleurs confirmée par notre groupe de travail (article 1 de cette thèse) dans un récent travail sur l'oxydation de NH<sub>3</sub> en milieu alcalin [51].

Dans l'étude de Rosca et Koper [50], l'analyse des courbes de Tafel lors de l'oxydation des intermédiaires réactionnels a permis de confirmer que  $NH_{2(ads)}$  est l'espèce stable sur Pt(100) et que  $NH_{(ads)}$  et  $N_{(ads)}$  sont les espèces stables sur Pt (111). Ces observations confirment les études théoriques DFT sur les énergies d'adsorption des différents fragments  $NH_x$  (0 < x < 3) sur Pt [52-57]. Rosca et Koper [50] suggèrent les mécanismes suivants pour l'oxydation de  $NH_3$  en milieu alcalin. Les espèces  $NH_{(ads)}$  et  $N_{(ads)}$  ont été identifiées comme inactives pour la formation d'azote  $N_2$ . Il en résulte que la transformation de  $NH_3$  en  $N_2$  peut s'écrire de manière suivante :

$$2 \text{ NH}_3 + 2 \text{ Pt}(100) \rightarrow 2 \text{ NH}_{3(ads)}$$
 (III.22)

$$2 \operatorname{NH}_{3(\operatorname{ads})} + 2 \operatorname{OH}^{-} \rightarrow 2 \operatorname{NH}_{2(\operatorname{ads})} + 2 \operatorname{H}_{2} \operatorname{O} + 2 \operatorname{e}^{-}$$
(III.23)

$$2 \operatorname{NH}_{2(\mathrm{ads})} \to \operatorname{N}_{2}\operatorname{H}_{4(\mathrm{ads})} \tag{III.24}$$

$$N_2H_{4(ads)} + 4 OH^- \rightarrow N_2 + 4 H_2O + 4 e^- + 2 Pt(100)$$
 (III.25)

Dans ce mécanisme il est important de noter la présence du composé  $N_2H_4$ , l'hydrazine. Cette dernière espèce est issue de la réaction de dimérisation de deux intermédiaires  $NH_{2(ads)}$ . Cette réaction chimique de dimérisation est l'étape limitante du processus d'oxydation et est fortement influencée par la structure de l'électrode. Une fois l'hydrazine formée, son oxydation en azote  $N_2$  est très rapide [50].

Les études menées par les groupes d'Aldaz, Feliu [44-48, 58] et Koper [2, 49, 50] ont démontré l'importance de l'étape de stabilisation des intermédiaires réactionnels aux faibles potentiels puisque les intermédiaires  $NH_{2(ads)}$  conduiront à la formation d'azote  $N_2$  mais pas les intermédiaires  $NH_{(ads)}$  et encore moins  $N_{(ads)}$ . La stabilisation des intermédiaires est directement reliée à la structure de l'électrode de platine utilisée, les larges terrasses (100) étant les domaines les plus actifs pour l'oxydation de NH<sub>3</sub>.

Récemment, Gonzalez-Gonzalez et al. [59] ont présenté un procédé électrochimique afin d'améliorer les propriétés catalytiques du platine électrodéposé sur un substrat de diamant dopé au bore (BDD). Les particules déposées sont soumises à un traitement par impulsions de potentiel à vagues carrées. Le potentiel appliqué à l'électrode est de 1,20 V (vs. Ag/AgCl) pour la limite haute et -0,20 V pour la limite basse. La polarisation de l'électrode est changée à une fréquence de 10 Hz. L'activité électrocatalytique des particules de platine après traitement est augmentée par un facteur deux. Dans la conclusion de cette étude, il est mentionné que des recherches supplémentaires sont conduites afin d'élucider certains points et d'améliorer encore la technique présentée [59]. Cependant, il n'existe pas à notre connaissance de publication plus récente sur ce sujet, rédigée par ce groupe de travail, qui semble aujourd'hui s'intéresser à l'oxydation du méthanol.

### III.2 Les autres métaux et les alliages

Parce que la platine est un matériau très coûteux et qu'il se désactive par empoisonnement au cours de l'électrolyse, de nombreux matériaux ont été étudiés afin de le remplacer. À la fin des années 1990, Lopez de Mishima et al. [60] ont étudié l'oxydation électrochimique de l'ammoniaque en milieu alcalin sur des électrodes massives de platine, d'iridium, et des alliages Pt-Ir. Ils ont démontré que le courant d'oxydation de l'ammoniaque (activité des électrodes) était proportionnel à la concentration en ammoniaque entre 50 et 200 mg l<sup>-1</sup>. Ils montrent que la platine, l'iridium

ou un alliage des deux présentent tous une activité catalytique mais que ce sont les alliages Pt-Ir qui possèdent les plus grands courants d'oxydation lorsque le potentiel est fixé à 0,6 V vs. ENH. Ils classent l'efficacité des matériaux comme suit : Pt-Ir (75%-25%) > Pt-Ir (50%-50%) > Ir > Pt.

De Vooys et al. [42] ont rapporté une étude très importante en 2001 dans laquelle ils étudient le rôle des intermédiaires adsorbés lors de l'électrolyse de NH<sub>3</sub> sur plusieurs métaux nobles et métaux de transition. Ils concluent que l'activité des catalyseurs pour l'oxydation sélective de NH<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> est directement reliée à la nature des intermédiaires de réaction. Leur conclusion est alors que l'électrode est active si NH<sub>2(ads)</sub> ou NH<sub>(ads)</sub> sont présents à la surface et se désactive si N<sub>(ads)</sub> est présent à la surface de l'électrode. Dans une publication plus récente [50] (discutée dans le paragraphe III.1.), le même groupe apporte une modification puisqu'ils considèrent maintenant que sur le platine la seule espèce active est NH<sub>2(ads)</sub>. Malgré tout, leurs travaux permettent d'établir un classement des matériaux en fonction de leur affinité pour N<sub>(ads)</sub>. La force d'adsorption de N<sub>(ads)</sub> pour les différents matériaux étudiés peut se classer ainsi :

Ils constatent que la plupart des métaux mènent à la formation d'oxydes d'azote (NO, N<sub>2</sub>O) s'ils sont eux-mêmes sous formes oxydées. De plus, l'azote ne sera pas produit pour des métaux comme le ruthénium, le rhodium ou le palladium car N<sub>(ads)</sub> est la seule espèce stabilisée et qu'elle est un poison pour l'électrode. De leur côté, les métaux or, argent et cuivre (en anglais « coinage metals ») seront tout à fait inefficaces pour la production d'azote puisqu'ils forment des complexes avec l'ammoniaque (Me(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) qui provoquent une dissolution du métal dans le milieu électrolytique. Finalement, seul le platine et l'iridium semblent combiner une bonne capacité de déshydrogénation et une affinité suffisamment faible pour N<sub>(ads)</sub> pour conduire à la formation d'intermédiaires réactionnels nécessaires à la formation de N<sub>2</sub>. Dans un autre travail [43], De Vooys et al. confirment que le seul adsorbat sur Pd est N<sub>(ads)</sub>. La conclusion de cette étude est que le palladium et l'or (seuls) sont inefficaces pour la production de N<sub>2</sub>.

Dès lors, la quasi-totalité des travaux concernant l'oxydation électrocatalytique directe de NH<sub>3</sub> en milieu alcalin sur des catalyseurs métalliques a été focalisée sur Pt bien sûr (voir paragraphe III.1.) mais aussi sur les alliages Pt-Ir. Toutes les tentatives avec d'autres métaux (Cu, Ni, Pd, Au, Rh...) [2] ont été ineffectives jusqu'à présent. Il est important de rappeler ici que seules les électrodes métalliques sont considérées. Il est vrai qu'une oxydation directe de NH<sub>3</sub> peut être réalisée sur des électrodes de type DSA, mais comme elle s'accompagne très souvent d'une réaction indirecte chimique très majoritaire avec le chlore actif (ClO<sup>-</sup>) ce type de catalyseurs a été discuté précédemment dans la partie sur l'électrolyse indirecte de l'ammoniaque (paragraphe II).

Endo et al. [61, 62] confirment les observations de Lopez de Mishima et al. [60], en concluant que les alliages Pt-Ir (et même Pt-Ru) montrent de meilleurs activités catalytiques que Pt pour des faibles potentiels d'oxydation de NH<sub>3</sub>. Autrement dit, le début du pic d'oxydation est décalé vers des potentiels plus négatifs et donc, au début de l'oxydation de NH<sub>3</sub>, les courbes de voltampérométrie cyclique des alliages Pt-Ir montrent des courants plus importants que ceux du platine seul (entre -0.55 et -0.4 V vs. Ag/AgCl environ). Par contre, le courant de pic pour l'oxydation de NH<sub>3</sub> est plus important pour le platine seul en comparaison des alliages Pt-Ir [62].

Vidal-Iglesias et al. [48] ont étudié l'influence des éléments d'alliage (Ir, Pt et Pd) sur l'activité catalytique des électrodes de Pt. De manière générale, ils constatent que pour des concentrations de 0,1 M NH<sub>3</sub> (dans 0,2 M NaOH), l'ajout d'un élément d'alliage provoque une diminution des propriétés catalytiques du platine. Ils expliquent cette diminution par une perturbation de l'ordre cristallin du Pt, les domaines (100), les plus favorables pour l'oxydátion de NH<sub>3</sub>, étant probablement affectés. Cependant, ils notent en accord avec les conclusions précédentes [60-62] que les alliages Pt<sub>75</sub>-Ir<sub>25</sub> et Pt<sub>75</sub>-Rh<sub>25</sub> montrent une amélioration des densités de courant aux faibles potentiels d'oxydation en comparaison avec le Pt. Ils notent également une dépendance du courant du pic d'oxydation de NH<sub>3</sub> en fonction de la proportion en Ir pour les alliages Pt-Ir, les alliages plus riches en platine étant les plus actifs. Les électrodes testées montrent respectivement des densités de courant de 0,2, 0,1 et 0,07 mA cm<sup>-2</sup> pour des alliages Pt<sub>75</sub>Ir<sub>25</sub>, Pt<sub>50</sub>Ir<sub>50</sub> et Pt<sub>25</sub>Ir<sub>75</sub>.

Récemment, deux études [63, 64] ont démontré que lr permet d'inhiber l'empoisonnement des électrodes de platine par N<sub>(ads)</sub>, probablement grâce au fait que l'énergie d'adsorption des N<sub>(ads)</sub> est plus faible sur Ir que sur Pt. En réalité, cette force d'adsorption est supposée être plus importante selon les études DFT [42] mais son taux de saturation de 0,2 l'avantage par rapport aux électrodes de platine sur lesquelles le taux de saturation en N<sub>(ads)</sub> est de 0,5 [42]. Moran et al. [63] ont démontré qu'il était possible d'obtenir des alliages Pt-Ir par méthodes électrochimiques en se basant sur les conclusions de caractérisations par DRX et par spectroscopie Auger. Ils ont mis en évidence que le seul produit de l'oxydation catalytique de NH<sub>3</sub> sur Pt-Ir était l'azote N<sub>2</sub>. Ils constatent que l'empoisonnement des électrodes est plus prononcé pour le platine quand la concentration en NH<sub>3</sub> augmente, en comparaison avec Pt-Ir. Lomosco et Baranova [64] attribuent l'amélioration des propriétés catalytiques des électrodes à des effets électroniques entre les deux métaux. De plus, ils notent que l'ajout de Ir ou Pd à une électrode de platine permet de diminuer la surtension pour l'oxydation de NH<sub>3</sub>, mais pour les alliages Pt-Pd la surface est rapidement empoisonnée en raison de la forte affinité entre N<sub>(ads)</sub> et le palladium.

Le groupe de Botte a beaucoup contribué aux avancées réalisées sur l'oxydation électrocatalytique de NH<sub>3</sub> en milieu alcalin [1, 65-67]. Dans le but de répondre à une problématique énergétique de premier plan, ils se sont fixés comme objectif de développer une anode qui permettrait d'oxyder l'ammoniaque tout en ayant une tension de cellule la plus faible possible afin de produire à la cathode de l'hydrogène de grande pureté au coût le plus bas possible. Vitse et al. [65] ont comparé les efficacités d'une cellule d'électrolyse de NH<sub>3</sub> en utilisant différentes anodes pour l'oxydation de l'ammoniaque et une cathode Pt-Ru pour la production d'hydrogène. Il a été démontré que la tension de cellule est diminuée si l'anode utilisée est un alliage. La tension de la cellule évoluant comme suit en fonction des matériaux utilisés : Pt-Ir < Pt-Ru < Pt. L'efficacité de la cellule varie inversement à cette tendance, mettant en lumière l'intérêt de l'utilisation des alliages Pt-Ir pour l'oxydation électrocatalytique de NH<sub>3</sub>. En utilisant une anode Pt<sub>90</sub>Ir<sub>10</sub>, l'efficacité de la cellule varie entre 80 % pour une densité de courant de 10 mA cm<sup>-2</sup> et 60 % pour une densité de courant de 400 mA cm<sup>-2</sup>. Bonnin et al. [66] ont étudié l'influence des substrats et des matériaux d'électrode sur l'électrooxydation de

NH<sub>3</sub>. La fibre de carbone et le nickel (de Raney) ont été utilisés comme substrats et il s'avère que la fibre de carbone est un meilleur substrat que le nickel. Une nouvelle fois il est confirmé que les alliages Pt-Ir sont des candidats dignes d'intérêt pour l'oxydation de NH<sub>3</sub> (avec également une mention spéciale pour le composé ternaire Pt-Ir-Rh). Pour des faibles concentrations en ammoniaque, susceptibles d'être rencontrées dans des effluents contaminés (20 mM NH<sub>3</sub>), les alliages Pt-Ir permettent d'obtenir des taux de conversion de NH<sub>3</sub> supérieurs à 90 % avec une efficacité faradique également supérieure à 90 % (durée d'électrolyse > 12h). On regrettera cependant dans ce travail le manque de clarté quant à la composition des électrodes utilisées. Un autre point d'interrogation concerne la pertinence de normaliser les courants en fonction de la masse des catalyseurs puisque le paramètre le plus important dans ces cas est la surface active réelle et non nécessairement la masse de catalyseur déposée. Boggs et Botte [67] répondent en partie à ces interrogations puisqu'ils ont étudié l'électrodéposition de Pt-Ir sur des fibres de carbone dans le but de préparer des catalyseurs pour l'oxydation de NH3. Dans cette étude, plusieurs anodes sont comparées (Ni, Ru, Rh, Pt, Pt-Ru, Pt-Ir, Pt-Ru et Pt-Rh-Ir). Les densités de courant d'échange lors de l'électrolyse de NH3 ainsi que les surtensions associées à chacun des matériaux sont compilées et finalement les auteurs ont choisi de conserver la meilleure anode qui est l'alliage Pt-Ir. Le choix s'effectue ici préférentiellement d'un point de vue de la densité de courant d'échange. Les conditions de dépôt par méthode électrochimique sont alors optimisées et les auteurs rapportent que le meilleur bain de plaquage est le suivant : 8.84 g l<sup>-1</sup> de platine (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>), 4.11 g l<sup>-1</sup> d'iridium ( $IrCl_3$ ) pour une charge totale de 5.5 mg cm<sup>-2</sup> [67].

En résumé, presque tous les éléments parmi les métaux nobles (Pt, Au [42, 43], Ag [42]) et les métaux de transition (Ni [62, 67, 68], Cu [42, 61], Ru [42, 48, 61, 65, 67], Pd [42, 43, 64], Rh [42, 48, 64-66], Ir [1, 48, 60-67]) susceptibles d'être utilisés ont été étudiés et seul le platine et les alliages Pt-Ir semblent offrir des performances satisfaisantes [1-3]. Il faut tout de même noter que mise à part le groupe de Botte [66, 67] qui a étudié des composés ternaires Pt-Ir-Rh, il n'existe, à notre connaissance, aucune autre littérature sur des composés ternaires à ce jour.

## **Références :**

[1] M. Muthuvel, G.G. Botte, Trends in ammonia electrolysis, in: R.E. White (Ed.) Modern aspects of electrochemistry, Springer, New York, 2009, pp. 207-243.

[2] V. Rosca, M. Duca, M.T. DeGroot, M.T.M. Koper, Chemical Reviews, 109 (2009) 2209-2244.

[3] N.J. Bunce, D. Bejan, Electrochimica Acta, 56 (2011) 8085-8093.

[4] K.W. Kim, Y.J. Kim, I.T. Kim, G.I. Park, E.H. Lee, Electrochimica Acta, 50 (2005) 4356-4364.

[5] F. Cardarelli, Élaboration d'anodes stables en dimension du type métal/tantale/oxyde électrocatalytique, pour le dégagement d'oxygène en milieu acide, in, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1996.

[6] C. Feng, N. Sugiura, S. Shimada, T. Maekawa, J. Hazard. Mater. B, 103 (1992) 65-78.

[7] N.M. Sammes, B.C.H. Steele, Journal of Catalysis, 145 (1994) 187-193.

[8] M. Donten, W. Hyk, M. Ciszkowska, Z. Stojek, Electroanalysis, 9 (1997) 751-754.

[9] K.W. Kim, I.T. Kim, G.I. Park, E.H. Lee, Journal of Applied Electrochemistry, 36 (2006) 1415-1426.

[10] K.W. Kim, Y.J. Kim, I.T. Kim, G.I. Park, E.H. Lee, Water Research, 40 (2006) 1431-1441.

[11] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Water Research, 44 (2010) 1918-1926.

[12] A. Kapałka, L. Joss, Á. Anglada, C. Comninellis, K.M. Udert, Electrochemistry Communications, 12 (2010) 1714-1717.

[13] A. Kapałka, A. Katsaounis, N.L. Michels, A. Leonidova, S. Souentie, C. Comninellis, K.M. Udert, Electrochemistry Communications, 12 (2010) 1203-1205.

[14] A.C.A. De Vooys, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 154 (2000) 203-215.

[15] O. Ghodbane, L. Roué, D. Bélanger, Chemistry of Materials, 20 (2008) 3495-3504.

[16] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 290-297.

[17] K. Bouzek, M. Paidar, A. Sadílková, H. Bergmann, Journal of Applied Electrochemistry, 31 (2001) 1185-1193.

[18] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Electrochimica Acta, 53 (2008) 5977-5984.

[19] Y. Vanlangendonck, D. Corbisier, A. Van Lierde, Water Research, 39 (2005) 3028-3034.

[20] D. Corbisier, Y. Vanlangendonck, A. Van Lierde, Electrochemical device and method for the removal of ammonium and nitrate ions contained in liquid effluents, Belgique, 2005. WO 2005/097686

[21] M. Li, C. Feng, Z. Zhang, N. Sugiura, Electrochimica Acta, 54 (2009) 4600-4606.

[22] J. Yu, M.J. Kupferle, Water, Air, and Soil Pollution: Focus, 8 (2008) 379-385.

[23] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Journal of Hazardous Materials, 192 (2011) 507-513.

[24] D. Reyter, L. Roué, D. Bélanger, (WO2012037677) Method and system for electrochemical removal of nitrate and ammonia in, 2012.

[25] R. Halseid, J.S. Wainright, R.F. Savinell, R. Tunold, Journal of the Electrochemical Society, 154 (2007) B263-B270.

[26] W. Traube, A. Biltz, Ber. Deutsch. Chem. Gesell., 37 (1904) 3130.

[27] E. Müller, F. Spitzer, Z. Elektrochem, Angew. Physik. Chem., 11 (1905) 917.

[28] F. Fichter, Electrochem. Z. Physik. Chem., 18 (1913) 647.

[29] G. Oesterheld, Anorg. Z. Chem., 86 (1914) 105.

[30] K. Endo, Y. Katayama, T. Miura, Electrochimica Acta, 50 (2005) 2181-2185.

[31] T. Katan, R.J. Galiotto, J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 1022-1023.

[32] R.A. Wynveen, Fuel Cells, 2 (1963) 153-167.

[33] A.R. Despić, D.M. Dražić, P.M. Rakin, Electrochimica Acta, 11 (1966) 997-1005.

[34] E.L. Simons, E.J. Cairns, D.J. Surd, Electrochem Soc-J, 116 (1969) 556-561.

[35] H.G. Oswin, M. Salomon, Can. J. Chem., 41 (1963) 1686-1694.

[36] J.M. Gohndrone, C.W. Olsen, A.L. Backman, T.R. Gow, E. Yagasaki, R.I. Masel, J. Vac. Sci. Technol., A, 1989 (1986) 7.

[37] J.M. Bradley, A. Hopkinson, D.A. King, Journal of Physical Chemistry, 99 (1995) 17032-17042.

[38] W.D. Mieher, W. Ho, Surface Science, 322 (1995) 151-167.

[39] H. Gerischer, A. Mauerer, Journal of Electroanalytical Chemistry, 25 (1970) 421-433.

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

[41] J.F.E. Gootzen, A.H. Wonders, W. Visscher, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, Electrochimica Acta, 43 (1998) 1851-1861.

[42] A.C.A. De Vooys, M.T.M. Koper, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, Journal of Electroanalytical Chemistry, 506 (2001) 127-137.

[43] A.C.A. De Vooys, M.F. Mrozek, M.T.M. Koper, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, M.J. Weaver, Electrochemistry Communications, 3 (2001) 293-298.

[44] F.J. Vidal-Iglesias, N. Garcia-Araez, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 5 (2003) 22-26.

[45] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 6 (2004) 1080-1084.

[46] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 12914-12919.

[47] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, H. Baltruschat, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 588 (2006) 331-338.

[48] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Power Sources, 171 (2007) 448-456.

[49] M.T.M. Koper, Nanoscale, 3 (2011) 2054-2073.

[50] V. Rosca, M.T.M. Koper, Physical Chemistry Chemical Physics, 8 (2006) 2513-2524.

[51] S. Le Vot, D. Reyter, L. Roue, D. Belanger, Journal of the Electrochemical Society, 159 (2012) F91-F96.

[52] J.M. Bradley, A. Hopkinson, D.A. King, Surface Science, 371 (1997) 255-263.

[53] G. Novell-Leruth, A. Valcarcel, A. Clotet, J.M. Ricart, J. Perez-Ramirez, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 18061-18069.

[54] W.K. Offermans, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, Surface Science, 600 (2006) 1714-1734.

[55] G. Novell-Leruth, A. Valcárcel, J. Pérez-Ramírez, J.M. Ricart, Journal of Physical Chemistry C, 111 (2007) 860-868.

[56] W.K. Offermans, A.P.J. Jansen, R.A. Van Santen, G. Novell-Leruth, J.M. Ricart, J. Pérez-Ramirez, Journal of Physical Chemistry C, 111 (2007) 17551-17557.

[57] G. Novell-Leruth, J.M. Ricart, J. Pérez-Ramírez, Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 13554-13562.

[58] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, J.M. Pérez, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 8 (2006) 102-106.

[59] I. Gonzalez-Gonzalez, Y. Hernandez-Lebron, E. Nicolau, C.R. Cabrera, ECS Transactions, 33 (2010) 201-209.

[60] B.A. Lopez De Mishima, D. Lescano, T. Molina Holgado, H.T. Mishima, Electrochimica Acta, 43 (1998) 395-404.

[61] K. Endo, Y. Katayama, T. Miura, Electrochimica Acta, 49 (2004) 1635-1638.

[62] K. Endo, K. Nakamura, Y. Katayama, T. Miura, Electrochimica Acta, 49 (2004) 2503-2509.

[63] E. Moran, C. Cattaneo, H. Mishima, B.A. Lopez De Mishima, S.P. Silvetti, J.L. Rodriguez, E. Pastor, Journal of Solid State Electrochemistry, 12 (2008) 583-589.

[64] T.L. Lomocso, E.A. Baranova, Electrochimica Acta, 56 (2011) 8551-8558.

[65] F. Vitse, M. Cooper, G.G. Botte, Journal of Power Sources, 142 (2005) 18-26.

[66] E.P. Bonnin, E.J. Biddinger, G.G. Botte, Journal of Power Sources, 182 (2008) 284-290.

[67] B.K. Boggs, G.G. Botte, Electrochimica Acta, 55 (2010) 5287-5293.

[68] K. Yao, Y.F. Cheng, Journal of Power Sources, 173 (2007) 96-101.

Chapitre IV

## Synthèse et caractérisation des

## <u>électrocatalyseurs</u>

.

# Chapitre IV: Synthèse et caractérisation des électrocatalyseurs

## I Synthèse des électrocatalyseurs par électrodéposition

### I.1 Généralités

L'électrodéposition de métaux nobles (Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt et Au) est une technique appréciée dans l'industrie en raison de sa facilité de mise en œuvre et surtout en raison de son faible coût [1, 2]. Ces deux avantages la distinguent d'autres méthodes concurrentes comme le dépôt chimique ou les techniques de dépôt en phase gazeuse (PVD Physical Vapor Deposition ou CVD Chemical Vapor Deposition). De plus, il est possible de contrôler le mode de croissance [3, 4], la morphologie de l'électrode [5], la quantité de métal déposée [6], l'épaisseur du film ou encore, la taille des particules [6]. Dans le cas des électrodes bimétalliques, il est également possible de contrôler leur composition en variant le potentiel de déposition (électrolyse en mode potentiostatique), la densité de courant (électrolyse en mode galvanostatique), le temps de déposition ou encore la composition et/ou la température du bain de plaquage [7]. Dans l'industrie, on distingue deux grandes familles d'applications pour l'électrodéposition de métaux nobles : la décoration (joaillerie, orfèvrerie, horlogerie et produits de luxe) et les applications techniques (contacts électriques, circuits intégrés, catalyse et électrocatalyse) [1]. Dans un contexte économique difficile, l'électrodéposition de métaux nobles (donc matériaux très chers) dont les ressources ne sont pas infinies permet de diminuer considérablement les coûts de fabrication, d'une part parce que la technique est simple à mettre en place et ne nécessite pas d'équipement de pointe (un simple potentiostat/galvanostat suffit) et d'autre part la technique permet de diminuer considérablement la quantité de métal utilisée (dépôt de films minces de quelques micromètres d'épaisseur).

Les métaux nobles (M) sont déposés électrochimiquement par réduction d'un ion métallique ( $M^{n+}$ ) à la surface d'un substrat conducteur [1].

$$M^{n+} + ne^- = M \tag{IV.1}$$

Ce processus, appelé électrocristallisation, se déroule en trois étapes [8]. Premièrement, les ions métalliques en solution se déplacent au sein de la solution : c'est le transfert de masse. Trois phénomènes distincts peuvent être à l'origine de ce transfert de masse. Soit les ions se déplacent sous l'influence du gradient de potentiel entre la cathode et l'anode (migration), soit les ions se déplacent sous l'effet d'un gradient de concentration entre l'interface solide/liquide de la cathode et le cœur de la solution (diffusion), soit les ions se déplacent sous l'effet d'une action extérieure comme par exemple une agitation de la solution (convection) [9]. Ensuite, les ions métalliques qui ont migrés vers la surface de l'électrode et qui se situent dans la zone de la double couche sont soumis à des forces de Van Der Waals. On parle d'adsorption à la surface de l'électrode. Les ions adsorbés à la surface de l'électrode sont alors réduits par un phénomène de transfert de charge conduisant à la formation d'adatomes à la surface du substrat, suivi d'une étape de nucléation/croissance (germination). Il existe aujourd'hui dans la littérature deux théories qui permettent de décrire les mécanismes de nucléation [3, 4, 10]. La première est appelée nucléation instantanée et correspond à un taux de nucléation élevé. Les adatomes sont immédiatement créés et leur nombre reste constant tout au long de la nucléation (croissance lente). La seconde est appelée nucléation progressive et correspond à un faible taux de nucléation. Dans ce second cas, de nouveaux sites de nucléation sont continuellement formés (croissance rapide). Pour les deux mécanismes de nucléation, la croissance (ou germination) peut ensuite s'effectuer dans un plan bidimensionnel (croissance 2D) ou dans toutes les directions de l'espace (croissance 3D). Les propriétés mécaniques et structurales des films ou particules déposés ainsi que leur morphologie sont fonction de nombreux paramètres qui seront détaillés plus tard dans ce chapitre.

Les dépôts effectués dépendent de très nombreux paramètres. Certains sont reliés à la technique en elle-même (potentiel ou densité de courant appliqué, temps de déposition et utilisation d'un régime pulsé), d'autres sont reliés à l'environnement de la manipulation (température, concentration en sel métallique, additifs, pH et agitation), enfin la nature du substrat joue également un rôle très important.

### I.2 Influence du potentiel de déposition

Dans un processus d'électrodéposition, le potentiel appliqué à l'électrode gouverne la cinétique de la (ou des) réaction(s) ainsi que leur sélectivité et rendement faradique. Dans des conditions de déposition similaires et pour un même temps de réaction, le potentiel de la réaction va directement influer sur la quantité de métal déposée, la morphologie et la structure des électrodes et, dans le cadre d'électrodes bimétalliques, leur composition [1, 5, 6, 8, 11]. Appelons  $E_{dep}$  le potentiel requis pour réduire les cations métalliques à la surface d'un substrat. Si le potentiel imposé est supérieur (vers les potentiels positifs) à E<sub>dep</sub>, la déposition du métal n'aura pas lieu. En pratique, une déposition chimique spontanée plus ou moins importante peut être observée en fonction des systèmes considérés. Cependant pour l'électrodéposition de platine et d'iridium, en admettant que les expériences débutent dans un intervalle de temps relativement court après l'immersion du substrat dans le bain de plaquage, la déposition spontanée peut être considérée comme négligeable au potentiel d'équilibre autrement dit, au potentiel de circuit ouvert du système [6]. Lorsque le potentiel E<sub>dep</sub> est atteint, le dépôt métallique est observé. Si la surtension Eimp-Edep est faible, le processus est limité conjointement par un transfert de charge (transfert électronique) et par la diffusion (apport de matière à l'électrode). Dans le cas du platine, pour des faibles surtensions, la déposition se fait par un processus de nucléation 3D progressive [4]. Cela se traduit par la formation de surfaces plutôt homogènes et « lisses » [5]. Le type de morphologie obtenue pour les faibles surtensions dans le cas de dépôt de platine est souvent appelé « cauliflower-like » à cause de sa forme qui fait penser à un chou-fleur. Si la surtension est importante, la densité de courant augmente de manière importante et le processus de déposition est régi par la diffusion, c'est-à-dire par la cinétique d'apport d'ions

métalliques à la surface de l'électrode. En général dans ce cas, le mode de nucléation observé est un mode 3D instantané pour les dépôts de platine. En réalité, la nucléation ne dépend pas uniquement du potentiel appliqué mais aussi d'autres paramètres comme la concentration en ions métalliques M<sup>n+</sup> [3]. Dans ce dernier cas, les sites de nucléation sont immédiatement formés suivi d'une étape de croissance longue et lente donnant lieu à la formation de structures plus hétérogènes et plus rugueuses en forme d'aiguilles rappelant des dendrites [5]. Dans le cas du platine, les plus fortes surtensions permettent, pour des temps de dépôts équivalents, d'obtenir de plus grandes surfaces électroactives [12]. En revanche, si la surtension devient trop forte la réaction de dégagement d'hydrogène entre en compétition avec celle de déposition affectant ainsi le rendement faradique du procédé [13]. Il peut cependant s'avérer utile de fixer le potentiel de déposition dans la zone d'évolution de l'hydrogène afin de conférer certaines propriétés (orientations cristallographiques et porosités) aux dépôts métalliques effectués [14]. L'article 2 (Chapitre V) présenté dans cette thèse, qui est consacré à l'électrodéposition d'iridium, illustre parfaitement l'importance de la maîtrise du potentiel dans le processus de déposition et le rôle que peut jouer l'hydrogène adsorbé sur un dépôt de métal à la surface d'un substrat [13].

### I.3 Influence des autres paramètres de déposition

Outre le potentiel (qui est directement relié à la densité de courant), de nombreux autres paramètres sont susceptibles d'influencer l'électrodéposition de métaux. La composition du bain de plaquage est un élément clé du processus [1, 7]. La concentration du sel métallique à déposer influe grandement la cinétique et l'efficacité de la réduction des cations en solution. Cela se traduit irrémédiablement par des différences d'épaisseurs et de morphologies. Il est donc nécessaire d'ajuster la concentration du sel métallique en fonction de l'application visée (film dense et massif ou nanoparticules dispersées par exemple). La concentration des ions métalliques en solution est d'autant plus importante pour les dépôts de catalyseurs bimétalliques puisqu'elle influence directement leur composition [7] (voir l'article 3 présenté (Chapitre V) dans cette thèse où différents catalyseurs Pt-Ir de différentes compositions sont étudiés). Dans le cas de la préparation d'électrocatalyseurs Pt, Ir ou Pt-Ir les concentrations typiques utilisées varient généralement entre 1 et 10 mM. Pour certaines applications (notamment industrielles), des additifs peuvent être ajoutés dans la solution de plaquage [1]. Ils peuvent avoir pour rôle de conférer des propriétés esthétiques (dépôts homogènes, lisses, brillants et uniformes). Dans le cadre de ce travail, nous n'avons jamais eu recours à l'utilisation d'additif, c'est pourquoi leur influence ne sera pas développée dans ce chapitre bien que nous soyons conscient qu'ils puissent jouer un rôle majeur dans de nombreux procédés d'électrodéposition.

Le substrat joue également un rôle très important. De nombreux paramètres influencent le choix du substrat. S'il est utilisé comme collecteur de courant, il doit être conducteur et compatible avec le milieu dans lequel il sera utilisé afin d'éviter des phénomènes de corrosion par exemple. Si son rôle est de supporter des particules électroactives, il doit idéalement être peu coûteux, de grande surface active, et généralement inerte vis-à-vis la réaction considérée. Pour des utilisations particulières comme l'électronique, le silicium (dopé « p ou n » en fonction de l'application visée) est souvent choisi pour ses propriétés semiconductrices intéressantes. Le substrat, s'il est orienté, peut influer l'orientation du dépôt lui-même. Dans le cas des dépôts de platine et des métaux du groupe platine en général, les substrats carbonés sont très appréciés pour leur très grande surface spécifique (jusqu'à 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> pour la poudre de carbone Black Pearls 2000), leur bonne conductivité, leur domaine de stabilité en milieu aqueux, et leur coût relativement faible (par rapport aux métaux considérés comme le platine et l'or). Dans ce travail, nous avons utilisé le graphite et le carbone vitreux. L'article 2 sur l'électrodéposition d'iridium sur Pt et carbone vitreux démontre clairement que le substrat joue un rôle déterminant sur le mécanisme de déposition, le platine étant de loin le substrat le plus favorable dans ce cas-ci [13]. Enfin on pourra noter que de nombreux procédés de déposition utilisent des membranes particulières dont la composition et la géométrie sont maîtrisées afin de contrôler la croissance des particules métalliques. C'est par exemple le cas de la déposition de nanotubes et de nanofils [15].

Parmi les autres paramètres qui peuvent influencer l'électrodéposition, la température permet généralement d'augmenter la cinétique de déposition [11] en

augmentant la mobilité des espèces en solution et ainsi le coefficient de diffusion de celles-ci. Une agitation de la solution lors du dépôt permet également par convection (diffusion non naturelle) d'augmenter les quantités de métal déposées (mais dans certains cas au détriment du contrôle de l'aspect et de la morphologie des dépôts). On peut également noter que la géométrie du substrat ainsi que le champ électrique conféré par la position de la contre électrode influent sur la qualité des dépôts métalliques effectués. Une contre électrode uniformément répartie autour d'une surface la plus parfaite possible dans l'espace (une sphère) permet un dépôt plus homogène. De manière générale, les arrêtes (bords) des substrats sont plus énergétiques que les faces, ce qui induit une irrégularité dans l'énergie de surface globale du substrat qui se traduit par une perte d'homogénéité du film déposé.

### I.4 L'électrodéposition de bimétalliques

L'électrodéposition de bimétalliques est une technique de préparation très intéressante puisqu'elle permet la formation d'alliages binaires à température ambiante sur une large gamme de compositions pour des composés qui ne sont pas nécessairement miscibles d'un point de vue thermodynamique (i.e., quand le diagramme de phase binaire ne prévoit pas la formation d'alliages à 20°C pour les deux éléments considérés) [7, 16]. Dans la pratique, le simple fait de réaliser la coélectrodéposition de deux métaux ne permet pas de conclure à la formation d'un alliage et des caractérisations physicochimiques sont nécessaires pour s'en assurer.

Les paragraphes précédents ont permis de mettre en évidence que bien que les techniques de déposition électrochimiques soient appréciées pour leur simplicité de mise en œuvre, elles sont d'une grande complexité mécanistique puisque de très nombreux paramètres influencent les propriétés structurales, chimiques et catalytiques des dépôts. De ce point de vue, la préparation de bimétalliques par voie électrochimique basée sur le principe de coélectrodéposition ne fait que complexifier encore un peu plus le procédé.

Le principe consiste à utiliser non plus un, mais deux sels métalliques dans la solution de plaquage. En appliquant un courant cathodique au substrat, les ions

métalliques  $A^{n^+}$  et  $B^{m^+}$  sont réduits simultanément à la surface de l'électrode. Il faut bien sûr pour cela que le potentiel de déposition du métal le plus difficile à déposer (celui qui se dépose vers les potentiels les plus négatifs) soit atteint. Il est évident que les deux métaux A et B à déposer ne possèdent pas les mêmes potentiels standards de déposition et que par conséquent l'efficacité des réactions de réduction des ions  $A^{n^+}$  et  $B^{m^+}$  sera différente. Il faut donc tenir compte du fait que les cinétiques de déposition des deux métaux seront différentes. Si par exemple les concentrations des deux cations métalliques en solution sont identiques  $[A^{n^+}] = [B^{m^+}]$ , et en admettant que le potentiel soit suffisamment négatif pour déposer les deux métaux, la composition finale de l'électrode sera (sauf heureux hasard dans des conditions très précises) différente de  $A_{50}B_{50}$ . En réalité le métal qui se dépose le plus facilement (potentiel à atteindre le moins négatif) sera majoritaire dans la composition de l'électrode.

De manière générale, les paramètres qui influencent le plus le procédé de coélectrodéposition sont les mêmes que pour les dépôts de métaux seuls (potentiel/densité de courant, composition du bain, température et agitation). Pour la préparation de bimétalliques, la concentration des cations métalliques joue un rôle primordiale et, plus que la concentration elle-même, c'est le ratio des concentrations  $[A^{n+}]/[B^{m+}]$  qui est très important. Il va directement influencer la composition de l'électrode synthétisée. Par exemple, pour les alliages  $Pt_xIr_{1-x}$  réalisés au cours de cette thèse, pour des concentrations en sel de platine et d'iridium semblables, le plus fort taux d'iridium obtenus pour l'électrode finale ne peut pas dépasser 55 % at. (Article 3). Pour obtenir des alliages plus riches en iridium, il faudrait probablement augmenter drastiquement la quantité de précurseur d'iridium en solution. Ceci n'a cependant pas été réalisé puisqu'il est connu que les catalyseurs Pt-Ir efficaces pour l'oxydation électrocatalytique de NH<sub>3</sub> doivent être très riches en platine et que pour des électrodes est déjà proche de 0.

Le potentiel de déposition influence grandement la composition des électrodes synthétisées dans ce travail et ce, de manière très reproductible, à tel point que pour un ratio de concentrations sel de platine/sel d'iridium connu (en général 1 pour 3), il a été démontré qu'il est possible de prévoir la composition finale des électrodes avec une

précision tout à fait acceptable (1-2 %, confirmé ensuite par DRX et XPS). Il est intéressant de noter qu'une variation de 10 mV dans le potentiel de dépôt induit un changement de composition de près de 10 % dans une certaine gamme de potentiel (entre -0,13 V et -0,17 V vs. Ag/AgCl dans nos conditions expérimentales).

### I.5 L'électrodéposition en régime pulsé

Lors d'un dépôt électrochimique en régime continu, les seuls paramètres (électrochimiques) sur lesquels l'expérimentateur peut influer sont le potentiel de la cathode (ou la densité de courant qui est directement reliée) et le temps de déposition. Il a été reporté dans la littérature que l'utilisation d'un régime de courant modulé, autrement dit un processus d'électrodéposition pulsée, permettrait d'améliorer les propriétés des dépôts métalliques (uniformité, aspect, adhésion et structure) [2]. Cependant le nombre important de paramètres à maîtriser en fait un processus exigeant, expliquant en partie pourquoi les applications réelles, à l'échelle industrielle, d'une telle technique sont plutôt rares. De nombreuses tentatives (souvent confidentielles) en sont restées au stade de projet pilote et la technique est aujourd'hui essentiellement utilisée en laboratoire. Il existe de nombreuses techniques associées à la méthode d'électrodéposition pulsée. Dans ce travail, deux régimes ont été utilisés (Figure IV.1) [17]. Le premier régime est appelé régime de courant pulsé simple. Un courant cathodique  $(I_c)$  (réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode) est appliqué pendant un certain temps ( $T_c$ ) puis le circuit est ouvert pendant un temps (T') conduisant à la relaxation du système qui se trouve alors hors équilibre sous l'influence du courant électrique imposé dans l'étape précédente. Le second régime utilisé est le régime de courant pulsé avec inversion de la polarité. Un courant cathodique ( $I_c$ ) est appliqué pendant un temps ( $T_c$ ) pendant lequel les ions métalliques sont réduits à la surface de l'électrode (éventuellement accompagné d'une adsorption et/ou d'un dégagement d'hydrogène si le potentiel est suffisamment négatif). Un courant anodique  $(I_a)$  est ensuite appliqué pendant un temps  $(T_a)$ .


(b) courant pulsé avec inversion de la polarité



Les principales modifications des dépôts en régime pulsé par rapport aux dépôts en régime continu sont de plusieurs natures. En effet, les fortes densités de courant lors de l'électrodéposition pulsée favorisent la germination conduisant ainsi à des revêtements à joints plus fins. Cela a pour effet que les dépôts obtenus présentent généralement une meilleure cristallinité [2]. La morphologie des dépôts est également modifiée avec les dépôts pulsés qui permettent de limiter les effets de bord ou de pointe dans le cas de dépôts localisés sur des substrats pour lesquels la distribution du courant n'est pas uniforme. Les régimes pulsés permettent également de s'affranchir (du moins en théorie) des problèmes de transport de matière qui sont particulièrement présents sur les pièces à géométrie complexe. L'une des principales applications est l'électrodéposition dans des cavités afin d'assurer un contact électrique entre deux faces d'un circuit imprimé [1]. Un des autres avantages de cette technique est l'amélioration des propriétés mécaniques des dépôts. Par ailleurs, lors de dépôts d'or, une certaine quantité de carbone se retrouve dans le film déposé à cause de la présence d'espèces cyanure dans le bain [1]. L'imposition d'un régime pulsé permet d'augmenter la pureté des dépôts. De plus, dans le cas de dépôt de cuivre et de nickel, la porosité des dépôts est diminuée et la dureté augmentée ainsi que la résistance à la corrosion [1]. Enfin, le point qui nous intéresse plus particulièrement réside dans le fait que les dépôts en régime non stationnaire peuvent permettre de modifier la sélectivité du dépôt par rapport à une réaction concurrente, en l'occurrence la réduction de l'hydrogène lors du dépôt de platine. D'un point de vue industriel, l'intérêt de modifier la sélectivité pour la réaction de déposition versus la réduction de l'hydrogène est généralement d'améliorer le rendement faradique du procédé [2]. Dans notre cas, le but est différent, et réside dans le fait qu'il a été suggéré dans la littérature que l'hydrogène (à la fois adsorbé sous forme H<sub>ads</sub> et sous forme de gaz H<sub>2</sub>) pouvait influencer de manière significative les propriétés des électrodes synthétisées. Plus particulièrement, la présence d'hydrogène (H<sub>2</sub>) lors de la déposition de platine pourrait favoriser une orientation préférentielle selon le plan (100) [14] qui est le plan le plus actif pour l'électrooxydation de l'ammoniaque [18, 19].

# I.6 Procédures expérimentales

Les électrodes utilisées dans ce travail ont toutes été préparées par électrodéposition. Les dépôts de Pt, Ir Pt-Ir et Pt-Au ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'un potentiostat/galvanostat VMP3 (BioLogic Science Instrument) en utilisant un montage classique à trois électrodes dans une cellule à un seul compartiment. Différents substrats de carbone vitreux, graphite et platine soigneusement préparées sont utilisés comme substrats (collecteurs de courant) (Tableau IV.1). La contre électrode et l'électrode de référence sont, respectivement, une grille de platine de grande surface électroactive (plusieurs centaines de centimètres carrés) et une électrode au chlorure d'argent saturée en KCl (Ag/AgCl;  $E^0 = 0,199$  V vs. ENH). L'oxygène, espèce grandement électroactive, est un gaz soluble dans les électrolytes aqueux en contact avec l'atmosphère ambiant et il est donc nécessaire de l'enlever avant toute expérience [20]. Pour cela, tous les électrolytes utilisés dans ce travail sont saturés à l'azote (grade 4,8) pendant un minimum de 30 minutes et par la suite, un flux d'azote est constamment maintenu au dessus de la solution jusqu'à la fin des mesures.

Tableau IV.1 : Traitement des substrats avant les dépôts électrochimiques.

Type de substrat	Géométrie du substrat	Surface géométrique (cm²)	Traitement avant les dépôts électrochimiques
Carbone graphite	Plaque	1,4	-Polissage : papier émeri, poudre d'alumine 1 $\mu$ m et 0,05 $\mu$ m -Ultrasons : 30 min H <sub>2</sub> O, 30 min 1 M HNO <sub>3</sub> et 30 min MeOH
Carbone graphite	Disque	0,70	-Polissage : papier emery, poudre d'alumine 1 $\mu$ m et 0,05 $\mu$ m -Ultrasons : 30 min H <sub>2</sub> O, 30 min 1 M HNO <sub>3</sub> et 30 min MeOH
Carbone vitreux	Plaque	1,4	-Polissage : Poudre d'alumine 1 $\mu$ m et 0,05 $\mu$ m -Ultrasons : 30 min H <sub>2</sub> O, 30 min 1 M HNO <sub>3</sub> et 30 min MeOH
Carbone vitreux	Disque	0,071	-Polissage : Papier emery poudre d'alumine 1 $\mu$ m et 0,05 $\mu$ m -Ultrasons : 5 min H <sub>2</sub> O
Platine	Disque	0,020	-Polissage : Papier emery poudre d'alumine 1 μm et 0,05 μm -Ultrasons : 5 min H <sub>2</sub> O -Nettoyage électrochimique par voltampérométrie cyclique <sup>(1)</sup>
Platine	Plaque	1,4	-Passage à la flamme -Nettoyage électrochimique par voltampérométrie cyclique <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Traitement effectué entre -0,2 V et 1,2 V à 100 mV s<sup>-1</sup> pour un minimum de 50 cycles dans une solution 0,5 M  $H_2SO_4$ 

Les dépôts de Pt, Ir Pt-Ir et Pt-Au ont été effectués par voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie, chronoampérométrie pulsée et chronopotentiométrie (ces techniques électrochimiques sont détaillées plus en détail dans les paragraphes suivants). La voltampérométrie cyclique est une technique très appréciée puisque le premier balayage négatif permet d'obtenir de précieuses informations sur les potentiels à atteindre pour observer la déposition des différents métaux. La chronoampérométrie et la chronoampérométrie pulsée permettent de contrôler et de varier la quantité de métal déposée, leur morphologie et, dans le cas des électrodes bimétalliques, leur composition. La chronopotentiométrie est utilisée comme technique complémentaire dans l'étude sur l'électrodéposition d'iridium. Cette dernière technique a par exemple permis de corroborer les observations faites grâce aux deux autres techniques et ainsi de proposer un mécanisme pour l'électrodéposition d'iridium sur platine et sur carbone [13]. Dans ce travail, les différents dépôts sont principalement effectués pour des temps compris entre quelques minutes et une heure dépendamment du substrat utilisé et du métal déposé. Les électrolytes contiennent différentes concentrations de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> et/ou d'IrCl<sub>3</sub> et de HAuCl<sub>4</sub>, la concentration totale en cations métalliques ne dépassant pas 6 mM. Le Tableau IV.2 présente une liste non exhaustive des paramètres utilisés dans ce travail. Ici, seuls sont décrits les paramètres retenus après optimisation des conditions de déposition.

Matériaux déposés	Techniques utilisées	Temps de déposition (s)	Potentiels (V)	Sels métalliques	Concentration en métal dans l'électrolyte <sup>(e)</sup>
Pt	CV	1430 <sup>(a)</sup>	[-0,25; 1,2]	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	5 mM
	СА	300-600	[-0,35; 0]		
	CA-pulsée	600	[-0,35; 0]		
Ir sur carbone	CV	136 <sup>(b)</sup>	[-0,8; 0,9]	IrCl <sub>3</sub>	1 mM
	СА	20	[-0,8; -0,2]		
	СР	600	[-0,8; -0,2] <sup>(d)</sup>		
Ir sur platine	CV	200 <sup>(c)</sup>	[-0,2; 0,3]	IrCl <sub>3</sub>	1 mM
	CA	120	[-0,2; 0,2]		
Pt-Ir	ĊA	3600	[-0,2; 0,2]	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0-1 mM
				IrCl <sub>3</sub>	0-5 mM
Pt-Au	CV	740 <sup>(f)</sup>	[-0,25; 1,6]	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0-5 mM
	CA	120-3600	[-0,2 et 0,15]	HAuCl <sub>4</sub>	0-2 mM

Tableau IV.2 : Conditions expérimentales pour les dépôts électrochimiques.

 $^{(a)}Correspond à 10 cycles à 20 mV s^{-1}$ 

<sup>(b)</sup>Correspond à 2 cycles à 50 mV s<sup>-1</sup>

 $^{\rm (c)}Correspond à 10 cycles à 50 mV {\rm \ s}^{-1}$ 

<sup>(d)</sup>Variations de potentiels obtenues en imposant les densités de courant suivantes : -0,08 et 1,4 mA cm<sup>-2</sup>

 $^{(e)}0,5$  M  $H_2SO_4$  dans tous les cas

 $^{(f)}$ Correspond à 10 cycles à 50 mV s<sup>-1</sup>

# II Caractérisations électrochimiques des catalyseurs

# II.1 La voltampérométrie cyclique

Les propriétés électrochimiques des électrocatalyseurs synthétisés ainsi que leurs activités catalytiques pour l'électrooxydation de l'ammoniaque ont été étudiées par voltampérométrie cyclique.

#### II.1.1 Généralités

L'électrochimie est l'étude du courant créé par un transfert d'électrons d'une espèce à une autre [20, 21]. Il existe plusieurs techniques expérimentales pour étudier ces phénomènes et parmi elles, la voltampérométrie est un outil analytique important [22]. Le principe général de la voltampérométrie est l'étude de la variation du courant (signal de sortie) du système étudié en fonction du potentiel (signal d'entrée) responsable de la réaction électrochimique étudiée. La détermination expérimentale de la relation entre le courant issue du transfert d'électrons de la réaction d'oxydoréduction étudiée et le potentiel de l'électrode à la surface de laquelle se déroule la réaction, se traduit par l'obtention d'une figure appelée voltampérogramme. Tout comme la plupart des techniques électrochimiques, les techniques voltampérométriques étudient des systèmes hors équilibre. Ici c'est le potentiel qui est contrôlé (ce qui la différencie de la chronopotentiométrie par exemple) et le signal varie sur une large amplitude par opposition aux techniques où le potentiel est fixe (chronoampérométrie) ou aux techniques pour lesquelles les variations de potentiel sont très petites (quelques mV) (impédance). La voltampérométrie se divise en trois grandes familles. La voltampérométrie impulsionnelle (à impulsion différentielle (abréviation anglophone : DPV) ou à vagues carrées (ang. SWV par exemple), la voltampérométrie en régime de diffusion pure (linéaire ou cyclique, souvent appelée CV pour l'anglais Cyclic Voltammetry) et la voltampérométrie hydrodynamique (si la solution est agitée ou si le régime de diffusion est convectif : par exemple l'électrode tournante (ang. RDE)). Les voltampérogrammes obtenus sont utilisés pour analyser la nature et la concentration des espèces redox en solution. Les évolutions de ces voltampérogrammes permettent de suivre la réaction ce qui peut aboutir à la mise au point de méthodes de détection ampérométriques ou potentiométriques. Les courbes enregistrées sont également très utiles afin de déterminer les paramètres cinétiques des réactions étudiées.

En voltampérométrie, la cellule électrochimique comporte trois électrodes connectées à un potentiostat. Elle contient l'analyte et l'électrolyte support (si le milieu n'est pas assez conducteur) qui doit être purgé de toute trace d'oxygène dissout. Pour cela un barbotage d'azote ou d'argon est utilisé. Une électrode de référence dont le potentiel est parfaitement connu et stable contrôle celui de l'électrode de travail (également appelée électrode indicatrice) à la surface de laquelle les réactions étudiées se produisent. Les réactions redox à l'électrode de travail se traduisent par un transfert de charge qui crée un courant électrique dont l'intensité peut être mesurée grâce à la troisième électrode appelée contre électrode (ou électrode auxiliaire).

La Figure IV.2 illustre la principe de la voltampérométrie cyclique et montre la courbe classique qui pourrait être obtenue pour un système simple et réversible (par exemple, l'étude du couple ferricyanure/ferrocyanure  $(Fe_{III}(CN)_6^{-3}/Fe_{II}(CN)_6^{-4})$  sur une électrode de carbone vitreux ou de platine).



<u>Figure IV.2</u> Principe de la voltampérométrie cyclique. À gauche, l'évolution du potentiel imposé au cours du temps représente le signal d'entrée (consigne) et à droite, la réponse en courant correspondante qui est enregistrée.

Le potentiel est cyclé d'un potentiel  $E_0$  jusqu'à un potentiel d'inversion  $E_{inv}$  à une certaine vitesse de balayage v (typiquement de quelques mV s<sup>-1</sup> à quelques V s<sup>-1</sup> en fonction des applications). Le potentiel de l'électrode à un instant *t* donné est donc :

$$E(t) = E_0 \pm vt \tag{IV.2}$$

Lors du balayage aller (des points (1) à (3) sur la courbe de droite de la Figure IV.2), l'électrode de travail est la cathode et le courant de réduction augmente progressivement jusqu'à un maximum défini par le sommet du pic (2). Des points (1) à (2), le courant cathodique augmente rapidement et on a un contrôle Nernstien de la réaction (si elle est rapide). De (2) à (3), le courant diminue. Il est alors contrôlé par la diffusion. Au point (3) correspondant au potentiel d'inversion, le sens du balayage est modifié. Les phénomènes obéissent à la même tendance lors du balayage retour (de (3) à (1)) que ceux décrits lors du balayage aller (de (3) à (1)). Des points (3) à (4) le système obéit à un contrôle Nernstien puis la diffusion devient limitante des points (4) à (1).

On distingue trois types de systèmes. Un système rapide appelé réversible pour lequel les processus à l'électrode sont contrôlés par la diffusion, un système intermédiaire appelé quasi-réversible où les processus à l'électrode sont contrôlés à la fois par la diffusion mais aussi par le transfert de charge et enfin, un système lent appelé irréversible pour lequel les réactions à l'interface sont régis par la cinétique de transfert de charge (qui est plus lent que la diffusion). Il est important de noter que les théories décrivant ces trois systèmes sont différentes [20-22].

En voltampérométrie cyclique, pour un système réversible contenant une espèce redox en solution, le courant de pic  $I_p$  (A) est déterminé par le relation suivante :

$$Ip = 0.452 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} A D^{1/2} C_{sol} v^{1/2}$$
(IV.3)

où *n* est le nombre d'électrons échangés dans la réaction, *F* la constant de Faraday (= 96500 C mol<sup>-1</sup>), *R* la constante des gaz parfaits (=8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), *T* la température (K), *A* la surface électroactive (cm<sup>2</sup>), *D* le coefficient de diffusion de l'espèce étudiée (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), *C*<sub>sol</sub> la concentration de cette espèce en solution (mol cm<sup>-3</sup>) et *v* la vitesse de balayage en potentiel (V s<sup>-1</sup>).

Expérimentalement on mesure  $I_p$ , il est alors possible de déterminer les paramètres de notre système inconnu afin de dresser un diagnostic pour la réaction étudiée. En fonction des grandeurs connues, il est possible de calculer le nombre d'électrons échangés, la surface active de l'électrode, le coefficient de diffusion ou encore la concentration de l'espèce analysée. Le potentiel de pic est également caractéristique de la réaction étudiée. En résumé, pour un système reversible, le potentiel de pic  $E_p$  est indépendant de la vitesse de balayage et le courant du pic  $I_p$  est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage. Il est intéressant de noter que si la réaction ne concerne plus une espèce en solution mais l'électrode indicatrice ellemême (par exemple oxydation du métal qui la compose), alors  $I_p$  est proportionnel à la vitesse de balayage (du moins s'il n'y a pas de processus diffusionnel au sein du dépôt). En variant la vitesse de balayage et en mesurant l'évolution du courant correspondant à une réaction donnée, il est alors possible de déterminer si l'espèce oxydée ou réduite est en solution ou à la surface de l'électrode. Pour un système irréversible, le courant de pic  $I_p$  reste proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage, mais il est plus faible à cause de la cinétique de transfert de charge plus lente. De plus le potentiel de pic  $E_p$  devient dépendant de la vitesse de balayage.

Les voltampérogrammes enregistrés sont fortement influencés par l'effet de la double couche lié au courant capacitif et par la résistance de la solution utilisée. En électrochimie, le courant mesuré (i) est la somme de deux contributions appelées courant faradique (I<sub>f</sub>) et courant capacitif (I<sub>c</sub>). Le courant faradique est dû aux transferts d'électrons crées par les réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu à l'interface électrode/solution. Cette composante (If) est intéressante pour l'analyse quantitative dans les réactions d'électrolyse et est influencé notamment par les cinétiques de transfert de masse (diffusion), la cinétique de transfert de charge et éventuellement par les cinétiques de réactions chimiques couplées à la réaction électrochimique associée (par exemple une dimérisation pour la formation d'azote à partir de l'ammoniaque ou pour la formation de dihydrogène à partir d'hydrogène). Le courant capacitif (I<sub>c</sub>) est issu de la charge électrostatique du condensateur formé entre la surface de l'électrode et la couche de diffusion. Il dépend principalement de la surface, de l'électrolyte et surtout de la vitesse de balayage. Lors de l'analyse d'une réaction d'oxydo-réduction par voltampérométrie cyclique, il faut donc tenir compte de ces deux phénomènes et soustraire la contribution du courant capacitif (importance de la ligne de base pour l'analyse d'un pic d'oxydation ou de réduction). Comme le courant de pic associé à la réaction étudiée est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage et que le courant capacitif évolue lui proportionnellement à la vitesse de balayage, l'effet de double couche devient de plus en plus significatif à mesure que la vitesse de balayage est élevée. Une possibilité pour s'affranchir de l'effet du courant capacitif est d'utiliser une technique de voltampérométrie impulsionnelle comme la voltampérométrie à vague carrée (en anglais : Square Wave Voltammetry).

La résistance non compensée influe également sur les courbes obtenues. Les principaux effets observés sont un éloignement des pics (le pic cathodique est décalé vers des potentiels plus négatifs et le pic anodique vers ceux plus positifs) et un aplatissement des voltampérogrammes. À l'instar de l'influence de la double couche, l'effet de la

résistance non compensée se manifeste de manière plus prononcée si la vitesse de balayage est grande.

## II.1.2 Le calcul de surface électroactive en milieu acide

En électrocatalyse, il est indispensable de connaître la surface électroactive (aussi appelée surface réelle) des catalyseurs utilisés. Si dans certains cas, la surface géométrique de l'électrode peut être assimilée à sa surface réelle, ce n'est pas du tout le cas des catalyseurs préparés par électrodéposition qui possèdent des facteurs de rugosité élevés. Cette surface réelle ne peut être déterminée que de manière expérimentale. Pour les métaux comme le platine ou l'iridium qui sont de très bons catalyseurs pour la réduction de l'hydrogène, la voltampérométrie cyclique est une technique très utilisée pour déterminer les surfaces électroactives des catalyseurs (on assume ici que l'iridium se trouve sous sa forme métallique). La technique a été largement étudiée dans la littérature et est aujourd'hui universellement reconnue et acceptée [23-26]. La méthode consiste à utiliser l'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode comme sonde microscopique. Le processus d'adsorption d'hydrogène sur le platine et l'iridium correspond à de la chemisorption, ce qui signifie qu'un atome d'hydrogène s'adsorbe sur un atome de platine. Par conséquent, s'il est possible de déterminer le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés au moyen d'une expérience de voltampérométrie cyclique, alors il sera possible de déterminer le nombre d'atomes de platine en surface et donc indirectement la surface électroactive de l'électrocatalyseur.

Afin de déterminer la surface réelle des catalyseurs, il faut connaitre deux paramètres : la densité théorique d'atomes en surface pour le métal considéré  $d_m$  (cm<sup>-2</sup>) et la quantité d'hydrogène adsorbé sur l'électrode. Pour le platine (On assume ici que cette valeur est aussi valable aussi pour Ir), la valeur de  $d_m$  a été calculée dans les années 70 et est égale à 1,3 x 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> [27].

La surface électroactive de l'électrode de platine ou d'iridium S (cm<sup>2</sup>) peut être calculée grâce à la relation suivante :

$$S = \frac{n_a N_A}{d_m} \tag{IV.4}$$

avec  $n_a$  le nombre de moles d'hydrogène adsorbées (mol) et  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $\approx$  6,022 x  $10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)

Pour déterminer le nombre de moles d'hydrogène adsorbées à la surface de l'électrode, il faut connaître le nombre d'électrons impliqués dans la réaction.

$$H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$$
 (IV.5)

La réaction d'adsorption consomme donc 1 e par hydrogène.

$$n_a = \frac{Q_m}{Fz} \tag{IV.6}$$

avec  $Q_m$  la charge associée à la formation d'une monocouche complète d'atomes d'hydrogène, F la constante de Faraday ( $\approx 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ) et z le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'adsorption d'hydrogène sur un site de platine ou d'iridium (= 1)

$$S = \frac{Q_m N_A}{F d_m} = \frac{Q_m}{e d_m} \tag{IV.7}$$

avec *e* la charge élémentaire ( $\approx$  1,602 x 10<sup>-19</sup> C)

Le produit *e.d<sub>m</sub>* peut donc être calculé et vaut (1,602 x  $10^{-19}$  C) x (1,3 x  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup>)  $\approx 210$   $\mu$ C cm<sup>-2</sup>.

$$S = \frac{Q_m}{2,10 \times 10^{-4}}$$
(IV.8)

La surface du catalyseur S peut donc être déterminée expérimentalement en intégrant la partie du voltampérogramme cyclique correspondant à la région  $H_{ads}$  (Fig. IV.3). Il faut toutefois prendre soin de soustraire la charge associée à la double couche électrochimique afin de ne pas surestimer cette surface.

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} I \, dt \tag{IV.9}$$

$$Q_m = \frac{1}{v} \int_{(E_0 - E_f)/v}^{(E_0 - E_f)/v} I dE - Q_{dc}$$
(IV.10)



<u>Figure IV.3</u> Voltampérométrie cyclique d'une électrode de platine dans une solution  $H_2SO_4$ .

avec  $Q_m$  la charge correspondant à l'adsorption d'une monocouche d'hydrogène (C), v la vitesse de balayage (V s<sup>-1</sup>), I le courant (A), E le potentiel (V),  $E_0$  le potentiel auquel commence le balayage négatif (V),  $E_i$  le potentiel auquel l'adsorption d'hydrogène commence (V),  $E_f$  le potentiel auquel une monocouche d'hydrogène est adsorbée (V),  $Q_{dc}$  la charge associée à la double couche électrochimique issue du courant capacitif (C).

Il est très intéressant de noter que cette méthode permet non seulement de calculer la surface électroactive d'un catalyseur de platine et d'iridium, mais aussi de déterminer quel est le taux de recouvrement en hydrogène adsorbé ( $H_{ads}$ ) pour n'importe quel potentiel compris entre  $E_i$  et  $E_f$ . Il suffit pour cela de remplacer la borne  $E_f$  de l'intégrale (recouvrement en  $H_{ads} = 100\%$ ) par une borne  $V_x$  quelconque. Au potentiel  $E_i$  le taux de recouvrement de la surface en  $H_{ads}$  est nul.

Les calculs de surface ont été effectués au moyen d'un montage à trois électrodes dans une cellule à un compartiment. L'électrocatalyseur étudié (électrode de travail) est plongé dans une solution 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> préalablement dégazé par barbotage d'azote pendant 30 minutes. La contre électrode est une grille de platine et les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl (KCl sat). Préalablement aux mesures de surface, un traitement visant à nettoyer l'électrode par voltampérométrie cyclique est effectué dans une solution 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entre -0,2 V et une borne positive comprise entre 0,3 et 1,2 V à 100 mV s<sup>-1</sup> pour un minimum de 50 cycles (jusqu'à que plusieurs cycles successifs se superposent). Dans certaines expériences, la borne positive utilisée lors de ces nettoyages ne doit pas être supérieure à 0,3-0,6 V (en fonction de l'électrode) au risque d'endommager la structure de l'électrode. Par exemple, une électrode de Pt préférentiellement orientée selon un plan cristallographique particulier perdra son orientation si l'électrode est cyclée dans la zone des oxydes. De plus, en ce qui concerne l'iridium, si le potentiel supérieur du voltampérogramme est trop positif, l'oxydation peut être irréversible. Après le nettoyage de l'électrode, un voltampérogramme est enregistré à 50 mV s<sup>-1</sup>. De ce voltampérogramme, il est possible de calculer la surface électroactive des électrocatalyseurs.

Il est important de noter que les caractérisations effectuées en milieu acide permettent non seulement de calculer la surface des électrocatalyseurs étudiés mais aussi d'accéder rapidement à des informations très utiles afin de dresser un premier diagnostic sur les électrodes synthétisées :

• Succès ou non du dépôt de Pt et d'Ir.

- Estimation qualitative de la composition des électrodes Pt-Ir préparées. (il est possible de déterminer si l'électrode est riche ou non en iridium grâce à l'allure du voltampérogramme).
- Présence ou non d'une orientation préférentielle pour une électrode de Pt (estimation qualitative grâce aux pics de désorption de l'hydrogène sur les différents plans cristallographiques) [28, 29].

#### II.1.3 Calcul de surface électroactive en milieu basique

La surface réelle électroactive de Pt peut être déterminée par une expérience de voltampérométrie cyclique en milieu basique [24, 25]. En effet, la méthode consiste à mesurer la charge correspondante à la réduction d'une monocouche d'oxyde de platine. Les réactions d'oxydation et de réduction d'une monocouche de platine impliquent deux électrons et le facteur de conversion est donc égal à 420  $\mu$ C cm<sup>-2</sup> (*c.f.* paragraphe cidessus). La surface peut donc être déterminée grâce à la relation suivante :

$$S_{pt}(cm^2) = \frac{Q_{red}(\mu C)}{420 (\mu C cm^{-2})}$$
(IV.11)

Toute la difficulté de la méthode réside dans la détermination du potentiel auquel une monocouche complète de Pt est présente à la surface de l'électrode. La technique consiste à augmenter progressivement la borne supérieure du voltampérogramme, calculer la charge associée à la réduction des oxydes de platine et reporter dans un graphique cette charge, pour chacune des bornes supérieures utilisées (Fig. IV.4). Une augmentation linéaire de la charge avec l'augmentation progressive du potentiel d'inversion est observée dans un premier temps et correspond à la formation d'une monocouche d'oxyde de platine. La perte de linéarité qui est ensuite observée pour des potentiels plus positifs traduit un changement de mécanisme réactionnel avec la formation d'oxydes de platine de plus grande valence (*i.e.*, un changement de 2 à plus de 2 électrons impliqués dans la réaction d'oxydation). Pour pouvoir mesurer la surface électroactive de Pt, il faut donc choisir le potentiel d'inversion de l'expérience de voltampérométrie cyclique à la valeur à laquelle la perte de linéarité est observée.



<u>Figure IV.4</u> a) Voltampérogrammes d'une électrode de Pt dans 0,2 M NaOH pour différents potentiels d'inversion et b) charge associée à la réduction des oxydes de Pt (zone encadrée en rouge) en fonction du potentiel d'inversion.

Cette méthode comporte quelques inconvénients car elle implique en théorie de recommencer l'expérience pour chaque nouvelle électrode étudiée. De plus, l'exact potentiel d'inversion à choisir est très difficile à déterminer expérimentalement comptetenu de la complexité des différents mécanismes et de la compétition entre différentes réactions. Enfin, cette méthode ne tient pas compte des possibles effets de double couche qui pourraient influencer les courants observés [24, 25].

Dans ce travail, cette méthode a été utilisée pour déterminer les surfaces dans l'étude concernant l'électrooxydation de NH<sub>3</sub> sur des électrodes de platine électrodéposé sur des substrats de graphite (Article 1 [12]) car elle possède l'avantage de pouvoir effectuer toutes les mesures dans une seule et même cellule électrochimique (calcul de surface, activité catalytique avec et sans ammoniaque dans le milieu et électrolyses prolongées de NH<sub>3</sub>). Par la suite, la méthode de détermination de surface en milieu 0,5 M  $H_2SO_4$  a été privilégiée puisque supposée plus fiable et surtout bien plus simple à mettre en œuvre [23-26].

## II.1.4 Procédures expérimentales

Les caractérisations électrochimiques sont effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat VMP3 (BioLogic Science Instrument) en utilisant un montage classique à trois électrodes dans une cellule à un ou trois compartiments. L'électrode de travail est l'électrocatalyseur étudié (Pt, Ir, Au, Pt-Ir ou Pt-Au). La contre électrode est, dans toutes les expériences, une grille de platine de grande surface électroactive. Une électrode de référence au chlorure d'argent saturée en KCl (Ag/AgCl;  $E^0 = 0,199$  V vs. ENH) est utilisée pour les expériences en milieu acide et une électrode de référence Hg/HgO est utilisée pour les expériences en milieu alcalin. Toutes les mesures sont effectuées à température ambiante. Toutes les solutions sont saturées à l'azote (grade 4,8) ou à l'argon (grade 5,0) pendant un minimum de 30 minutes.

Les performances des électrodes pour l'électrooxydation de NH<sub>3</sub> ont été évaluées par voltampérométrie cyclique. L'électrooxydation de NH<sub>3</sub> a été étudiée dans deux milieux différents. Un volume adéquat (afin d'obtenir la concentration en NH<sub>3</sub> souhaitée) d'hydroxyde d'ammonium NH<sub>4</sub>OH concentré (14,8 M) est ajouté à une solution de KOH ou de NaOH en fonction des expériences. De nombreuses concentrations et conditions expérimentales ont été testées mais dans un souci de cohérence globale des expériences menées tout au long de ce travail, et afin de pouvoir se comparer avec la littérature existante, les paramètres suivants (Tableau IV.3) ont été majoritairement retenus lors des différentes études :

<u>Tableau IV.3</u>: Conditions expérimentales pour l'oxydation de NH<sub>3</sub> par CV.

[NH <sub>3</sub> ]	Électrolyte support	Vitesse de Balayage
0-0,1 M	0,2 M NaOH	10 mV s <sup>-1</sup>
0-0,1 M	1 M KOH	20 mV s <sup>-1</sup>

Des expériences de voltampérométrie cyclique ont été effectuées sous agitation (800 rpm) afin de déterminer si les pics de courant observés étaient dus à des phénomènes de limitation induits par la diffusion des espèces à la surface de l'électrode ou à un empoisonnement de la surface du catalyseur par les intermédiaires réactionnels (NH<sub>x</sub>; x=0, 1, 2) issus du mécanisme d'électrooxydation de l'ammoniaque. Le deuxième point s'est avéré être la raison des chutes de courant observées lors de l'oxydation de NH<sub>3</sub> dans nos conditions expérimentales.

# III La chronoampérométrie

## III.1 Généralités

La chronoampérométrie, comme son nom l'indique, est l'étude de l'évolution du courant d'un système soumis à un potentiel en fonction du temps. Tout comme la voltampérométrie, il s'agit de l'étude d'un système hors équilibre, à potentiel contrôlé mais dans cette technique le potentiel est fixé (et non balayé sur une large amplitude). Si le potentiel imposé est suffisamment favorable et que le système est régi par la diffusion, le courant mesuré est défini par l'équation de Cottrell (elle s'applique pour des systèmes réversibles donc contrôlés par la diffusion) :

$$pour: Red \to Ox + ne^-, \ alors: I(t) = nFAC_r \sqrt{\frac{D_r}{\pi t}}$$
 (IV.12)

avec *I* le courant (A), *n* le nombre d'électrons échangés, *F* la constante de Faraday (=9,65 x  $10^4$  C mol<sup>-1</sup>), *A* la surface géométrique de l'électrode (cm<sup>2</sup>), *C<sub>r</sub>* la concentration de Red (eq. VI.12) à l'interface (mol cm<sup>-3</sup>), *D<sub>r</sub>* le coefficient de diffusion de Red (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), et *t* le temps (s).

Lors du saut de potentiel, le courant décroît proportionnellement avec l'inverse de la racine carrée du temps. Cette technique permet de déterminer le coefficient de

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des électrocatalyseurs

diffusion ou le nombre d'électrons échangés en traçant l'évolution de I en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps.

Trois phénomènes peuvent avoir des effets non négligeables sur les courbes de chronoampérométrie. Premièrement, la résistance non compensée ( $R_u$ ). Le potentiel réellement imposé à l'électrode par le potentiostat dépend du courant selon la relation suivante :

$$E_{r\acute{e}el} = E_{imp} - Rul \tag{IV.13}$$

La chute ohmique est maximale aux premiers instants de la réaction. Le second paramètre qui influe sur les courbes obtenues est la charge de la double couche. La déformation ne se produit cependant que pour des temps très courts au tout début de l'expérience (soit lors de l'imposition du potentiel). Ensuite si le potentiel est constant, il n'y a plus de courant capacitif. Enfin, il faut noter que la géométrie des électrodes influe sur la relation qui permet de déterminer le courant. En effet, cette dernière est établie pour un système réversible et pour une électrode plane. Si les électrodes à la surface desquelles se produisent les réactions électrochimiques sont sphériques ou cylindriques il faudra en tenir compte dans les interprétations car les champs de diffusion vont changer en fonction de la géométrie de l'électrode considérée.

## **III.2** Conditions expérimentales

Les électrodes synthétisées ont été étudiées en milieu ammoniaque par chronoampérométrie dans des solutions x M NH<sub>3</sub> + 0,2 M NaOH ou x M NH<sub>3</sub> + 1 M KOH (avec 0 < x < 0,1) préalablement dégazées avec de l'azote pour enlever toutes traces d'oxygène dans le milieu. Un flux d'azote est maintenu au dessus de la solution durant toute l'expérience. Une cellule à un compartiment (environ 40 ml) contient les trois électrodes. Une grille de platine et une électrode Hg/HgO sont utilisées respectivement comme contre électrode et électrode de référence. Cette technique permet d'étudier les performances, la stabilité des électrodes et/ou leur taux d'empoisonnement

lors de l'électrooxydation de NH<sub>3</sub>, en observant l'évolution du courant en fonction du temps lorsqu'un potentiel (ou plusieurs potentiels sous forme de plateaux successif(s)) est(sont) imposé(s) à l'électrode. Ce paragraphe traite des expériences dont les temps de mesure, relativement courts, sont compris entre 20 s et 10 min. Un autre paragraphe (§ IV.IV) est consacré aux électrolyses prolongées (à potentiel contrôlé). L'électrooxydation de l'ammoniaque a été étudiée pour des potentiels compris entre -0,6 et 0,7 V sur Pt et entre -0,6 et 0 V sur Ir, Pt-Ir, Au et Pt-Au. Pour les électrodes Ir, Pt-Ir, Au et Pt-Au, par sécurité, les potentiels imposés ne doivent jamais être plus positifs que 0 V afin de ne pas endommager les électrodes à cause d'une oxydation irréversible de l'iridium [30-32] (probablement accompagnée d'une dissolution de ce composé à des potentiels supérieurs à 0 V, le phénomène étant de plus en plus prononcé avec l'augmentation du potentiel) ou d'une possible dissolution de l'or à cause de la formation de complexes Au(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> [33].

# IV Électrolyses prolongées de NH<sub>3</sub> : utilisation d'une cellule adaptée à l'analyse des produits et des réactifs

Les électrolyses prolongées ont été réalisées à potentiels contrôlés dans une cellule à trois compartiments (Fig. IV.5). La cellule, unique, est spécialement dessinée afin de répondre aux exigences des tests à effectuer. Cette cellule se compose de deux compartiments principaux séparés par une membrane échangeuse de protons (Nafion 117<sup>™</sup>, DuPont<sup>®</sup>) et d'un capillaire de Luggin (troisième compartiment) qui contient l'électrode de référence Hg/HgO.



Figure IV.5 Cellule d'électrolyse développée au laboratoire [34].

Le compartiment anodique est constitué de deux pièces en verre. La partie inférieure contient 200 ml d'une solution 0,2 M NaOH + 0,1 M NH<sub>3</sub>. L'électrode de Pt, électrodéposée sur un disque de carbone graphite (5 mm d'épaisseur, 0,7 cm<sup>2</sup>), est fixée dans un support PVDF (poly fluorure de vinylidène, Kynar<sup>™</sup>, Arkema®) usiné, qui s'intègre parfaitement à la cellule. Un barreau aimanté permet d'agiter la solution lors des électrolyses prolongées afin de s'affranchir des problèmes liés à la diffusion des espèces à oxyder vers l'électrode de travail. La partie supérieure est un couvercle (cloche en verre) qui permet de sceller le compartiment anodique. Il est muni de quatre ouvertures rodées qui permettent de connecter un manomètre afin de mesurer la pression du compartiment, connecter le capillaire de Luggin avec l'électrode de référence Hg/HgO, dégazer la solution avec un gaz inerte et effectuer les prélèvements en cours d'électrolyse. Toutes ces entrées/sorties sont refermées avec un système de vis et de joints spéciaux qui permettent une parfaite étanchéité de la cellule. Les prélèvements en cours d'électrolyse sont effectués grâce à une seringue très fine au travers d'un septum, ce qui permet de maintenir une atmosphère inerte et contrôlée dans le compartiment anodique tout au long de l'électrolyse. Des tests effectués pendant plusieurs jours ont prouvé que le système étanche est très stable au cours du temps. La solution contenant l'ammoniaque à oxyder est dégazée par un barbotage d'argon ultra pur (grade 5.0) pendant un minimum de 40 minutes puis un flux d'argon est maintenu au dessus de cette solution jusqu'à obtenir une surpression d'environ 7 psi ( $\approx 0,5$  bar). Il est très important de connaître la pression et le volume de gaz de la solution afin de pouvoir déterminer la quantité des produits de réaction de l'électrolyse. Avant le début de chaque électrolyse, un échantillon de gaz est prélevé dans le compartiment anodique et des analyses de chromatographie en phase gazeuse sont réalisées. Il a été démontré que la quantité d'azote détectée à t<sub>0</sub> est infime, ce qui signifie que si ce gaz est produit lors de l'oxydation de NH<sub>3</sub> il sera très facilement quantifiable.

Une membrane échangeuse de protons sépare les compartiments anodique et cathodique afin d'éviter que les éventuels produits de réaction (NH<sub>2</sub>OH, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) issus de l'oxydation de NH<sub>3</sub> (compartiment anodique) puissent se réduire à la cathode (compartiment cathodique). Ces produits pourront ensuite être analysés et quantifiés afin de dresser un bilan de matière complet de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque. Il est important de noter que le compartiment cathodique ne contient pas d'ammoniaque au début de l'électrolyse. En réalité une quantité non négligeable traverse la membrane et migre du compartiment anodique vers le compartiment cathodique. Les analyses de la quantité de NH<sub>3</sub> en solution par spectroscopie UV/visible tiennent cependant compte de cette dernière remarque et le bilan de matière n'est donc pas faussé. Le compartiment cathodique contient une solution 0,2 M NaOH et une grille de platine qui sert de contre électrode pour le montage.

Les électrolyses ont été réalisées avec un potentiostat/galvanostat VMP3 (BioLogic, Science Instruments). Lors de l'oxydation de NH<sub>3</sub>, le contrôle du potentiel est primordial car il influence directement la nature des produits de réaction [33, 35, 36]. D'autre part, les électrodes de platine s'empoisonnent rapidement. Il est donc nécessaire de les réactiver régulièrement en imposant un potentiel réducteur afin de désorber toutes

les espèces qui bloquent la surface de Pt (Article 1 [12]). C'est pourquoi les électrolyses ont été effectuées en utilisant une technique de chronoampérométrie un peu particulière. En effet dans ces expériences, le signal d'entrée n'est pas un potentiel constant mais un signal à vagues carrées qui permet l'alternance de séquences d'oxydation de NH<sub>3</sub> et de réactivation de l'électrode comme illustré sur la Figure (IV.6).



<u>Figure IV.6</u> Principe de l'électrolyse prolongée de NH<sub>3</sub>. Sont schématisés : le potentiel imposé à l'électrode en fonction du temps et la réponse en courant correspondante.

L'effet du processus de réactivation sur le taux d'azote produit a été étudié avec un ensemble de neuf électrolyses pour lesquelles les temps d'oxydation et de réduction ont été variés. Le potentiel d'oxydation est fixé à -0,15 V afin de promouvoir un empoisonnement rapide de l'électrode, et le potentiel de réduction est fixé à -1 V afin d'avoir un processus de réactivation efficace. Les détails concernant les choix de ces potentiels ainsi que des explications plus approfondies peuvent être trouvées dans l'article 1 dont l'un des sujets principaux est l'étude de la réactivation des électrodes de Pt lors de l'oxydation de NH<sub>3</sub> (Figs 4-6, Article 1) [12]. Les produits de réaction sont analysés par chromatographie ionique (Dionex ICS-1500), chromatographie en phase gazeuse (Varian) et spectroscopie UV/visible (Varian). De plus, pour chaque électrolyse, l'analyse de la charge coulométrique (VMP3 Biologic Instrument) a été effectuée dans le but de déterminer la concentration des produits qui ont potentiellement été formés (N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>2</sub>OH). Enfin, il est important de noter que des expériences UV/visible ont été effectuées afin de vérifier si l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) pouvait s'évaporer de la solution et il a été démontré que cela n'était pas le cas dans nos conditions expérimentales.

# V Électrolyses prolongées de NH<sub>3</sub> : utilisation d'un montage symétrique avec deux catalyseurs de Pt

Une dernière série d'électrolyses a été réalisée dans une cellule à un seul compartiment avec un montage à 3 électrodes. Une électrode Hg/HgO est utilisée comme électrode de référence. L'originalité de cette expérience ne réside pas tant dans le montage expérimental qui reste un montage classique, mais dans l'utilisation alternée des deux électrodes (travail et contre) qui le compose (voir plus loin). En effet dans le paragraphe précédent, les électrodes de platine sont réactivées en imposant un potentiel réducteur pendant quelques secondes. Même s'il est vrai que le temps pendant lequel les électrodes sont réactivées représente moins de 2 % de la durée totale de l'électrolyse, cela a pour effet d'induire une perte d'efficacité faradique du processus. Pour remédier à ce problème, un montage symétrique a été imaginé et étudié.

Dans cette expérience, les deux électrodes de Pt sont préparées de la même manière par électrodéposition sur un substrat de carbone graphite. Les dépôts sont effectués par chronoampérométrie pulsée pendant 10 min. Le potentiel de dépôt est -0,2 V vs. Ag/AgCl et le potentiel de repos est fixé au potentiel de circuit ouvert de l'électrode ( $\approx 0,5$  V vs. Ag/AgCl). Durant l'électrolyse, chacune des électrodes de platine est utilisée alternativement comme anode et comme cathode. Lors de l'électrolyse de NH<sub>3</sub>, le potentiel de l'anode est fixé à -0,2 V. Afin de compenser le courant à l'anode, le potentiel de la cathode s'ajuste à environ -1,2 V. Le potentiel de la cathode est alors suffisamment négatif pour désorber toutes les espèces azotées qui pourraient bloquer la surface de platine dû à une étape d'oxydation de  $NH_3$  qui aurait eu lieu précédemment. Après 30 secondes, l'anode devient cathode et son potentiel est fixé à -1,2 V et par conséquent la cathode (vierge de tout empoisonnement) devient anode et son potentiel est -0,2 V. Cette opération est ensuite répétée toutes les 30 secondes tout au long de l'électrolyse (6 h).

Les électrolyses ont été effectuées en milieu 0,2 M NaOH en présence d'ammoniaque (0,1 M NH<sub>3</sub>) dans une cellule à un compartiment. La solution est saturée en azote pendant au moins 30 minutes avant le début de chaque électrolyse et un flux d'azote est maintenu au dessus de la solution tout au long de l'expérience. Dans le but d'estimer l'efficacité de notre procédé (inversion de polarité toute les 30 secondes), plusieurs électrolyses témoins ont été réalisées par simple chronoampérométrie à -0,2 V pendant 6 heures (aucune réactivation). Les électrolyses ont été réalisées avec un potentiostat/galvanostat VMP3 (BioLogic, Science Instruments).

Les bilans de matières obtenus pour de nombreuses électrolyses prolongées ayant démontrées que  $N_2$  est le seul produit formé à -0,2 V, il a été décidé d'analyser dans cette expérience uniquement la quantité de NH<sub>3</sub> restante en solution par spectroscopie UV/visible (en raison de la facilité de mise en œuvre, à la fois des électrolyses et des analyses) et d'en déduire le nombre de moles d'azote formées.

# VI Analyse des réactifs et des produits de réaction lors de l'électrolyse de NH<sub>3</sub>

VI.1 Dosage des nitrites  $(NO_2^-)$  et nitrates  $(NO_3^-)$  par chromatographie ionique

## VI.1.1 Généralités

La chromatographie ionique est une méthode d'analyse relativement récente qui est apparue dans les années 1970 (soit presque 20 ans après la chromatographie en phase gazeuse par exemple) [37-40]. Cette technique permet l'analyse quantitative des ions

présents dans une solution donnée grâce au principe de séparation des espèces présentes dans le milieu.

Un faible volume (25-50 µl dans nos analyses) d'une solution à analyser et l'éluant (phase mobile) sont injectés dans une colonne de séparation constituée de la phase stationnaire qui est une résine échangeuse d'ions. Elle contient des groupes fonctionnels qui permettent de retenir les espèces à analyser. En général, les groupements chargés négativement utilisés pour les colonnes cationiques sont des sulfonates SO3<sup>-</sup> et les groupements utilisés pour les colonnes anioniques sont des ammoniums quaternaires NR3<sup>+</sup>. Ces groupements sont appréciés car leur capacité d'échange est constante et indépendante du pH de l'analyte. En fonction de l'affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire, les différents ions ont des temps de rétention différents et vont pouvoir être détectés séparément. À la sortie de la colonne de séparation, les espèces ioniques présentes en solution doivent encore être traitées afin d'être correctement analysées. La plupart des systèmes de chromatographie ionique utilisent un système de détection par conductimétrie et l'effet des éluants qui ont leur propre conductivité qui n'est pas négligeable doit être supprimé. C'est pourquoi les solutions passent dans un système appelé suppresseur chimique (différent en fonction du type de colonne utilisé) afin de ne conserver que les contributions des ions à détecter. Pour les colonnes anioniques que nous utilisons, les ions CO3<sup>2-</sup> et HCO3<sup>-</sup> qui sont présents réagissent avec des ions H<sup>+</sup> provenant d'une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour former de l'acide carbonique dont la conductivité devient négligeable par rapport à celle des acides nitrique, chlorhydrique ou sulfurique par exemple.

En théorie presque tous les ions peuvent être détectés par cette technique, mais en pratique cela signifie l'utilisation de configurations très différentes de l'appareil (colonnes, suppresseur et éluant). De plus, les concentrations des espèces analysées doivent être faibles pour éviter de saturer la colonne et donc les solutions à analyser doivent être fortement diluées. Cela peut poser des problèmes si un ion à détecter est en concentration moindre parmi un ensemble d'espèce à analyser. En effet, la dilution pourrait avoir pour effet néfaste de masquer une espèce minoritaire dans une solution qui contient d'autres ions dont la concentration est beaucoup plus forte. En fait, cette technique est surtout appréciée dans le domaine de l'analyse des eaux avec la détection d'anions comme les nitrates, les nitrites, les sulfates ou encore les ions chlorures.

VI.1.2 Conditions expérimentales

Les nitrites (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) et les nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) qui sont formés lors de l'oxydation de l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) ont été analysés par chromatographie ionique (Dionex-ICS 1500). La configuration requise pour nos analyses impose l'utilisation d'une colonne anionique (AS14A Anion Exchange column) et d'un suppresseur chimique (ASR-ultra 4 mm). L'éluant utilisé pour ce type d'analyse est le suivant : 8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1 mM NaHCO<sub>3</sub>, et son débit est de 1 ml min<sup>-1</sup>. Dans nos expériences, le potentiel imposé lors des électrolyses est contrôlé afin de privilégier au maximum la formation de N<sub>2</sub> et non de nitrites ou de nitrates. C'est pourquoi les concentrations de ces deux derniers éléments ont toujours été très faibles, permettant ainsi de s'affranchir de l'étape de dilution des solutions à analyser présentée dans le paragraphe précédent.

VI.2 Dosage de l'azote ( $N_2$ ) et des oxydes d'azote (NO et  $N_2O$ ) par chromatographie en phase gazeuse

#### VI.2.1 Généralités

Il s'agit d'une méthode de chromatographie dont le principe repose sur la séparation de composés qui peuvent être vaporisés par chauffage sans pour autant se décomposer [41, 42]. À l'instar de la chromatographie ionique, la séparation se fait sur une colonne qui contient la phase stationnaire. En chromatographie en phase gazeuse, la séparation des espèces à analyser se fait soit par adsorption soit par partage. La chromatographie gaz-solide (GCS), qui est aussi appelée chromatographie d'adsorption, est la moins utilisée à cause de l'imprécision causée par une non linéarité du processus d'adsorption. En général, la chromatographie gaz-liquide (CGL) lui est préférée. Cette technique repose sur le principe de partage des solutés entre une phase mobile (gaz

vecteur, en général de l'hélium) et une phase stationnaire liquide fixée à la surface d'un substrat poreux.

L'appareillage peut être décomposé en 4 blocs principaux que sont l'injecteur, la colonne contenue dans un four, le détecteur et enfin la console d'acquisition (intégrateur ou ordinateur). L'injecteur permet comme son nom l'indique d'introduire l'échantillon à observer, mais aussi de l'évaporer. Les produits à analyser doivent être vaporisés mais pas condensés. Afin de respecter cette dernière exigence, la température de l'injecteur doit être choisie avec précaution. Un fois les solutés en phase vapeur, ils sont entraînés vers la colonne par le gaz vecteur (He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>). La colonne est fixée dans un four dont la température est contrôlée avec une très grande précision. Elle peut être stable (travail en conditions isothermes) ou variables avec un gradient de température par paliers successifs. Il existe deux types de colonnes. D'une part, les colonnes remplies avec un substrat poreux et inactif sous forme sphérique sur laquelle est fixée la phase stationnaire afin de maximiser la surface de contact avec la phase mobile. D'autre part, les colonnes capillaires qui sont en fait des tubes ouverts à l'intérieur desquels la phase stationnaire est déposée. Il existe différentes phases stationnaires en fonction des produits à analyser. Une phase apolaire sépare les produits en fonction de leur polarité. Une phase fluorée retiendra par exemple mieux les cétones tandis qu'une phase phénylée sera choisie pour l'analyse de composés aromatiques. À la sortie de la colonne, les produits à analyser sont détectés. Il existe là aussi de nombreux type de détecteurs, dont les principes de fonctionnement seront différents. Les deux détecteurs dont nous disposons dans notre laboratoire sont les détecteurs à ionisation de flamme (FID) et à conductibilité thermique (TCD). Le premier est utilisé principalement pour les composés organiques. Les gaz qui arrivent au détecteur sont ionisés et collectés par deux électrodes. Après une amplification du signal, un voltmètre permet de mesurer une tension. L'air du pic est fonction de la quantité de gaz détectée. Le deuxième type de détecteur est le détecteur à conductivité thermique (TCD) qui est basé sur le principe d'un pont de Wheatstone. Il est composé de deux filaments chauffés dont un est balayé par le gaz vecteur seul et l'autre par le gaz issu de la colonne de l'appareil. La nature des gaz en sortie de colonne modifie la température du deuxième filament ce qui a pour conséquence d'entraîner une variation de tension (due à une variation de conductivité) et donc de résistance qui est directement reliée à la nature et à la concentration du gaz détecté. Les chromatogrammes sont ensuite analysés grâce à un logiciel spécialement conçu à cet effet et l'aire des pics permet de déterminer la quantité des produits présents dans l'échantillon analysé.

## VI.2.2 Conditions expérimentales

Grâce à la cellule d'électrolyse spécialement conçue, il est possible d'effectuer des prélèvements de gaz au cours de l'électrolyse et ainsi de suivre l'évolution de la concentration des espèces qui sont susceptibles d'être formées. Ces prélèvements sont analysés par chromatographie en phase gazeuse et les quantités d'azote ( $N_2$ ), de peroxyde d'azote ( $N_2$ O), et de dioxyde d'azote ( $NO_2$ ) sont déterminées. La quantification de ces espèces est réalisée à partir de la loi des gaz parfaits :

$$n = \frac{PV}{RT}$$
(IV.14)

avec *n* le nombre de moles du gaz analysé (mol), *P* la pression de la cellule (Pa), *V* le volume du gaz analysé (m<sup>3</sup>), *R* la constante des gaz parfait (8,31 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) et *T* la température de la cellule (K).

La difficulté réside dans la détermination du volume de gaz formé. Des courbes d'étalonnage pour chacun des gaz ont été réalisées sur l'appareil utilisé à partir de standard et de mélange de gaz connus. Ces calibrations permettent de déterminer avec une très bonne précision le pourcentage du gaz détecté en fonction de l'aire du pic du chromatogramme. Connaissant le volume total de gaz dans la cellule, il est alors aisé de déterminer le volume du gaz étudié et donc de calculer le nombre de moles formées lors de l'électrolyse de l'ammoniaque.

L'appareil sur lequel les mesures ont été effectuées est un chromatographe Varian 3000 (Varian<sup>®</sup>). La colonne est constituée d'un tamis moléculaire dont la structure cristalline possède des pores de 0,5 nm. La méthode développée dans notre laboratoire

d'analyse, permettant d'obtenir des temps de rétention qui ne soient pas trop rapprochés les uns des autres, utilise la montée en température suivante [34] :

- Température initiale de la colonne : 30°C
- Temps de latence à 30°C : 5 min
- Température finale de la colonne : 220°C
- Rampe de température : 30°C min<sup>-1</sup>
- Temps de latence à 220°C : 5 min

Le détecteur utilisé à la sortie de la colonne est un détecteur à conductivité thermique (TCD). Les réglages du détecteur sont les suivants :

- Température du détecteur : 150°C
- Température du filament : 170°C
- Polarité du détecteur : positive
- Polarité du détecteur après 45 secondes : négatif

Les temps de rétention pour les différents gaz susceptibles d'être détectés avec un débit d'hélium (gaz vecteur) de 20 ml min<sup>-1</sup> sont les suivants :

Tableau IV.4 : Temps de rétention de différents gaz dans nos conditions expérimentales.

Gaz	Temps de rétention (min)
Ar	1
O <sub>2</sub>	1,2
N <sub>2</sub>	3,1
NO <sub>2</sub>	4,2
N <sub>2</sub> O	12,8

En réalité, les expériences menées dans ce travail ont démontrées que seul l'azote était détecté comme produit de réaction sous forme gazeuse des électrolyses de NH<sub>3</sub>. Les

expériences ont également confirmées que l'étanchéité de la cellule était très bonne puisque les quantités d'oxygène détectées étaient systématiquement infimes (voire nulles). Au début de chaque électrolyse, les analyses effectuées ont révélées des quantités d'argon supérieures à 99 % dans tous les cas.

VI.3 Dosage de l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) et de l'hydroxylamine (NH<sub>2</sub>OH) par spectroscopie UV-visible

## VI.3.1 Généralités

Par définition, la spectroscopie est l'étude des interactions entre un rayonnement électromagnétique et la matière [42]. La spectroscopie UV-visible utilise un faisceau incident dont la longueur d'onde peut varier de 185 à 800 nm environ. Le domaine ultraviolet (UV) est compris entre 185 et 380 nm et le domaine du visible est défini entre 380 et 800 nm. Lorsqu'un faisceau de longueur d'onde  $\lambda$  interagit avec une molécule présente dans le milieu, les électrons de valence sont excités. Cette excitation se traduit par une transition électronique d'un état fondamental à un état excité :

$$\Delta E = hv = \frac{hc}{\lambda} \tag{IV.15}$$

avec *E* l'énergie (J), *h* la constante de Planck (=6,63 x  $10^{-34}$  J s), *v* la fréquence du rayonnement incident (s<sup>-1</sup>), *c* la vitesse de la lumière (m s<sup>-1</sup>) et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement (m).

Le retour de la molécule à son état fondamental s'effectue généralement avec une perte d'énergie sous forme de chaleur mais peut aussi se manifester par l'émission d'une nouvelle radiation ce qui donne lieu à d'autres techniques d'analyse comme la fluorescence et la phosphorescence. Le nombre important de transitions associées à chaque molécule se traduit par l'obtention d'un spectre sous la forme d'une bande large sans caractéristiques propres (et non un raie singulière comme le prédirait la théorie si à une molécule était associée une seule transition électronique). Ces nombreuses transitions qui sont synonymes de nombreux niveaux d'énergie pour une molécule donnée sont issues des états vibrationnels et rotationnels des molécules. La conséquence directe de ceci est que cette technique ne renseigne que peu d'un point de vue qualitatif en comparaison, par exemple, à la spectroscopie infrarouge (IR) ou à la résonance magnétique nucléaire (RMN).

L'analyse quantitative est cependant très utilisée car l'absorption du rayon incident par une molécule donnée est directement reliée à sa concentration. Pour une longueur d'onde  $\lambda$  (nm) définie, l'absorbance A (u.a.) est calculée avec la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} lC = -log(T) \tag{IV.16}$$

avec  $\varepsilon_{\lambda}$  le coefficient d'absorption molaire (l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), *l* la longueur du trajet optique (cm) à travers l'échantillon, *C* la concentration de la substance étudiée (mol l<sup>-1</sup>), et *T* la transmittance définie par la loi de Lambert comme le rapport entre l'intensité du faisceau incident (*I*) à la sortie de la cuve et celle ( $I_{\theta}$ ) du même faisceau avant la cuve.

#### VI.3.2 Conditions expérimentales

L'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) est analysée par colorimétrie selon la méthode de Nessler [43]. Le réactif de Nessler (HgI<sub>2</sub>, 2KI) est une solution alcaline très légèrement jaunâtre en milieu NaOH. En présence d'ammoniaque NH<sub>3</sub>, le réactif réagit pour donner un produit de couleur jaune/orangé ou à plus forte concentration un précipité brun. La réaction entre de réactif de Nessler et l'ammoniaque est représentée par l'équation (non balancée) suivante :

$$2 (HgI_4) + NH_3 + 3 OH^- \rightarrow (NH_2Hg_2O) I + 7 I^- + 2 H_2O$$
(IV.17)

ou sous sa forme balancée :

$$2 (HgI_2.2KI) + NH_4OH + 3 NaOH \rightarrow OHg_2NH_2I + 3 H_2O + 4 KI + 3 NaI$$
(IV.18)

La quantification de l'ammoniaque en solution est effectué en mode « lecture » pour une longueur d'onde fixée (par opposition avec le mode balayage en longueur d'onde). Le complexe jaune d'iodure de mercuriammonium présente un maximum d'absorption à 410 nm et c'est donc à cette longueur d'onde que les mesures sont effectuées. Afin de quantifier les concentrations d'ammoniaque en solution grâce à la loi de Beer-Lambert, il faut que les concentrations analysées se trouvent dans la partie linéaire de cette loi. Des droites de calibrations ont été tracées et il a été démontré que la loi de Beer-Lambert est respectée entre 0,4 et 10 ppm (2,4 x  $10^{-5}$  et 5,9 x  $10^{-4}$  M). La concentration de départ des solutions est de 0,1 M en ammoniaque. Les prélèvements doivent donc être dilués 200 fois avant chaque analyse de la concentration restante en ammoniaque.

L'hydroxylamine (NH<sub>2</sub>OH) peut être dosée par colorimétrie si sa concentration est comprise entre 0 et 1650 ppm (0,05 M) [34, 44]. Le principe consiste à faire réagir l'hydroxylamine présente en solution et dont on veut doser la concentration avec la 8hydroxyquinoline pour donner la 5-amino-8-hydroxyquinoline. Ce composé réagit avec une molécule de 8-hydroquinoline en présence d'oxygène qu'on retrouve dans l'air ambiant pour former l'indoxine qui est un composé dont la couleur verte très intense permet l'analyse par colorimétrie. L'absorbance de ce composé se mesure à 706 nm.

Le protocole expérimental à suivre se résume comme suit : 1 ml de la solution à analyser est prélevé et mélangé avec 1 ml d'une solution tampon de phosphate de sodium (pH 6,8). 2,8 ml d'eau Nanopure et 1 ml de 8-quinolinol sont ensuite rajoutés. Il faut alors mélanger la solution très doucement. Enfin, 1 ml d'une solution de carbonate de sodium 1 M est ajouté et la mixture est agitée vigoureusement. Une étape de chauffage est nécessaire afin de développer la couleur verte de la solution. Pour cela la solution préparée est placée pendant environ 1 minute dans un bain-marie d'eau bouillante. Une fois la solution refroidie (environ 15 minutes), l'absorbance peut être mesurée.

# VII Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

VII.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (ang : EDX)

VII.1.1 Généralités

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images à haute résolution de la surface d'un échantillon conducteur (ou rendu conducteur par dépôt d'or par exemple) avec un grossissement pouvant aller jusqu'à 1 million de fois, permettant d'observer des détails de l'ordre du nanomètre. En pratique, ces grossissements sont très difficiles à atteindre à cause de la qualité des appareils mais aussi de l'échantillon en soi. Les résolutions spatiales sont généralement de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Un faisceau d'électron balaie une surface qui en réponse émet des particules. Ces particules sont détectées et permettent la reconstruction 3D de la surface observée. Le principe de la microscopie électronique à balayage est basé sur les interactions électronsmatière (Fig. IV.7). Une cathode génère un flux d'électrons qui sont ensuite accélérés par une tension de plusieurs kilovolts (1-40 kV) dans un canon à électrons. Ces électrons rentrent en collision avec la matière. La profondeur de pénétration de ces électrons est définie par la poire d'interaction qui est directement fonction de la nature de l'échantillon et de la tension d'accélération des électrons [45].



Figure IV.7 Principe des interactions électrons-matière [45].

Les microscopes électroniques possèdent deux détecteurs capables d'analyser les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés qui servent à construire l'image de la surface. Les électrons secondaires issus d'interactions inélastiques renseignent sur la topographie de la surface sondée (contraste en fonction du relief de l'échantillon) et les électrons rétrodiffusés qui proviennent eux d'interactions élastiques (en très grande partie), renseignent sur la composition chimique de l'échantillon. Le contraste des images obtenues avec ce dernier détecteur est fonction du numéro atomique des atomes présents.

Certains appareils possèdent en plus un troisième détecteur qui analyse les rayons X émis et qui est utilisé pour l'analyse EDX (L'abréviation anglaise EDX pour « energy dispersive X-ray spectrometry » est utilisée). Les émissions non détectées se dissipent en chaleur.



Figure IV.8 Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage et photo de l'appareil.

Un microscope électronique à balayage nécessite une enceinte hermétique et un vide très poussé. Le faisceau d'électrons est généré par une source qui est appelée canon à électrons. Elle doit permettre au faisceau qui frappe la surface d'être fin, stable et intense. Pour cela trois types de sources sont principalement utilisées. Les sources qui utilisent les effets thermoïoniques (tungstène ou LaB<sub>6</sub>) et celles utilisant les effets de champ. Dans le premier cas, les cathodes sont chauffées à très haute température (2700°C pour le tungstène et environ 1500°C pour LaB<sub>6</sub>) ce qui permet aux électrons d'être suffisamment énergétiques pour franchir la barrière de potentiel qui les lient au solide. Ces électrons se retrouvent alors dans le vide et peuvent être accélérés par l'effet d'un champ électrique. Dans le second cas, la cathode est un métal dont la pointe est extrêmement fine sur laquelle une tension de plusieurs milliers de volts est appliquée. Les électrons sont alors arrachés de la source par effet tunnel. Le faisceau d'électron passe ensuite dans la colonne électronique qui est constitué de lentilles électromagnétiques (condensateurs) afin de le focaliser en une tache la plus ponctuelle possible. Cette colonne contient également les bobines de déflection qui sont utilisées pour balayer le faisceau d'électrons. On retrouve ensuite les trois détecteurs (si l'appareil permet de faire de l'EDX) à électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et à photon X. L'image est obtenue séquentiellement c'est-à-dire point par point en balayant la surface avec le faisceau d'électrons primaires. Bien que cette méthode soit considérée comme non destructive, il faut toutefois noter que les échantillons analysés en microscopie électronique à balayage ne sont pas toujours réutilisable en électrochimie. De plus, on observe des phénomènes de marquage de la surface à cause de la très forte intensité du faisceau émis qui se traduit par l'apparition de taches sombres (phénomène de brûlure de la surface). Cette technique ne permet pas d'observer des échantillons organiques qui seraient détruits par le faisceau lors de l'analyse.

Le microscope électronique est bien souvent couplé à un détecteur EDX. L'EDX ou analyse dispersive en énergie permet, grâce aux photons X émis et collectés par un détecteur spécial, de déterminer la nature chimique des éléments présents. Elle permet même de réaliser une étude quantitative relative afin de déterminer par exemple la proportion de deux éléments d'alliage. Les photons émis peuvent être comptés selon leur énergie qui est propre à chacune des transitions électroniques des différents éléments. La technique est très rapide et donc très appréciée (quelques secondes à une minute). En effet, le signal est détecté sur des plages d'énergie appelées des canaux (environ 10-20 eV) et ils sont tous analysés en même temps. Cependant l'EDX possède des limitations assez contraignantes et son utilisation est rendue impossible dans beaucoup d'études. Tout d'abord les éléments chimiques ayant un numéro atomique Z < 6 ne sont pas détectés (H, He, Li, Be, B). De plus les raies observées sont relativement larges ce qui a pour conséquences que certaines d'entre elles peuvent se superposer (chevauchement des pics ou en anglais overlapping). L'interprétation des spectres devient alors très compliquée. Par exemple, les raies  $K\alpha_1$  de l'azote et de l'oxygène se superposent. Des études ont déjà démontrées qu'il était possible de quantifier les compositions d'électrodes Cu-Pd par exemple. Cepandant, cela n'est pas toujours le cas et malheureusement les éléments étudiés dans ce travail qui sont principalement le platine, l'iridium et l'or ne peuvent pas être analysés avec l'EDX à cause de ces superpositions de raies. Pour caractériser ces alliages il faut recourir à des techniques plus précises mais aussi plus lourdes comme la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ou la diffraction des rayons X (DRX).
#### VII.1.2 Conditions expérimentales

Les morphologies des électrodes préparées ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces analyses ont été réalisées pour toutes les études de ce travail. Les électrodes de platine préparées pour l'étude sur l'électrooxydation de NH<sub>3</sub> sur Pt électrodéposé sur carbone (Article 1), ont été observées sur un appareil Hitachi® S-4300SE/N. Les électrodes métalliques sont observées avec les détecteurs d'électrons secondaires (contraste topographique) et d'électrons rétrodiffusés (contraste chimique en fonction du numéro atomique Z des éléments observés). La tension d'accélération est de 15 kV. Avec des électrodes de platine très conductrices, il est théoriquement possible de grossir l'image jusqu'à 500 000 fois et même davantage. En pratique, la porosité du substrat engendre des effets de charge et les grossissements maximums, pour lesquels les images collectées sont nettes, avoisinent les 100 000 fois. À ce grossissement, des détails de l'ordre de la dizaine de nanomètres peuvent être observés. Les expériences EDX dont la profondeur d'analyse est de l'ordre du micron ont permis de révéler que les films déposés sont très épais, puisque les résultats de la quantification montrent 100 % de platine dans tous les cas. Le substrat de carbone n'est pas détecté signifiant que l'épaisseur des dépôts est de plusieurs microns.

Pour toutes les autres études, les morphologies des électrodes préparées par électrodéposition ont été observées sur un microscope électronique à balayage à effet de champ FE-SEM JEOL JSM – 7600 TFE avec une tension d'accélération de 5 kV. Les électrodes, sont observées avec les détecteurs d'électrons secondaires (contraste topographique) et d'électrons rétrodiffusés (contraste chimique en fonction du numéro atomique Z des éléments observés). Les grossissements utilisés varient de 500 à 100 000 fois. Pour l'électrodéposition d'iridium sur carbone, les quantités d'iridium étant très faibles, les particules ont été détectées au moyen du détecteur d'électrons rétrodiffusés (anglais : LABE) grâce à la grande différence entre les numéros atomiques du carbone (Z=6) et de l'iridium (Z=77).

### VII.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

#### VII.2.1 Généralités

En spectroscopie de photoélectrons-X, ou en anglais X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), la surface d'un échantillon est bombardée par un faisceau de rayons X et le spectre d'énergie des électrons éjectés est enregistré [46-49]. Ces électrons sont appelés photoélectrons (les électrons issus de transitions Auger peuvent également être détectés). Les atomes qui constituent la surface de l'échantillon dont l'énergie à son état initial est  $E_i$ ,et qui sont sur le point d'être perturbés par le bombardement de rayons X (photons d'énergie hv), possèdent alors une énergie  $E_i$  + hv. Lorsque le photon est absorbé par l'atome, un photoélectron d'énergie cinétique EC est émis. L'énergie totale du système est maintenant  $E_f$  + EC, où  $E_f$  est l'énergie de l'atome (ionisé par la perte d'un électron) dans son état final. Un photoélectron ne sera éjecté que si l'énergie du faisceau incident est suffisante pour casser le lien entre l'électron et son noyau. Ce lien est appelé énergie de liaison EL (anglais Binding Energy BE). Parce que l'énergie totale du système est conservée :

$$\hbar v + E_i = EC + E_f \tag{IV.19}$$

L'énergie de liaison *EL* est définie comme la différence entre l'énergie photonique qui est connue et l'énergie électronique qui est mesurée. Autrement dit, l'énergie de liaison est la différence entre l'énergie totale de l'atome à son état initial et celle de l'ion (atome ionisé) à son état final.

$$EL = E_f - E_i \tag{IV.20}$$

et donc :

$$hv = EC + EL \tag{IV.21}$$

Lors de l'analyse XPS il faut également tenir compte de la fonction de travail spécifique du spectromètre ( $\phi$ ) qui est une constante liée à sa technologie et sa géométrie.

Il convient donc d'écrire la relation suivante :

$$hv = EC + EL + \phi \tag{IV.22}$$

L'énergie de liaison *EL*, est directement reliée à la structure électronique de l'atome, c'est-à-dire à la nature de l'élément étudié elle-même. Lorsqu'un atome est en combinaison avec d'autres atomes (dans un solide réel), ces derniers ont une influence sur l'énergie de liaison de l'atome sondé. Si l'environnement de l'atome étudié change, des différences dans les énergies de liaison vont être observées. Les pics enregistrés en XPS se décalent par rapport à la valeur d'énergie de liaison théorique de l'orbitale (s, p, d...) de l'atome : c'est le déplacement chimique. La Figure IV.9 représente le déplacement chimique de quelques composés azotés. L'énergie de liaison expérimentalement déterminée est tracée en fonction du modèle thermodynamique correspondant. Cette figure a été reproduite en utilisant les travaux du groupe du professeur William L. Jolly publiés en 1971 [50].



<u>Figure IV.9</u> Énergies de liaison pour plusieurs composés azotés observés en XPS illustrant le phénomène de déplacement chimique lié à l'environnement de l'atome sondé.

Les énergies de liaison des différents pics permettent de déterminer qualitativement la structure chimique de la surface de l'échantillon analysé car l'énergie de liaison de chacune des contributions observées dans les spectres de cœur (haute résolution) XPS sont fonction de l'environnement chimique et moléculaire de l'atome sondé.

L'intensité des pics enregistrés (u.a.) qui correspond à l'intensité des photoélectrons éjectés d'une orbitale atomique donnée est donnée, par la relation suivante :

$$I = Jc\sigma F\lambda \tag{IV.23}$$

avec *J* l'intensité des rayons X, *c* la concentration des atomes sondés,  $\sigma$  la section efficace de photo-ionisation, *F* la fonction de transmission du spectromètre et  $\lambda$  le libre parcours moyen des photoélectrons émis après ionisation de l'atome étudié.

L'équation (IV.23) montre qu'il est théoriquement possible de déterminer des concentrations absolues pour les éléments qui constituent l'échantillon observé (analyse quantitative). En réalité certains paramètres sont très difficilement accessibles. En effet, il est parfois difficile d'isoler les photoélectrons intrinsèques des électrons rétrodiffusés ce qui peut compromettre le bruit de fond. De plus, les valeurs de  $\sigma$  et  $\lambda$  ne peuvent pas être connues avec une grande précision et ces deux paramètres possèdent une très grande incertitude. Il est donc coutume de procéder par analyse quantitative relative en utilisant les rapports stœchiométriques des éléments qui constituent l'échantillon. Pour cette raison l'XPS est souvent considérée comme une technique d'analyse semi-quantitative.

L'analyse quantitative relative consiste à calculer les rapports  $I/\sigma F\lambda$  afin d'obtenir des rapports de concentration atomiques. Dans cette équation, les paramètres  $\sigma$ , F et  $\lambda$ sont souvent regroupés en un terme *s* appelé le facteur de sensibilité qui est fonction de l'atome sondé. L'équation permettant de déterminer la concentration atomique relative %C<sub>a</sub> d'un élément de l'échantillon étudié est la suivante :

$$\%C_a = \frac{\frac{l_a}{s_a}}{\sum_{i \in i_s}^{l_i}}$$
(IV.24)

Dans l'équation s représente le facteur de sensibilité associé à l'atome et dépend de la section efficace d'ionisation, d'un paramètre d'asymétrie, du libre parcours moyens des électrons et de la fonction de transmission du spectromètre. Cette méthode d'analyse ne permet cependant pas de détecter ni l'hydrogène ni l'hélium puisque la taille des orbitales atomiques (1s<sup>1</sup> et 1s<sup>2</sup>) est tellement petite que la probabilité d'éjecter un électron est proche de 0. Cela peut être un inconvénient pour l'analyse des polymères par exemple.

La valeur du libre parcours moyen  $\lambda$  de photoélectrons issus de l'excitation de l'échantillon par un faisceau d'énergie E=hu dépend bien sûr de la valeur de cette énergie, mais aussi de paramètres propres à la structure de l'échantillon étudié comme sa composition chimique (nature des éléments en présence), sa structure cristalline ou

encore sa densité. On peut donc facilement comprendre que le libre parcours moyen d'un photoélectron émis peut varier de manière importante pour un même élément du tableau périodique comme le montre la Figure IV.10 [49].



Figure IV.10 Libre parcours moyen des électrons.

Le libre parcours moyen des photoélectrons émis conditionne bien sûr la profondeur d'analyse de l'XPS. Sur la Figure IV.10, on peut constater que le libre parcours moyen ne dépasse pas quelques nanomètres et que par conséquent les électrons détectés et analysés proviennent quasiment exclusivement des atomes de surface. L'XPS est donc une technique d'analyse physico-chimique de surface (contrairement à la diffraction des rayons X présentée au paragraphe suivant par exemple).

Le traitement des données expérimentales s'effectue par analyse du spectre XPS collecté par un ordinateur. L'intensité des électrons détectés (c'est-à-dire le nombre d'électrons) est tracée en fonction de leur énergie cinétique (EC). En générale, en utilisant l'équation (IV.22) qui relie EC et EL, les spectres décrivent la variation de l'intensité des photoélectrons émis en fonction de l'énergie de liaison comme le montre l'exemple de la Figure IV.11.



Figure IV.11 Exemple de spectres de survol obtenus en XPS [49].

Les spectres de survol balaient une large gamme spectrale d'énergies de liaison ce qui permet de sonder tous les atomes présents dans l'échantillon. L'analyse quantitative relative est réalisée à partir de ces spectres. Les spectres haute résolution (spectre de cœur) sont enregistrés sur une gamme d'énergies de liaison bien définie. En général, une orbitale spécifique d'un élément est ciblée (C 1s, N 1s, Cl 2p, Pt 4f, Ir 4f ou Au 4f par exemple). L'intensité des photoélectrons émis forme une enveloppe spectrale qui peut être divisée en plusieurs contributions. Le déplacement chimique de chacune de ces contributions permet de statuer sur la structure chimique de surface. En pratique, les différents pics analysés peuvent être plus ou moins bien définis avec des largeurs à mihauteurs variables ce qui a souvent pour conséquent un chevauchement des contributions. En réalité une molécule possède souvent une plage d'énergie de liaison dans laquelle il est probable de la trouver et non une énergie ponctuelle à laquelle son signal va apparaitre. Ces plages peuvent trop importantes pour dresser des diagnostics précis). Par exemple dans ce travail, il a été impossible de distinguer avec exactitude les contributions de  $Ir^0$ ,  $IrO_2$  et  $IrCl_3$  (article 2, Figs. 5 et 8 [13]). Il est également important de souligner que le traitement des spectres de cœur s'effectue avec un logiciel informatique qui utilise des algorithmes mathématiques afin de déconvoluer les spectres obtenus. Il est nécessaire pour l'utilisateur de respecter certaines règles lors de ces analyses, sans quoi les résultats seront faussés. Pour le platine (ou l'iridium) par exemple, les pics 4f analysés sont divisés en Pt  $4f_{5/2}$  et Pt  $4f_{7/2}$ . La différence d'énergie entre ces deux pics ( $\Delta EL$ ), les rapports entre les aires et ceux entre les largeurs à mi-hauteur ne peuvent pas être pris au hasard. Cela signifie que même si des fonctions mathématiques permettent de modéliser n'importe quelle enveloppe spectrale, il faut néanmoins conserver à l'esprit qu'il s'agit d'une analyse réelle d'un échantillon et que les ajustements de courbes effectués doivent avoir un sens physique.

Enfin, en XPS, il est nécessaire de travailler dans un environnement le plus propre possible. En effet il faut empêcher au maximum les contacts avec le milieu extérieur afin d'éviter toutes sortes de contamination par le manipulateur d'une part, mais aussi par d'autre solide (transport et stockage) et par l'atmosphère (hydrocarbure, poussière et produits chimique volatils) d'autre part.

### VII.2.2 Conditions expérimentales

L'électrodéposition d'iridium (article 2 [13]) et des catalyseurs bimétalliques Pt-Ir (article 3) et Pt-Au (Rapport 1) ont été étudiés par XPS. Cette technique semi-quantitative d'analyse physico-chimique de la surface a été choisie tout naturellement puisque elle est la seule pour laquelle les pics caractéristiques du platine et de l'iridium et du carbone sont suffisamment séparés pour pouvoir être isolés. Cela a permis de :

- Mettre en évidence l'électrodéposition de faible quantité d'iridium sur des substrats de carbone et de platine.
- Déterminer les compositions atomiques des électrodes Pt-Ir et Pt-Au

Les spectres XPS pour l'étude de la composition des électrodes Pt-Ir (Article 3) et Pt-Au (Rapport 1) ont été collectés par M. Dimitre Karpuzov sur un appareil AXIS ULTRA spectrometer (Kratos Analytical) à « Alberta Centre for Surface Engineering and Science (ACSES) » de l'Université d'Alberta. La pression de la chambre d'analyse a été maintenue à une valeur inférieure à 2 x  $10^{-8}$  Pa. Une source monochromatique Al K $\alpha$  (hv = 1486,6 eV) a été utilisée à une puissance de 210 watts. La dimension de la zone analysée était 700 x 400 µm. Les spectres de survol ont été collectés pour des énergies de liaisons comprises entre 0 et 1100 eV.

Les spectres XPS pour l'étude de l'électrodéposition d'Ir sur carbone et Pt (Article 2 [13]) ont été obtenus par Dr. Pascale Chevalier à l'Université Laval de Québec. Les analyses ont été réalisées avec un spectrophotomètre XPS PHI 5600-ci (Physical Electronics). L'anode utilisée étaient une source monochromatique Al K $\alpha$  (hv = (1486,6 eV) à une puissance de 300W pour les spectres de survol et une source Mg K $_{\alpha}$  (hv = 1253.6 eV) à 300 W pour les spectres en haute résolution (spectres de cœur). Les analyses ont été effectuées à un angle de 45° par rapport à la surface. La surface analysée était de 0,8 mm<sup>2</sup>. Les spectres en survol ont été effectués entre 0 et 1400 eV et les spectres en haute résolution (HR) ont été effectués sur les niveaux C, O, Pt et Ir.

Dans tous les cas les spectres sont analysés avec le logiciel de traitement Casa XPS. Une correction de la valeur de l'énergie de liaison de chaque pic est effectuée en utilisant comme référence le pic du carbone à 284,5 eV. Les compositions atomiques des électrodes sont calculées à partir des spectres de survol en utilisant les spectres des niveaux 4f du platine et de l'iridium.

### VII.3 Diffraction des rayons X (DRX)

#### VII.3.1 Généralités

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0,01 et 1 nm. Ces rayonnements se situent entre les rayons gamma ( $\lambda <$  0.01 nm) et le domaine ultraviolet (10 <  $\lambda$  < 380 nm). La longueur d'onde des rayons X étant proche de la distance entre deux atomes d'un cristal (ordre de grandeur de quelques dixièmes de nanomètres), cela donne naissance à un phénomène d'interférences entre les ondes diffusées de manière élastique : c'est la diffraction. On comprend d'après sa définition que la diffraction n'a lieu que sur la matière cristalline. Pour les structures amorphes, on parle de diffusion [51-53].

La diffraction n'est observée que si les interférences sont constructives, c'est-àdire si deux fonctions d'interférence s'additionnent et possèdent une intensité positive. La nature des interférences (constructives ou destructives) dépend directement de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur (20) pour des plans cristallographiques donnés. Il faut donc pour observer une diffraction que les trois conditions de Laue et que la loi de Bragg soit respectées. L'intensité diffusée par le cristal  $I_{cristal}(H)$  est fonction de trois termes qui sont les facteurs de structure du réseau F(H) et  $F^*(H)$  et de la fonction d'interférence de Laue  $\Gamma^2$  avec H un vecteur de diffusion.

$$I_{cristal} = \Gamma^2 \cdot F(H) \cdot F^*(H) \tag{IV.25}$$

Les trois conditions de Laue, qui doivent être remplies simultanément pour que la diffraction soit observée, déterminent l'angle de déviation 20 pour lesquelles les interférences seront constructives. Si un cristal contient suffisamment de mailles NM alors les trois conditions de Laue peuvent s'exprimer de la manière suivante :

$$\Gamma^{2} = NM^{2} si \begin{cases} H. a = entier \\ H. b = entier \\ H. c = entier \end{cases} sinon \Gamma^{2} = 0$$
(IV.26)

Ainsi le vecteur de diffusion qui est exprimé dans la base du réseau réciproque s'écrit :

$$H = H_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$$
(IV.27)

On constate donc que le phénomène de diffraction est observé lorsque H joint l'origine du réseau réciproque à un nœud *hkl* de la maille cristalline. La loi de Bragg se déduit aisément de l'égalité (Eq. IV.27) en développant les termes H et  $H_{hkl}$ :

$$|H| = \frac{2sin\theta}{\lambda}$$
(IV.28)

$$|H_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$
(IV.29)

Et donc la loi de Bragg s'écrit :

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \tag{IV.30}$$

Avec d la distance interréticulaire (Å),  $\theta$  l'angle de Bragg (radian), et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident (Å).

La loi de Bragg se justifie par la construction géométrique suivante (Fig. IV.12). Considérons deux rayons incidents qui frappent deux atomes (A et B) d'un cristal situé sur une même droite qui est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La différence de la longueur des trajets entre les deux faisceaux correspond à la distance HB + BK. Cette distance équivaut à 2d sin $\theta$  (HB = BK = d sin $\theta$ ). Les interférences seront constructives si le déphasage issu de la différence de chemin optique est un multiple de  $2\pi$ , autrement dit si le chemin supplémentaire est un multiple de  $\lambda$ .



Figure IV.12 Démonstration géométrique de la loi de Bragg.

Le facteur de structure qui est la somme des amplitudes diffractées par chaque atome en tenant compte de la phase peut s'annuler dans certaines conditions bien précises. Ce phénomène est appelé extinctions systématiques, ce qui a pour conséquence que certains plans ne pourront pas être observés en DRX. En effet, pour certains types de réseaux, l'espacement des plans fait en sorte que leurs diffractions sont toujours déphasées de 180°, ce qui correspond à une interférence complètement destructive. Ces extinctions ont lieu quand le réseau n'est pas primitif, ou quand la structure comporte un ou plusieurs axes hélicoïdaux ou un ou plusieurs plans de glissement. Par exemple, si nous considérons le platine, l'iridium et l'or qui sont les trois métaux de transition utilisés comme catalyseurs dans ce travail, les extinctions peuvent se calculer et se prédire. La structure cristalline de ces trois métaux est une structure cubique à faces centrées (CFC) de paramètre de maille a (Pt = 3,92, Ir 3,83 et Au 4,08 Å). Les conditions de réflexion sont respectées si les indices de Miller h, k et l sont de même parités. Tous les plans dont les indices *hkl* ne sont pas de même parité ne seront jamais observés en DRX. En plus des extinctions systématiques dues à la structure de la maille cristalline, il est important de noter que pour les raies les plus intenses, une partie du rayonnement qui est réfléchi est retourné dans le cristal, ce qui peut induire des erreurs lors de l'analyse des intensités des pics de diffraction.

La DRX permet grâce à l'analyse des pics du diffractogramme de déterminer l'orientation préférentielle de l'échantillon étudié. Elle est évaluée en analysant l'intensité relative de chacun des pics en fonction de son angle 20. Comme mentionné juste au dessus, en pratique cette analyse peut s'avérer imprécise et, dans le cas des électrodes de platine, très peu d'articles publiés dans la littérature utilisent cette technique. Des méthodes électrochimiques qui étudient l'adsorption et la désorption d'atomes extrêmement sensibles à la structure de l'électrode (Ge, Bi ou Te) par voltampérométrie cyclique sont en général préférées [29].

Un autre aspect intéressant de la DRX est la possibilité de calculer la taille, ou la grosseur, des cristallites (t) grâce à la formule de Scherrer [52] :

$$\tau = \frac{\kappa\lambda}{\beta_{\tau} \cos\theta} \tag{IV.31}$$

Avec K, un facteur de forme (=0,9),  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident,  $\beta_{\tau}$  la largeur du pic de diffraction et  $\theta$  l'angle de Bragg.

D'après cette relation, on peut noter que plus les cristallites sont petites et plus les pics sont élargis. Les déformations et les contraintes mécaniques qui s'appliquent sur le cristal ont également un effet sur la forme des pics de diffraction et sur leur angle de diffraction. Les différentes contraintes qui s'appliquent sur le cristal à l'échelle macroscopique et microscopique peuvent avoir des effets sur la position et sur la forme du pic. Par exemple une compression de la maille va décaler le pic vers les grands angles et un étirement de celle-ci va provoquer un déplacement des pics vers les petits angles. Cette propriété de la DRX est très utile lors de l'étude de composés bimétalliques. En effet pour un alliage de deux métaux de même structure cristallographique (comme Pt-Ir ou Pt-Au par exemple), la position du pic de diffraction pour un plan (hkl) donné sera directement relié à la proportion respective des deux métaux c'est-à-dire à la composition atomique de l'électrode étudiée. Les déformations que subit l'échantillon influent également sur la position et sur la largeur du pic de diffraction. Les déformations (ɛ) sont données par la relation [52] :

Il est souvent utile de tracer le diagramme de Williamson-Hall qui est défini par la relation suivante :

$$\beta_{\varepsilon} \cos\theta = \frac{\kappa\lambda}{\tau} + 4\varepsilon \sin\theta \tag{IV.33}$$

En traçant  $\beta_{\varepsilon} \cos\theta$  ( $\beta$  = largeur à mi hauteur de la raie de diffraction) en fonction de *sin* $\theta$  on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine permet de déterminer la taille des cristallites et dont le coefficient directeur permet d'évaluer les déformations dans le cristal.

#### VII.3.2 Conditions expérimentales

Le platine, l'iridium et l'or sont des métaux de transition de structure cristalline cubique à faces centrées dont les paramètres de maille théoriques sont respectivement 3,94, 3,83 et 4,08 Å. La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but de déterminer les compositions atomiques des électrodes bimétalliques Pt-Ir et Pt-Au préparées par électrodéposition. Les expériences ont été réalisées au Centre Énergie Matériaux et Télécommunications de l'INRS (Institut National pour la Recherche Scientifique) de Varennes sur un appareil AXSD8 Advance (Bruker, Siemens). Les mesures ont été réalisées en configuration  $\theta$ -2 $\theta$  à la fois en mode incidence normale (90°) et incidence rasante (2°). Il est intéressant de noter que les résultats obtenus pour ces deux incidences pour le faisceau de rayon X sont très similaires. Afin de générer ce faisceau, une source de cuivre Cu Ka ( $\lambda = 0.154$  nm) est utilisée. Les diffractogrammes sont analysés avec les logiciels X'Pert HighScore et Origin. La version 7.5 de ce dernier possède une fonction de traitement de pic très complète qui a permis de déterminer avec précision leurs positions, leur intensité, leur aire et leur largeur à mi-hauteur. Les proportions de platine, d'iridium et d'or sont déterminées grâce à la position du pic de diffraction correspondant au plan (111) du réseau cubique à faces centrées (CFC) et en utilisant la loi de Bragg.

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, la loi de Bragg (Eq. IV.30) permet de calculer le paramètre de maille du composé synthétisé.

La distance interréticulaire  $d_{hkl}$  est la plus courte distance entre deux plans de la famille (hkl). Elle peut être exprimée en fonction des valeurs des indices de Miller (h,k et l) et du paramètre de la maille cristalline (a en Å)

Pour un réseau cubique à face centrées :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
(IV.34)

On peut donc expérimentalement déterminer le paramètre de maille des électrodes :

Notons X (20 en degrés) l'angle du pic analysé (en général le pic de plus forte intensité correspondant au plan (111)), et considérons que n (l'ordre de diffraction) = 1, alors :

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin\left(\frac{X\pi}{360}\right)}$$
(IV.35)

Les proportions de platine, d'iridium et d'or des électrodes Pt-Ir et Pt-Au sont déterminées en calculant les paramètres de maille de trois échantillons de Pt, d'Ir et d'Au témoins, et en assumant que la variation du paramètre de maille des électrodes bimétalliques varie linéairement avec la composition des électrodes. Lors de cette thèse, cette dernière hypothèse a toujours été validée par les résultats de compositions des électrodes obtenus en XPS.

### VII.4 Comparaison des méthodes d'analyses : XPS, DRX et EDS

L'estimation de la composition des catalyseurs Pt-Ir et Pt-Au préparés par électrodéposition a été possible en XPS et en DRX mais pas en EDS (EDX). L'XPS est une méthode d'analyse de surface (1 à 10 nanomètres) alors que la profondeur d'analyse de la DRX est bien plus importante (pouvant aller au-delà de 1  $\mu$ m), et c'est donc le cœur du matériau qui est étudié. Lors de l'électrooxydation de l'ammoniaque, les réactions ont lieu à l'interface solide (le catalyseur)/liquide (l'électrolyte) et par conséquent, seules les premières couches atomiques de l'électrode sont utilisées, c'est pourquoi l'XPS représente certainement plus fidèlement la composition chimique de l'électrode (pour une application électrochimique). Avec l'EDX, dont la profondeur d'analyse est comparable avec celle de la DRX, la sensibilité des appareils à notre disposition ne permet tout simplement pas de distinguer les pics des éléments analysés (chevauchement).

### **Références :**

[1] J. Picaut, Dépôts électrolytiques des métaux nobles, in: Les Techniques de l'Ingénieur, 1998.

[2] B. Nguyen, Électrodéposition par courants pulsés, in: Les Techniques de l'Ingénieur, 1998.

[3] F. Gloaguen, J.M. Léger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, Electrochimica Acta, 44 (1999) 1805-1816.

[4] S. Dominguez-Dominguez, J. Arias-Pardilla, A. Berenguer-Murcia, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, Journal of Applied Electrochemistry, 38 (2008) 259-268.

[5] C. Paoletti, A. Cemmi, L. Giorgi, R. Giorgi, L. Pilloni, E. Serra, M. Pasquali, Journal of Power Sources, 183 (2008) 84-91.

[6] J.V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, R.M. Penner, Journal of Physical Chemistry B, 102 (1998) 1166-1175.

[7] B.K. Boggs, G.G. Botte, Electrochimica Acta, 55 (2010) 5287-5293.

[8] J. Mallet, Electrodéposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage  $Co_x Pt_{1-x}$ , in: Ecole doctorale Sciences Exactes et Biologie, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 2004.

[9] B. Trémillon, G. Durand, Électrochimie : lois régissant les processus, in: Les Techniques de l'Ingénieur, 1998.

[10] J. Lin-Cai, D. Pletcher, Journal of Electroanalytical Chemistry, 149 (1983) 237-247.

[11] L. Vázquez-Gómez, S. Cattarin, R. Gerbasi, P. Guerriero, M. Musiani, Journal of Applied Electrochemistry, 39 (2009) 2165-2172.

[12] S. Le Vot, D. Reyter, L. Roue, D. Belanger, Journal of the Electrochemical Society, 159 (2012) F91-F96.

[13] S. Le Vot, L. Roué, D. Bélanger, Electrochimica Acta, 59 (2012) 49-56.

[14] S. Garbarino, A. Ponrouch, S. Pronovost, J. Gaudet, D. Guay, Electrochemistry Communications, 11 (2009) 1924-1927.

[15] A. Ponrouch, S. Garbarino, S. Pronovost, P.L. Taberna, P. Simon, D. Guay, Journal of the Electrochemical Society, 157 (2010) K59-K65.

[16] E. Moran, C. Cattaneo, H. Mishima, B.A. Lopez De Mishima, S.P. Silvetti, J.L. Rodriguez, E. Pastor, Journal of Solid State Electrochemistry, 12 (2008) 583-589.

[17] V. Richoux, Elaboration Electrochimique en Mode Pulsé de Tellurure de Bismuth Bi2Te3 et de l'Alliage Ternaire(Bi1-xSbx)2Te3, in: Ecole Doctorale SESAMES, Université Paul Verlaine - Metz, Metz, 2008.

[18] V. Rosca, M.T.M. Koper, Physical Chemistry Chemical Physics, 8 (2006) 2513-2524.

[19] F.J. Vidal-Iglesias, N. Garcia-Araez, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 5 (2003) 22-26.

[20] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, Electrochemistry Principles, Methods, and Applications, Oxford University Press Inc., Oxford, 1993.

[21] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods fundamentals and applications, second ed., Wiley, New York, 2001.

[22] F. Bedioui, Voltampérométrie sur électrode solide. Introduction, in: Les Techniques de l'Ingénieur, 1998.

[23] S. Trasatti, O.A. Petrii, Journal of Electroanalytical Chemistry, 327 (1992) 353-376.

[24] A.J. Motheo, S.A.S. Machado, M.H. Van Kampen, J.R. Santos Jr, J. Braz. Chem. Soc., 4 (1993) 122-127.

[25] A.N. Correia, L.H. Mascaro, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, Electrochimica Acta, 42 (1997) 493-495.

[26] J.M. Dona Rodriguez, J.A.H. Melian, J.P. Pena, Journal of Chemical Education, 77 (2000) 1195-1197.

[27] T. Biegler, D.A.J. Rand, R. Woods, Journal of Electroanalytical Chemistry, 29 (1971) 269-277.

[28] Q.S. Chen, F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, S.G. Sun, J.M. Feliu, Chemical Science, 3 (2012) 136-147.

[29] J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, Physical Chemistry Chemical Physics, 10 (2008) 1359-1373.

[30] H. Andreas, H. Elzanowska, I. Serebrennikova, V. Birss, Journal of the Electrochemical Society, 147 (2000) 4598-4604.

[31] V.I. Birss, H. Andreas, I. Serebrennikova, H. Elzanowska, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999) 326-329.

[32] M. Vukovic, Journal of Applied Electrochemistry, 20 (1990) 969-973.

[33] A.C.A. De Vooys, M.T.M. Koper, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, Journal of Electroanalytical Chemistry, 506 (2001) 127-137.

[34] D. Reyter, Déveleppement d'électrocatalyseurs à base de cuivre et de cuivrepalladuim appliqués à la réduction des nitrates, in: INRS (Enérgie, Materiaux et Télécommunications), Université du Québec, Varennes, 2008.

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

[36] J.F.E. Gootzen, A.H. Wonders, W. Visscher, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, Electrochimica Acta, 43 (1998) 1851-1861.

[37] Méthodes instrumentales d'analyse et de caractérisation, La chromatographie ionique, École des Mines de Saint Étienne. consulter http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/chromion.pdf

[38] C.M. Ndiaye, Étude de la chromatographie ionique comme méthode de référence potentielle pour la détermination simultanée de cations alcalins, alcalino-terreux et d'ions ammonium dans les eaux et les sols, in: Faculté des sciences et techniques Université de Dakkar, Dakkar, 1998.

[39] Dionex, Système de chromatographie ionique ICS-1500, in: Dionex, 2008.

[40] D. Pradeau, E. Caudron, Chromatographie ionique minérale - Phases stationnaires et méthodes de séparation, in: Les Techniques de l'Ingénieur, 2010.

[41] R.N. Dietz, Analytical Chemistry, 40 (1968) 1576-1578.

[42] D.A. Skoog, Fundamentals of analytical chemistry / Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Saunders College Pub, New York :, 1988.

[43] R.H. Leonard, Clinical Chemistry, 9 (1963) 417-422.

[44] D.S. Frear, R.C. Burrell, Analytical Chemistry, 27 (1955) 1664-1665.

[45] A. Duval, A. Bouquillon, La microscopie électronique à balayage in: http://www.culture.gouv.fr.

[46] A. Taylor, Practical surface analysis, 2nd ed., vol I, auger and X-ray photoelectron spectroscopy, D. Briggs & M. P. Seah, John Wiley ed., New York, 1990.

[47] J.A. Bearden, A.F. Burr, Reviews of Modern Physics, 39 (1967) 125.

[48] R. Paynter, Cours : l'XPS, in: Techniques de caractérisation des matériaux, INRS-EMT, Université du Québec, Varennes, 2009.

[49] T.M. Duc, Analyse de surface par ESCA : Analyse élémentaire et applications, in: Les Techniques de l'Ingénieur, 1998.

[50] P. Finn, R.K. Pearson, J.M. Hollander, W.L. Jolly, Inorganic Chemistry, 10 (1971) 378-381.

[51] A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, troisième édition, tomes 1&2, Dunod ed., Paris, 1964.

[52] J. Huot, Cours de caractéridsation des matériaux, in: INRS-EMT, Université du Québec, Varennes, 2009.

[53] P. Galez, Cours : Diffraction des rayons X par la matière ordonnée, in: Structure et propriétés des matériaux, Annecy, 2011.

Chapitre V

### **Présentation des articles**



### Chapitre V: Présentation des articles

Dans un premier temps, un résumé de chaque article présentera les objectifs et les principales conclusions. Ces résumés, mis en relation les uns avec les autres, permettront de bien comprendre la démarche scientifique logique, entreprise lors de ce travail de doctorat, qui a permis d'améliorer notre connaissance des phénomènes mis en jeu lors des différentes réactions étudiées permettant ainsi d'optimiser les électrocatalyseurs utilisés. Dans un deuxième temps les articles seront présentés.

## I Étude de l'électrooxydation de l'ammoniaque sur du platine électrodéposé (Article 1)

L'objectif de ce premier article a été d'étudier l'oxydation électrocatalytique de l'ammoniaque sur le platine. Le choix de réaliser cette étude en début de thèse s'est imposé de lui-même puisque cette étude utilise le meilleur matériau d'électrode connu à ce jour pour la réaction étudiée. Cette étude représente la base de ce travail de doctorat. En effet, avant de travailler sur des électrocatalyseurs binaires Pt-Ir préparés par électrodéposition, il convient d'étudier à la fois l'électrodéposition du métal et l'électrooxydation de l'ammoniaque sur le système simple qu'est le platine. Bien que ce matériau ait déjà été étudié dans la littérature, cet article est original puisque, à notre connaissance, un bilan de matière complet de la réaction d'électrooxydation est rapporté pour la première fois, grâce à l'utilisation d'une cellule d'électrolyse unique conçue spécialement à cet effet. De plus, cet article présente une technique innovante pour réactiver l'électrode durant les électrolyses, permettant ainsi d'augmenter significativement la quantité d'ammoniaque oxydée. Tout d'abord, l'électrodéposition de platine a été étudiée. Il a été démontré qu'il était possible de préparer des électrodes avec des morphologies et des surfaces électroactives très différentes. Cela va permettre ensuite de comparer les comportements électrochimiques des électrodes aux différentes morphologies. Il a été montré par voltampérométrie cyclique que le courant du pic d'oxydation de NH<sub>3</sub> était proportionnel à la surface électroactive et que la morphologie

des électrodes ne semble pas influencer la réaction d'oxydation de l'ammoniaque. Le phénomène d'empoisonnement du platine par les intermédiaires réactionnels  $NH_x$  (x = 0, 1 ou 2) a ensuite été étudié et il a été montré que, si le potentiel d'oxydation de l'ammoniaque est soigneusement choisi (plus négatif que -0.2 V vs. Hg/HgO), le seul produit formé est l'azote. Le taux d'empoisonnement est directement relié au potentiel appliqué lors de l'électrolyse. Il a donc fallu optimiser ce potentiel afin d'obtenir des vitesses d'oxydation les meilleures possibles, tout en préservant la sélectivité pour la formation d'azote, et tout en veillant à ce que le taux d'empoisonnement soit le plus faible possible. Le phénomène d'empoisonnement étant toujours observé, quelques soient les conditions choisies, une méthode de réactivation des électrodes a été mise au point. Elle consiste à appliquer des impulsions de potentiels négatifs afin de désorber tous les intermédiaires réactionnels qui bloquent la surface. Cette méthode a été appliquée avec succès pour des électrolyses prolongées, qui ont permis de dresser un bilan de matière complet de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque, grâce à l'utilisation d'une cellule étanche permettant l'analyse des produits de formation qu'ils soient sous forme gazeuse ou en solution. Les produits de réaction ont été déterminés par spectroscopie UV, par chromatographie en phase gazeuse, par chromatographie ionique, et grâce à l'analyse de la charge coulométrique consommée lors de l'électrolyse de l'ammoniaque. Il a été démontré que des impulsions à -1 V appliqués pendant une durée de 5 s permettaient une réactivation efficace des électrodes de platine. Malheureusement, l'étape de réactivation entraîne une perte d'efficacité faradique lors de l'électrolyse de l'ammoniaque puisque le courant qui est utilisé pour désorber les espèces qui empoisonnent le platine n'est pas utilisé pour oxyder l'ammoniaque. Cela nous a conduit à développer un concept original pour l'oxydation de l'ammoniaque, dont le principe repose sur l'utilisation de deux électrocatalyseurs de platine, dans une même cellule contenant l'électrolyte à traiter. Pendant que l'un est utilisé pour oxyder l'ammoniaque, l'autre se réactive et après un certain temps le rôle des deux électrodes est inversé. Cela a pour conséquence que l'ammoniaque est continuellement oxydé par des électrocatalyseurs dont la réactivation est très efficace. En effet, il a été démontré que si la polarisation était inversée toutes les trente secondes, l'activité des électrocatalyseurs est nettement améliorée permettant d'obtenir des taux de conversion de l'ammoniaque en azote de plus de 95 %.

### II Amélioration des propriétés électrocatalytiques du platine

Comme dans tous systèmes électrochimiques, il est primordial de développer des catalyseurs toujours plus efficaces et si possible au coût le plus faible possible. C'est pourquoi cette thèse s'est fixée pour but de trouver une alternative au platine en utilisant des systèmes bimétalliques Pt-Ir ou Pt-Au, ou encore, d'améliorer les propriétés catalytiques du platine en essayant par exemple de l'orienter selon le plan (100).

### II.1 Les systèmes bimétalliques

Dans le but d'améliorer les propriétés électrocatalytiques de nos électrodes, des composés bimétalliques Pt-Ir et Pt-Au ont été élaborés. L'étude des composés Pt-Au s'est révélé infructueuse. Les principaux résultats obtenus sont rapportés dans un rapport en fin de chapitre. Il n'est toutefois pas à exclure qu'avec quelques compléments d'informations et quelques manipulations judicieusement choisies, cette étude puisse prochainement donner lieu à la rédaction d'un article.

La coélectrodéposition de métaux est un procédé complexe qui nécessite une parfaite connaissance des mécanismes d'électrodéposition des métaux seuls. Si l'électrodéposition de Pt est très bien documentée dans la littérature, ce n'est malheureusement pas le cas pour l'iridium, métal très proche du platine de part ses propriétés physico-chimiques, mais dont le mécanisme d'électrodéposition est très différent. Une étude complète concernant l'électrodéposition d'iridium a donc été nécessaire avant d'envisager la synthèse de composés bimétalliques Pt-Ir.

### II.1.1 L'électrodéposition d'iridium sur carbone vitreux et sur platine (Article 2)

Dans cette étude originale, il a été démontré que l'électrodéposition d'iridium sur carbone vitreux requiert dans un premier temps la formation de sites d'iridium en surface. Ces sites, générés à des potentiels très négatifs, permettent l'adsorption d'atomes d'hydrogène qui jouent alors le rôle de catalyseurs pour la réduction des ions Ir<sup>3+</sup>. Cela

conduit à la formation de larges agrégats localisés. Sur le platine, la réaction d'électrodéposition est favorisée parce que la concentration en hydrogène adsorbé peut être importante. Les études sur platine et sur carbone ont permis de proposer un mécanisme d'électrodéposition d'iridium sur les deux substrats. Dans tous les cas l'iridium se dépose dès lors qu'il y a présence d'atomes d'hydrogène adsorbé à la surface du substrat. Il a été démontré que le taux optimal d'hydrogène adsorbé, lors de la déposition d'iridium sur platine, est proche de 50 % ce qui correspond dans nos conditions expérimentales à un potentiel de déposition de l'ordre de -0,1 V vs. Ag/AgCl. Des expériences de microbalance électrochimique à cristal de quartz ont cependant montrées que l'efficacité faradique de l'électrodéposition d'iridium sur platine est très faible.

### II.1.2 Étude de l'électrooxydation de l'ammoniaque sur de composés bimétalliques Pt-Ir (Article 3)

Dans cette étude, il a été démontré qu'en variant les paramètres de déposition, et plus particulièrement le potentiel, il était possible d'obtenir des électrocatalyseurs dont les compositions en iridium varient entre 5 et 55 % at.. Les études de diffraction des rayons X ont permis de mettre en évidence, en se basant sur la loi de Vegard, que le platine et l'iridium étaient vraisemblablement alliés. La composition de la masse des dépôts bimétalliques Pt-Ir déterminée par diffraction des rayons-X est très semblable à la composition de surface évaluée par spectroscopie des photoélectrons X. Les études électrochimiques de ces composés ont montré que le courant d'oxydation de l'ammoniaque dépend fortement de la composition de l'électrode. En dessous de 60 % at. de platine, l'activité catalytique est très faible et peut être considérée comme négligeable. Au delà de 60 % at. de platine, le courant d'oxydation augmente proportionnellement avec la quantité de platine et les meilleures performances sont observées pour le platine seul. Il a cependant été démontré que l'ajout d'iridium permet de diminuer le phénomène d'empoisonnement du platine lors de l'oxydation de l'ammoniaque. D'autre part, il a été observé que, pour des faibles potentiels d'oxydation (entre -0,55 et -0,4 V vs. Hg/HgO), les alliages Pt<sub>90</sub>-Ir<sub>10</sub> sont plus efficaces que le platine seul. Enfin, il a été démontré que

pour des concentrations en ammoniaque inférieures à 0,02 M, les électrodes  $Pt_{90}$ - $Ir_{10}$  sont aussi plus efficaces que le platine seul. Les observations rapportées dans cet article ont permis de conclure sur le rôle que joue l'iridium dans ces électrocatalyseurs, puisque son activité intrinsèque pour l'oxydation de l'ammoniaque est négligeable. En fait, l'iridium permet de diminuer la force des interactions entre les intermédiaires azotés  $NH_x$  (x = 0,1 ou 2) adsorbés et la surface de l'électrode, ce qui se traduit par une plus grande mobilité de ces espèces qui se recombinent plus facilement pour pouvoir ensuite être oxydées en azote.

### II.1.3 Étude de l'électrooxydation de l'ammoniaque sur de composés bimétalliques Pt-Au (Rapport 1)

Dans cette étude, des électrodes Pt-Au ont été préparées par coélectrodéposition de HAuCl<sub>4</sub> et de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, et des compositions atomiques en platine comprises entre 20 et et 80 % at. ont été obtenues. L'or ne présente aucune activité catalytique pour l'oxydation de NH<sub>3</sub> et se dissout si le potentiel est supérieur à environ 0 V vs. Hg/HgO. Les courants d'oxydation de l'ammoniaque sont plus importants pour le platine seul que pour les électrodes Pt-Au, quelles que soient les concentrations d'ammoniaque utilisées ou la composition des électrodes. Pour une concentration en ammoniaque de 0,1 M, le courant de pic pour l'oxydation de l'ammoniaque varie proportionnellement avec la concentration en platine de l'électrocatalyseur utilisé. Il est tout de même intéressant de noter que lors de l'oxydation de l'ammoniaque aux faibles potentiels (entre -0,55 et -0,4 V vs. Hg/HgO) les électrodes Pt-Au montrent un courant d'oxydation plus important que le platine seul. Cela est attribué à la contribution des atomes d'or qui minimisent les interactions entre les intermédiaires de réaction  $NH_x$  (x = 0,1 ou 2) et la surface, permettant une recombinaison plus facile et une oxydation en azote plus rapide. Quand le potentiel est augmenté (> -0,4 V vs. Hg/HgO), le platine devient meilleur que les électrodes bimétalliques Pt-Au.

II.2 Étude des paramètres de déposition du platine sur son activité électrocatalytique pour l'oxydation de l'ammoniaque (Article 4)

Dans cet article, une méthode d'électrodéposition pulsée originale a été développée. Elle consiste à appliquer un potentiel très réducteur, se situant dans la zone de dégagement d'hydrogène, pendant un court laps de temps (< 1 s) puis d'appliquer un potentiel oxydant qui permet l'oxydation de l'hydrogène adsorbé (entre -0,2 et 0 V vs. Ag/AgCl), pour une durée trois fois plus grande que celle de la séquence précédente. L'opération est ensuite répétée un nombre de fois suffisant pour obtenir le temps total de dépôt désiré. L'influence des deux potentiels (réducteur et oxydant), des temps pendant lesquels ils sont appliqués ainsi que du temps total de déposition a été étudié. La méthode mise en place a permis de synthétiser des électrocatalyseurs possédant un grand nombre de larges terrasses (100), qui sont les sites les plus favorables pour l'oxydation de l'ammoniaque. Il a été démontré qu'avec de telles électrodes, les courants de pic pour l'oxydation de l'ammoniaque sont améliorés. Cette étude a permis de démontrer que les conditions d'électrodéposition jouent un rôle majeur sur les propriétés catalytiques du platine pour l'oxydation de l'ammoniaque. Ces électrodes de Pt qui présentent une orientation préférentielle selon les plans (100) montrent des meilleures performances. Sur ces sites les intermédiaires NH<sub>2</sub> sont plus faiblement adsorbés à la surface de l'électrode et leur concentration est plus importante ce qui facilite la dimérisation de deux molécules former l'hydrazine pour qui sera ensuite facilement oxydée en azote.

### Article 1

### S. Le Vot, D. Reyter, L. Roué and D. Bélanger

« Electrochemical oxidation of NH<sub>3</sub> on platinum electrodeposited onto graphite electrode. »

J. Electrochem. Soc., 159 (2012) F91

### Article 2

### S. Le Vot, L. Roué and D. Bélanger

« Electrodeposition of iridium onto glassy carbon and platinum electrodes. » Electrochim. Acta, 59 (2012) 49

### Article 3

### S. Le Vot, L. Roué and D. Bélanger

« Synthesis of Pt-Ir catalysts by coelectrodeposition: application to ammonia electrooxidation in alkaline media. »

Soumis à J. Power sources

### Article 4

### S. Le Vot, L. Roué and D. Bélanger

« Study of the electrochemical oxidation of ammonia on platinum in alkaline solution: effect of electrodeposition potential on the activity of platinum. »

À soumettre à J. of Electroanal. Chem.

### Rapport 1

S. Le Vot, L. Hauguel, L. Roué and D. Bélanger

« Étude de l'électrooxydation de NH3 sur des composés bimétalliques Pt-Au. »

## <u>Article 1</u>

L'INRS ne détient pas les droits pour diffuser cet article. Vous pouvez le consulter à l'adresse citée plus bas :

S. Le Vot, D. Reyter, L. Roué and D. Bélanger « Electrochemical oxidation of  $NH_3$  on platinum electrodeposited onto graphite electrode » J. Electrochem. Soc., 159 (2012) F91

DOI: 10.1149/2.105204jes

## Article 2

L'INRS ne détient pas les droits pour diffuser cet article. Vous pouvez le consulter à l'adresse citée plus bas :

S. Le Vot, L. Roué and D. Bélanger « Electrodeposition of iridium onto glassy carbon and platinum electrodes. » Electrochim. Acta, 59 (2012) 49

DOI: 10.1016/j.electacta.2011.10.019

# Article 3
Synthesis of Pt-Ir catalysts by coelectrodeposition: application to ammonia electrooxidation in alkaline media.

Steven Le Vot<sup>a,b</sup>, Lionel Roué<sup>a</sup> and Daniel Bélanger<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> INRS Energie, Matériaux et Télécommunications, 1650 bd. Lionel Boulet, Varennes (Qc), Canada, J3X 1S2

<sup>b</sup> Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, CP 8888, Montréal (Qc), Canada, H3C 3P8

Corresponding author. Tel.: + 1 514 987 3000 # 3909; Fax.: 1 514 987 4054

\* E-mail: belanger.daniel@uqam.ca

## Abstract

The electrochemical activity for ammonia oxidation of  $Pt_{(x)}$ -Ir<sub>(1-x)</sub> electrodes prepared by coelectrodeposition on carbon substrate was investigated by cyclic voltammetry and potentiostatic methods. Morphologies of deposits were observed by field emission scanning electron microscopy and their chemical composition and crystallographic structure were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction. It is demonstrated that coelectrodeposition of platinum and iridium leads to the formation of alloys, and that the atomic composition of the catalysts is strongly influenced by the deposition conditions (eg. relative concentration of the metallic complexes and deposition potential). Ammonia oxidation was investigated in alkaline media for concentrations varying from 0.005 to 0.1 M. Cyclic voltammetry experiments revealed an increase of activity for the Pt<sub>(90)</sub>-Ir<sub>(10)</sub> electrode in comparison with Pt at low NH<sub>3</sub> concentration (< 0.02 M). Moreover all the  $Pt_{(x)}$ -Ir<sub>(1-x)</sub> electrodes showed improved catalytic properties at low oxidation potentials (-0.55 to -0.4 V vs. Ag/AgCl) with respect to pure Pt. Finally, potentiostatic experiments indicated that an increase of the Ir content led to weaker poisoning effect of the resulting electrode despite that Ir does not seem to display a significant activity for the electrochemical oxidation of ammonia.

Keywords: Pt-Ir; Electrochemical deposition; Ammonia oxidation

#### 1. Introduction

Electrochemical oxidation of ammonia has recently attracted a lot of interest for both the viewpoint of wastewater treatment [1-6] and its possible application in direct ammonia fuel cell (DAFC) [7] and as a source of hydrogen which might be used in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) [8-11]. In this context, direct [12-14] and indirect [1-6] electrooxidation of NH<sub>3</sub> into N<sub>2</sub> have been widely studied in the past decade. The mechanism for NH<sub>3</sub> oxidation in alkaline media at a Pt electrode is a complex multi-step process [12-14]. It involves the successive dehydrogenation of nitrogen species and the formation of several adsorbed reaction intermediates on the electrode surface (Eqs. 1-6) [15]:

$$NH_{3 (aq)} \rightarrow NH_{3, ads}$$
 (1)

$$NH_{3, ads} + OH^{-} \rightarrow NH_{2, ads} + H_2O + e^{-}$$
<sup>(2)</sup>

$$NH_{2, ads} + OH^{-} \rightarrow NH_{ads} + H_2O + e^{-}$$
 (3)

$$NH_{x, ads} + NH_{y, ads} \rightarrow N_2 H_{x+y, ads}$$
<sup>(4)</sup>

$$N_2H_{x+y, ads} + (x+y) OH^- \rightarrow N_2 + (x+y) H_2O + (x+y) e^-$$
 (5)

$$NH_{ads} + OH^- \rightarrow N_{ads} + H_2O + e^-$$
(6)

(with x = 1 or 2 and y = 1 or 2)

Pt electrode deactivates due to the formation of  $N_{ads}$  [15]. This intermediate acts as a poison because its high adsorption energy does not permit the recombination of two nitrogen adatoms and consequently no  $N_2$  is formed [15]. The main findings concerning NH<sub>3</sub> oxidation on Pt electrode which are relevant for the understanding of this work can be summarized as follows. Differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) measurements have shown that NH<sub>3</sub> is oxidized to  $N_2$  at about -0.2 V vs. Ag/AgCl and to nitrogen oxides at potential more positive than -0.1 V due to the presence of a platinum oxides at the electrode surface [16]. At potential more positive than -0.1 V, the deactivation of Pt occurs because  $N_{ads}$  inactive intermediates are formed at the Pt surface

[17]. Furthermore, the  $NH_3$  oxidation is a structure sensitive reaction as it takes place almost exclusively on Pt(100) sites and that large Pt(100) terraces present the best electrocatalytic properties [18-22].

Because Pt deactivates, alternative anode materials have been studied for direct [12-14, 17, 23] and indirect [1-6] electrooxidation of NH<sub>3</sub> into N<sub>2</sub>. For the direct electrochemical conversion of NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub>, it appears that 5d noble transition metals (Pt and Ir) are the most active catalysts [17]. Lopez de Mishima et al. reported that the electrocatalytic activity of Pt<sub>x</sub>-Ir<sub>y</sub> (x = 75, 50 and y = 25, 50) alloys was higher than that of Pt and Ir black [24]. Despite that Pt-Ir electrodes seem to be very promising candidates for the NH<sub>3</sub> oxidation only a limited number of investigations have been reported in literature [7, 8, 24-29]. Endo et al. concluded that Ir plays a role in the dehydrogenation steps of ammonia (Eq. 2-3 and 6) at low oxidation potential [25]. Interestingly, two recent studies reported that a Pt-Ir binary system inhibits Pt poisoning probably due to weak adsorption strength of N<sub>ads</sub> intermediates [27, 29]. In a study dealing with Pt-Ir electroplating on carbon fiber electrode, Pt-Ir were found to be good electrocatalysts for NH<sub>3</sub> electrolysis at low concentrations (20 mM) [26]. Moreover, alloying Ir and Pt permits to decrease the voltage of an ammonia electrolytic cell for the production of hydrogen [8].

Electrochemical deposition is a very attractive technique to prepare electrocatalysts due to its versatility, the high purity of the deposits and the possibility to readily control the loading of the deposits [30]. Moreover, electroplated nanoparticles usually exhibit better adhesion to the substrate with respect to chemical deposition [31]. On one hand, Pt electrodeposition has been widely studied in the literature [30, 32-35]. On the other hand, Ir electrodeposition is a more complex process because it is strongly dependent of the substrate used and because the deposition efficiency is very low [31, 36-40]. To achieve iridium deposition on carbon, a large overpotential is required to form the first Ir nuclei on the surface [40]. Once these nuclei have been formed, hydrogen adsorption occurs on these sites and iridium deposition is catalyzed because  $H_{ads}$  acts as a reducing agent for Ir<sup>3+</sup> [38, 40]. This leads to the formation of large aggregates (several micrometers) of iridium but with very low faradaic efficiencies due to the occurrence of the competitive hydrogen evolution reaction. The surface density of such aggregates has been also found to be very low [40]. Contrariwise, on a platinum substrate, Ir deposition is fast because a high  $H_{ads}$  coverage is present at the electrode surface at much more positive potential than on carbon [40-43]. Moran et al. reported the preparation of  $Pt_{70}Ir_{30}$  alloy using chloroplatinic acid and iridium chloride with an atomic ratio 1:1 [27]. Recently Boggs and Botte, investigated Pt-Ir coelectrodeposition on carbon fiber paper and conclude that atomic ratio, concentration of metal salts and applied potential directly influence the atomic composition of the synthesized electrodes and the plating efficiencies [28].

In this work, the electrochemical oxidation of ammonia on  $Pt_{(x)}Ir_{(1-x)}$  (45 < x < 100) electrodeposited onto graphite and glassy carbon electrode was investigated. The purpose of this work is twofold. Firstly, it aims at investigating the influence of the deposition parameters on the morphology and the atomic composition of the  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodes. Secondly, the electrocatalytic properties of the electrodes were investigated in the presence of ammonia in alkaline media (1 M KOH). A wide range of  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodes, in terms of atomic compositions, were tested for several ammonia concentrations in order to get more insight in the role of Ir on the electrochemical activity of the Pt-Ir binary system for the ammonia oxidation.

## 2. Experimental

*Electrode preparation*.  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrocatalysts were prepared by co-electrodeposition from hydrogen hexachloroplatinate (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) and iridium chloride (IrCl<sub>3</sub>) (Aldrich, >99.9%) dissolved in a 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fisher, >95%) solution. Graphite (grade 2020, Test Solutions) and glassy carbon (diam. = 3 mm) electrodes (BASi) were used as substrates for the preparation of supported  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodes. All solutions were prepared using Nanopure water ( $\rho$  > 18.0 M $\Omega$  cm<sup>-1</sup>) and degassed by bubbling with nitrogen (grade 4.8) for 30 min. Graphite plates (1.4 cm<sup>2</sup>) were carefully polished and a three-step ultrasonic treatment (60 min. in Nanopure water, 30 min. in 1 M HNO<sub>3</sub> and 30 min. in CH<sub>3</sub>OH) was performed before each deposition to remove impurities. Glassy carbon electrodes were also carefully polished but the ultrasonic treatment lasted only for 5 min. in Nanopure water. The electrodeposition was performed either by cyclic voltammetry or at constant potential. Graphite and glassy carbon electrodes were immersed in the deposition solution at a potential at which spontaneous deposition of Pt and Ir is negligible (around 0.6 V vs Ag/AgCl). The potential was then scanned between 0.6 and -0.2 V vs Ag/AgCl for cyclic voltammetry experiments or shifted to the desired value for potentiostatic deposition. The aim is to obtain deposits with different  $Pt_{(x)}$ -Ir<sub>(1-x)</sub> atomic compositions and to compare their influence on the NH<sub>3</sub> electrooxidation.

*Electrochemical measurements.* Electrochemical characterizations were carried out at room temperature in a typical one-compartment cell using a three-electrode configuration with a potentiostat/galvanostat VMP3 (BioLogic Science Instrument). An Ag/AgCl reference electrode ( $E^0 = 0.199$  V vs. NHE) and a platinum gauze counter electrode were used for all experiments performed in acid media. In alkaline media, a Hg/HgO (1 M KOH) was used as reference electrode. The H<sub>ads</sub> coverage of Pt and the electroactive surface area of the Pt<sub>(x)</sub>-Ir<sub>(1-x)</sub> deposits were estimated by cyclic voltammetry in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (data not shown) [38, 40, 44-47]. The electrocatalytic activity of the Pt<sub>(x)</sub>-Ir<sub>(1-x)</sub> electrodes for NH<sub>3</sub> oxidation were investigated by cyclic voltammetry and potentiostatic experiments in 1 M KOH + x M NH<sub>3</sub> (0.005 < x < 0.1).

Sample Characterization. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were collected on AXIS ULTRA spectrometer (Kratos Analytical) at the Alberta Centre for Surface Engineering and Science (ACSES), University of Alberta. The base pressure in the analytical chamber was lower than 2 x 10<sup>-8</sup> Pa. Monochromatic Al K<sub>a</sub> source (hv = 1486.6 eV) was used at a power of 210 W. The analysis spot was 700 x 400 µm. Survey scans were collected for binding energy from 1100 to 0 eV with analyzer pass energy of 160 eV and a step of 0.35 eV. For the quantification of Pt<sub>(x)</sub>-Ir<sub>(1-x)</sub> atomic composition, Ir 4f (60-70 eV) et Pt 4f (70-80 eV) peaks were used. The X-ray diffraction (XRD) spectra were collected with a Bruker AXSD8 Siemens X-ray diffractometer operating with a CuK<sub>a</sub> radiation ( $\lambda = 0.154$  nm) generated at 40 kV and 40 mA. A small-angle (2°)  $\theta$ -2 $\theta$ scan mode was used with an angular step size of 2 $\theta$  = 0.02° and an acquisition of 5 s by step. Morphologies of Pt<sub>(x)</sub>-Ir<sub>(1-x)</sub> deposits on carbon were observed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) using a JEOL JSM – 7600 TFE microscope at an accelerating voltage of 5 kV.

For experimental purposes, graphite substrates were used for physicochemical characterization whereas glassy carbon electrodes were preferred for electrochemistry

measurements. However, it is important to point out that both substrates were tested for all experiments of this study and that in our experimental conditions both types of carbon substrates gave similar results.

## 3. Results and discussion

Cyclic voltammetry of carbon in the presence of platinum and iridium salt in the solution. Fig. 1 shows the cyclic voltammograms (CVs) for the first and 40<sup>th</sup> scans for glassv carbon electrodes in 0.5 M  $H_2SO_4$  in the presence of 1 mM  $PtCl_6^{2-}$ , 3 mM  $Ir^{3+}$  and a mixture of 1 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> and 3 mM IrCl<sub>3</sub>. In all cases the potential is scanned from 0.6 V, which corresponds to a potential at which Ir or Pt is not deposited because spontaneous deposition can be considered as negligible due to its very slow rate [31, 32, 48], to a potential of -0.2 V, just prior to the onset of the hydrogen evolution reaction (HER) on Pt and Ir [38, 47]. Firstly, in the presence of  $Ir^{3+}$  ions (Fig. 1a), only capacitive current is observed and the shape of CV does not change with cycling during 40 cycles indicating that iridium is not deposited on the carbon surface. This is in good agreement with our previous study in which it was demonstrated that a very negative potential, of at least -0.6 V, must be reached to achieve iridium deposition on glassy carbon [40]. Secondly, in the presence of  $PtCl_6^{2-}$  ions (Fig 1b), the onset of the cathodic current noticed at 0.45 V is followed by a broad cathodic current wave at 0.1 V and a well-defined peak at -0.1 V, attributed to the electrodeposition of Pt [49]. Finally, in the presence of 3 mM  $Ir^{3+} + 1$ mM  $PtCl_6^{2-}$  ions (Fig. 1c), the onset of the cathodic current is noticed at 0.3 V and a low intensity peak is observed at -0.12 V just before an abrupt increase of the cathodic current. Following scan reversal, the observation of a nucleation loop is consistent with metal deposition on the glassy carbon electrode surface and an increase of the electrode surface area [50]. Moreover, a cathodic current is always observed between 0.6 and -0.2 V indicating that, presumably, the reduction of metal complexes is still occurring. On Fig. 1b, the CV for the  $40^{\text{th}}$  cycle (dashed line), in the presence of only  $PtCl_6^{2-1}$  ions in the solution, is very similar to that of a platinum electrode in sulfuric acid which is characterized by its so-called hydrogen adsorption region between 0.2 and -0.2 V [32, 40, 43, 47]. Since iridium alone cannot be deposited between 0.6 and -0.2 V whereas Pt can, one could expect that in the presence of  $Ir^{3+}$  and  $PtCl_6^{2-}$  ions in the solution, only platinum could be deposited on glassy carbon. However, the shape of the 40<sup>th</sup> cycle (Fig. 1c) differs significantly from that expected for a Pt electrode and is more like the one observed for Ir or Pt-Ir electrodes [51, 52]. In this work, the morphology and composition of Pt-Ir deposits were characterized by SEM, XRD and XPS.

Morphologies of the Pt-Ir deposits observed by SEM. Morphologies of  $Pt_{(x)}$ -Ir<sub>(1-x)</sub> deposits on graphite electrodes were observed by field emission scanning electron microscopy. Figure 2 compares a set of nine electrodes for which the deposition potential and the  $[Ir^{3+}]/[PtCl_6^{2-}]$  ratio in the deposition solution were varied. When the deposition potential is set to 0 and -0.1 V, the deposits looks like spherical aggregates whereas for a deposition potential of -0.2 V, the surface consists of aggregates covered by platinum needles. Interestingly, this trend is the same than for platinum deposition alone [30, 53]. Moreover, it seems that the surface coverage is more important for deposition at -0.1 and -0.2 V than at 0 V. On the other hand, morphologies of deposits seem not to be affected by the  $[Ir^{3+}]/[PtCl_6^{2-}]$  ratio but the sizes of  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  aggregates appear to be a little smaller when this ratio is increased. Figure 3 shows the size distribution of  $Pt_{(x)}$ -Ir<sub>(1-x)</sub> aggregates for films deposited in various conditions by taking into account 600 aggregates in each case. Increasing the  $[Ir^{3+}]/[PtCl_6^{2-}]$  ratio leads to a slight decrease of aggregates size. Moreover, it can be noticed that a high  $[Ir^{3+}]/[PtCl_6^{2-}]$  ratio yields more homogeneous aggregate sizes. On the other hand, the deposition potential has no effect on  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  aggregate sizes.

*XRD characterization of*  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  *electrodes*. A set of eleven electrodes were prepared by using the conditions given in Table 1 and characterized by X-ray diffraction. Figure 4 shows XRD patterns of  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodeposits and focuses on the characteristic (111) peak. A shift of the (111) peak to higher 2 $\Theta$  values relative to a pure Pt layer is observed for deposits obtained when Ir was present in the deposition solution. From the 2 $\Theta$  values, the atomic composition of the electrodes was estimated by using Vegard's law [27]. The Pt at. % of each deposit is also indicated on Figure 4. The XRD data show that the deposits are always much richer in Pt than in the deposition bath. Actually, in our experimental conditions, it was not possible to deposit a film with an Ir fraction larger than 50 at. %. Even with a Ir/Pt ratio of 5 in the deposition bath, the Ir fraction is only 48 at. %. Finally the optimum potential to obtain the highest loading of Ir is about -0.1 V (see below). At -0.2 V, Pt deposition is highly favored leading to a Pt fraction of about 90 at. %. In our experimental conditions, Ir cannot be deposited alone on a carbon substrate, explaining why a pattern for 100 at. % Ir is not presented on Figure 4 [40]. It can be noticed that not only the 2 $\Theta$  value but also the full width at half maximum (FWHM) of the (111) peak change with the atomic composition of the electrodes. The average crystallite size of Pt<sub>(x)</sub>-Ir<sub>(1-x)</sub> electrodeposits was estimated using Scherrer equation. It can be seen that the size of the crystallites decreases (from 15 to 5 nm) when the Ir fraction in the deposit is increasing [54, 55].

*XPS characterization of*  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  *electrodes.* In order to determine the surface atomic composition of the  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodes, XPS analyses were carried out to complement the XRD data. Figure 5 shows survey spectra recorded for graphite electrodes that are characterized by the presence of Pt 4f (between 70 and 80 eV) and Ir 4f (60 and 70 eV) contributions [38, 40, 56]. The Pt 4f<sub>7/2</sub> peak observed at around 71.8-72 eV is in relatively good agreement with the binding energy expected for metallic Pt (71.6 eV) [57-59]. The survey spectrum for a pure Ir deposit indicates the presence of at least three different species. Indeed, in our experimental conditions, the presence of metallic Ir, IrO<sub>2</sub> and the IrCl<sub>3</sub> precursor is demonstrated [38, 40, 60]. The presence of the latter is confirmed by the Cl 2p peak (200 eV) on the survey spectra (data not shown). For the Pt-Ir electrodes the Ir 4f contribution corresponds to metallic Ir [38, 40, 54, 55]. The atomic composition of the surface of the electrodes was determined from these survey spectra and included on Figure 5. It can be noticed that Pt atomic composition varies from about 50 to 90 at. % which appears to be in qualitative agreement with the composition derived from XRD measurements.

To get more insight into the Pt-Ir electrodeposition process, the influence of the deposition potential on the atomic composition of the Pt-Ir electrodes, prepared with a  $[Ir^{3+}]/[PtCl_6^{2-}]$  ratio of 3:1 was investigated. Figure 6 shows the evolution of Pt content (Pt at. %) determined by XPS measurements of the electrodes as a function of the deposition potential. A minimum of Pt at. % and thus a maximum Ir content is observed for a deposition potential of around -0.07 V. It is very interesting to notice that the trend

described in Figure 6 for Pt-Ir co-electrodeposition is in perfect agreement with conclusions of a previous study dealing with Ir deposition on platinum [40]. Considering the potential range used (0 to -0.2 V), it is very likely that the deposition mechanism of Pt-Ir on carbon substrate consists in a first step in which Pt is deposited on the surface (at such deposition potential Ir alone cannot be deposited onto a carbon surface [40]). As soon as Pt is deposited,  $H_{ads}$  occurs on these sites and catalyzes Ir deposition leading to the formation of a  $Pt_{(x)}$ -Ir<sub>(1-x)</sub> binary deposit. Figure 6 also indicates that, under our experimental conditions, electrochemical deposition does not allow to synthesize electrodes with Pt at. % smaller than 45 %.

Figure 7 shows a plot of the Pt at. % of  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodes estimated from XPS data as a function of their lattice parameter determined from XRD data. A linear relationship between these two parameters is observed, strongly suggesting that the variation of lattice parameters in the  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  systems obey Vegard's law and thus that prepared  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$ catalysts are alloyed as a solid solution phase [54, 61]. Moreover Figure 7 and Table 1 indicate that the bulk (XRD) and the surface (XPS) compositions of the electrode are very close and thus that deposits are very homogeneous. For the remainder of the work which focuses on the electrochemical characterization of Pt-Ir electrodes for NH<sub>3</sub> oxidation, a deposition bath with a  $[Ir^{3+}]/[PtCl_6^{2-}]$  ratio of 3 was used to prepare the various Pt-Ir electrodes.

Cyclic voltammetry of  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodes in the presence of  $NH_3$ . The cyclic voltammetry behaviour of  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodes in 0.1 M NH<sub>3</sub> + 1 M KOH are compared in Figure 8a. The CVs show a typical broad irreversible anodic peak at -0.25 V corresponding to NH<sub>3</sub> oxidation [12-14]. The maximum current is recorded for a pure Pt electrode and the intensity of the current peak decreases when the Pt content is lowered. A quantitative representation is depicted in Figure 8b, which presents the evolution of the current density of the oxidation peak as a function of the Pt content of the electrodes. It should be noted that the current densities take into account the electroactive surface area determined form the H<sub>ads</sub> region which probes the presence of both Pt and Ir [44-47]. Figure 8b (square) shows that the ammonia oxidation peak current is recorded up to a Pt

at. % of 60 and thereafter the electrochemical activity increases exponentially with the platinum content of the electrodes. The data of Figure 8a was analyzed further by assuming that only Pt atoms are active for the electrochemical oxidation of ammonia. Thus, the current densities were normalized to the surface area of the Pt atoms of the deposits and are shown on Figure 8b (triangle) as a function of the Pt at. %. Fig. 8b illustrates that the addition of Ir to platinum decreases dramatically the performance of platinum. The best activity was found for a pure Pt electrode leading to the conclusion that alloying Pt and Ir does not improve the electrocatalytic properties for ammonia oxidation with respect to pure Pt electrode. This is in agreement with Vidal-Iglesias et al. who demonstrated that Pt nanoparticles deposited on a Au substrate were better catalysts than binary nanoparticles (e.g., Pt-Ir) for ammonia oxidation in 0.2 M NaOH and 0.1 M NH<sub>3</sub> [7]. An heterogeneous distribution of Pt and Ir at the electrode surface and that distinct Pt and Ir regions could coexist was invoked to explain the decrease of electrochemical activity upon addition of Ir. Moreover, Ir not only replaces Pt atoms at the surface and thus contributes to a decrease of Pt electroactive area but Ir also decreases the density of Pt(100) sites and perturbs the long range order of the Pt(100) terraces that are the most active for ammonia electrooxidation [7, 21, 62].

Nonetheless,  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  catalysts show interesting properties that could encourage to consider their use as alternatives to Pt electrode. Firstly, the onset of NH<sub>3</sub> oxidation occurring at -0.52 V on platinum is slightly shifted toward more negative potentials when the Ir content increases. Secondly, the potential of the peak corresponding to the NH<sub>3</sub> oxidation observed at -0.26 V on pure Pt is slightly shifted toward more positive potential by up to 30 mV for  $Pt_{50}Ir_{50}$ . Thus, the slight shift of NH<sub>3</sub> oxidation peak potential to more positive potential when Ir is added could indicate that the addition of Ir inhibits platinum poisoning [17].

In order to further investigate this hypothesis, short (10 min.) oxidation of  $NH_3$  were performed at -0.25 V. Figure 9 shows current-time responses for 3 selected electrodes. The electrocatalytic properties of a Pt catalyst used as a reference sample and two  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  alloys (one with high Ir content and the other one with low Ir content) are compared. As expected, the activity decreases when the Pt content is lowered. However, it is well-known that Pt electrodes deactivate with time during NH<sub>3</sub> electrolysis because adsorbed N-species formed by oxidation of ammonia poison the electrode [15-17, 53]. The slope of I-t transients (for electrolysis time larger than about 100 s) were determined and values of -1.2 x  $10^{-4}$ , -7.1 x $10^{-5}$  and -1.6 x $10^{-5}$  mA cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> were found for Pt, Pt<sub>90</sub>Ir<sub>10</sub> and Pt<sub>55</sub>Ir<sub>45</sub> electrodes, respectively. Interestingly, the current decreases twice faster for Pt than for Pt<sub>90</sub>Ir<sub>10</sub> and seven times faster than for Pt<sub>55</sub>Ir<sub>45</sub>. This suggests that Ir alloyed to Pt inhibits the poisoning effect of the electrodes during ammonia electrolysis [53].

*Effect of NH*<sub>3</sub> *concentration on cyclic voltammetry of Pt*<sub>(x)</sub>-*Ir*<sub>(1-x)</sub> *electrode.* In order to get more insight in the exact role of iridium on the electrochemical activity of Pt<sub>(x)</sub>-Ir<sub>(1-x)</sub> electrodes, the effect of NH<sub>3</sub> concentration was investigated. Figure 10 shows the cyclic voltammograms for Pt and Pt<sub>90</sub>-Ir<sub>10</sub> electrodes for 5 different NH<sub>3</sub> concentrations ranging between 0.005 and 0.08 M. In all cases, the onset of NH<sub>3</sub> oxidation occurs at potential more negative for the Pt<sub>90</sub>-Ir<sub>10</sub> electrode (i.e., at -0.54 V compared to -0.49 V on Pt). Moreover, it can be noticed that for low oxidation potentials (from -0.55 to -0.40 V) the Pt<sub>90</sub>-Ir<sub>10</sub> electrode exhibits better activity than pure Pt. Figure 10 also shows that the intensity of the anodic peak current is higher for the Pt-Ir electrode when the ammonia concentration is lower than 0.02 M, whereas Pt is more active for more concentrated NH<sub>3</sub> solution. This is also illustrated in Figure 11a which presents the plot of the current of the NH<sub>3</sub> oxidation peak as a function of the ammonia concentration for Pt and Pt<sub>90</sub>Ir<sub>10</sub> electrodes. Furthermore, Figure 11b clearly shows that the potential of this anodic peak is shifted toward more positive values for Pt<sub>90</sub>-Ir<sub>10</sub> indicating that Pt deactivates faster than the Pt-Ir alloy.

*Cyclic voltammetry study of Pt and*  $Pt_{90}Ir_{10}$  *electrodes poisoning.* The aim of the following experiments is to try to understand why Pt-Ir is more efficient than Pt for low oxidation potential (-0.4 to -0.55 V) and low NH<sub>3</sub> concentration (< 0.02 M). The key step of ammonia oxidation (rate determining step) is the recombination of two dehydrogenated NH<sub>x</sub> intermediates [13, 21]. Since the nature of intermediates strongly depends of the composition of the electrode and its potential [7, 16-18, 21], it is postulated that gradually varying the upper potential limit (from -0.55 to 0 V) of the CV scan and comparing Pt and

 $Pt_{90}Ir_{10}$  electrodes could provide interesting information about role played by Ir during ammonia oxidation.

Figure 12 shows cyclic voltammograms for Pt and  $Pt_{90}Ir_{10}$  electrodes for a high (0.08 M) and a low (0.005 M) NH<sub>3</sub> concentration. The first CV was performed from -0.8 to -0.55 V and the following ones were recorded by progressively increasing the positive potential limit with an increment of 50 mV until it reaches a value of 0 V. Before each CV, a potential of -0.8 V was applied during 20 s in order to reactivate the electrode [16, 53]. For low NH<sub>3</sub> concentration (Figs. 12a and 12c) four anodic peaks corresponding to different steps of the complex mechanism of ammonia electrooxidation (Eq. 1-6) are observed [13, 15, 16, 21]. Peaks A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub> are attributed to ammonia dehydrogenation whereas peaks A<sub>3</sub> and A<sub>4</sub> correspond to the oxidation of adsorbed intermediates [21]. These intermediates could be reduced back to ammonia at around -0.6 V (peak C<sub>1</sub>) [16]. Rosca and Koper further investigated peaks A<sub>2</sub>/C<sub>1</sub> and associated them to a NH<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> "reversible" reaction [21].

In our experiment, peaks  $A_2/C_1$  are affected as the upper limit potential is increased. For Pt electrode (Fig. 12a), when the upper limit potential is more negative than -0.25 V (bolded line), the intensity of peaks  $A_2/C_1$  and the voltammetric charge are independent of the CV potential limit. A very similar trend is observed with a  $Pt_{90}$ - $Ir_{10}$  electrode (Fig. 12c). On the other hand, when the upper potential limit is shifted towards more positive potential than -0.25 V, the shape of CVs during the negative going scan is strongly affected between -0.4 and -0.8 V. Firstly, a significant cathodic current appears between -0.4 and -0.55 V even if the current of the scan in the positive direction is constant. Presumably, this current is due to a faradaic reaction corresponding to the reduction of adsorbed N-species. Secondly, the cathodic peak C1 at -0.62 V is flattened when the positive potential limit is increased. This effect seems to be more pronounced for the  $Pt_{90}Ir_{10}$  electrode in comparison to pure Pt. This could be an indication that the nature of absorbed N-species changed when the positive potential limit it increased and that for potential more positive than -0.25 V, the electrode is mainly covered by NH<sub>ads</sub> and N<sub>ads</sub> which are inactive intermediates for nitrogen formation [17, 21]. Moreover, a small peak C<sub>2</sub> appears at -0.72 V, whose intensity increases when the positive potential limit is

increased. However, the corresponding peak  $A_1$  in the anodic region does not evolve (or at least, only a very slight decrease can be observed) indicating that  $A_1$  and  $C_2$  are not related. Thus  $C_2$  might be attributed to the desorption of the most strongly adsorbed intermediates (probably  $N_{ads}$ ).

When the ammonia concentration is increased to 0.08 M (Figs. 12b and 12d), two noticeable differences are observed in the CVs. Firstly, the intensity of the NH<sub>3</sub> oxidation peak at -0.25 V is increased and secondly, the anodic peak  $A_4$  (Figs. 12a and 12c) is not observed. This latter fact indicates that in the more concentrated NH<sub>3</sub> solution the electrode is more passivated. When the NH<sub>3</sub> concentration is increased, more reaction intermediates might be adsorbed, thus favoring the electrode poisoning effect. Further investigations are needed to determine the nature of these adsorbates and to get a better understanding of this phenomenon.

In order to get more insight into the NH<sub>3</sub> oxidation mechanism on Pt-Ir (and Pt), the evolution of the cyclic voltammograms between -0.4 and -0.8 V and the redox waves centered at -0.62 V were investigated. These redox waves correspond to the reversible NH<sub>3</sub>/NH<sub>2</sub> redox couple [21]. Coulometric charges of both the anodic (Qa) and the cathodic (Qc) peaks were determined and their ratios are reported on Figure 13 as a function of the positive potential limit. To facilitate understanding, the anodic portion of the cyclic voltammograms for Pt and Pt<sub>90</sub>-Ir<sub>10</sub> electrodes are also shown. Figure 13a shows that in the case of Pt electrode the Qc/Qa ratio remains equal to 1 until it decreases when the upper potential limit becomes more positive than -0.4 V, which potential corresponds to the onset of the ammonia oxidation peak. This indicates that the dehydrogenation/hydrogenation of ammonia is reversible (Qc=Qa) for potential more negative than -0.4 V and also, that NH<sub>3</sub> can be oxidized in NH<sub>x</sub> species at -0.62 V. However, these intermediates can be reduced back to ammonia during the reverse scan. When the positive potential limit is increased, the progressive decrease of the Qc/Qa ratio indicates that the electrode becomes covered by intermediates more strongly adsorbed and perhaps more dehydrogenated. The presence of these species could explain the cathodic current observed on Figure 12 from -0.4 to -0.8 V. Interestingly for the Pt<sub>90</sub>Ir<sub>10</sub> electrode, the Qc/Qa ratio (Fig. 13a) decreases when the upper potential limit is set

between -0.55 and -0.4 V. At such negative potentials, the presence of  $N_{ads}$  species at the electrode surface is unlikely [17, 21], indicating that  $NH_3$  is oxidized into intermediates  $(NH_{x,ads})$  but the fact that the cathodic charge of the peak at -0.62 V is smaller than the anodic charge leads to the conclusion that on a  $Pt_{90}$ -Ir<sub>10</sub> electrode, the reaction intermediates are able to recombine and to be further oxidized, most likely to nitrogen [13]. This would explain the higher anodic currents recorded for a  $Pt_{90}$ -Ir<sub>10</sub> electrode in comparison to a Pt electrode between -0.55 and -0.4 V. When the positive potential limit is set at potential more positive for the  $Pt_{90}$ -Ir<sub>10</sub> electrode, a similar trend than on Pt is observed as the Qc/Qa ratio decreases, probably due to an electrode poisoning.

The electrochemical behaviour of Pt and  $Pt_{90}Ir_{10}$  electrodes in the presence of a higher ammonia concentration (0.08 M) is presented in Figure 13b. For the Pt electrode, NH<sub>3</sub> is dehydrogenated at -0.62 V and when the potential reaches -0.40 V ammonia is oxidized to nitrogen. The drop of the Qc/Qa ratio value is attributed to the recombination of NH<sub>x</sub> species and their subsequent irreversible oxidation to N<sub>2</sub> (and thus the intermediates cannot be reduced back to ammonia during the reverse scan) [21]. From -0.25 to 0 V, the increase of the slope of the plot suggests that the oxidation involves new reaction intermediates. Indeed, the potential at which the slope changes corresponds to the potential of the NH<sub>3</sub> oxidation peak. This rapid drop of current after the peak corresponds to Pt electrode deactivation [17]. This would indicates that for potential more positive than -0.25 V, N<sub>ads</sub> can be formed and poisons the Pt surface. The behavior of the Pt<sub>90</sub>-Ir<sub>10</sub> electrode is interesting because, like for a lower concentration of ammonia, the Qc/Qa ratio diminishes early reinforcing the hypothesis that NH<sub>3</sub> and its oxidized adsorbates (NH<sub>x,ads</sub>) are more weakly adsorbed on Ir than on Pt [17] and that a lower coverage is required to permit recombination of two molecules and their subsequent oxidation in N<sub>2</sub>.

From the above observations, it can be concluded that Ir permits to lower the adsorption energy of  $NH_{x,ads}$  moieties and thus that recombination of two intermediates is favored when Ir is alloyed to Pt. Unfortunately, Ir does not provide good electrocatalytic activities toward  $NH_3$  oxidation and therefore its benefit can be only observed when ammonia concentration is lower than 0.02 M or when the potential is close to the onset of the  $NH_3$  oxidation peak (between -0.55 and -0.4 V) [17, 29].

The two major aims of this work were to investigate the influence of deposition parameters on the atomic composition of the  $Pt_{(x)}$ -Ir<sub>(1-x)</sub> electrodes and the activity of the resulting bimetallic electrodes for the electrochemical oxidation of ammonia. In this study, the coelectrodeposition on carbon electrode of Pt-Ir deposits having various atomic ratios was successfully achieved. This report differs from recently published works which investigated a smaller range of Pt-Ir ratios for deposits prepared by electrodeposition [28] or Pt-Ir nanoparticles obtained by chemical methods and subsequently casted on a metallic substrate [7]. Our results indicate that the faradaic efficiency for Ir deposition is lower than that of Pt because the resulting deposit is always richer in Pt than Ir when compared to the composition of the metal complexes in the deposition solution. Our work builds on previous published reports on  $Pt_{(x)}$ -Ir<sub>(1-x)</sub> electrodes [7, 8, 12, 24-29] and describes a thorough study of the effect of electrode composition, ammonia concentration and range of potential scanning in the presence of ammonia on the activity the electrodes for the electrochemical oxidation of ammonia. Pure platinum electrode shows, in most cases, the highest activity and only in very specific and restricted conditions do Pt(x)-Ir(1-x) electrodes display better activity.

### 4. Conclusion

 $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodes were successfully electrodeposited onto graphite and glassy carbon substrates. By varying the deposition conditions, electrodes with Ir content varying from less than 5 to 55 at. % can be obtained. The bulk and the surface of the catalysts were found to be almost similar. Electrochemical study of these catalysts in the presence of ammonia allows to conclude that the activity for NH<sub>3</sub> oxidation depends on the electrode composition. An increase of the amount of iridium leads to a decrease of the activity of the  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodes. Interestingly, for ammonia concentrations lower than 0.02 M, the  $Pt_{90}$ - $Ir_{10}$  electrodes show better electrocatalytic activity than pure Pt. In all cases, Ir permits to shift the onset of the NH<sub>3</sub> oxidation towards more negative potential and lower the poisoning effect. For low oxidation potential (from -0.55 to -0.4 V), the  $Pt_{90}Ir_{10}$ electrode displays higher activity because NH<sub>x</sub> molecules are weakly adsorbed in comparison to pure Pt due to the presence of Ir. This enhances the capacity of the NH<sub>x</sub> intermediates to recombine and thus to be further oxidized into N<sub>2</sub>. In this work, we demonstrated that only Pt-rich (Pt at. % > 85-90) Pt-Ir binary electrodes could be considered as better catalysts than Pt but only for some specific applications such as oxidation of NH<sub>3</sub> at low potential (less negative than -0.4 V) and/or for low ammonia concentration (< 0.02 M).

## Acknowledgements

The authors would like to thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for financial support of this work, D. Karpuzov (University of Alberta, Edmonton) for XPS measurements, C. Chabanier (Institut National pour la Recherche Scientifique, Varennes) for XRD analyses and P. Plamondon (Université de Montréal, Montréal) for SEM observations.

#### References

[1] K.W. Kim, Y.J. Kim, I.T. Kim, G.I. Park, E.H. Lee, Electrochimica Acta, 50 (2005) 4356-4364.

[2] K.W. Kim, Y.J. Kim, I.T. Kim, G.I. Park, E.H. Lee, Water Research, 40 (2006) 1431-1441.

[3] A. Kapalka, S. Fierro, Z. Frontistis, A. Katsaounis, O. Frey, M. Koudelka, C. Comninellis, K.M. Udert, Electrochemistry Communications, 11 (2009) 1590-1592.

[4] A. Kapałka, L. Joss, A. Anglada, C. Comninellis, K.M. Udert, Electrochemistry Communications, 12 (2010) 1714-1717.

[5] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Water Research, 44 (2010) 1918-1926.

[6] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Journal of Hazardous Materials, 192 (2011) 507-513.

[7] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Power Sources, 171 (2007) 448-456.

[8] F. Vitse, M. Cooper, G.G. Botte, Journal of Power Sources, 142 (2005) 18-26.

[9] M. Cooper, G.G. Botte, Journal of the Electrochemical Society, 153 (2006) A1894-A1901.

[10] A. Klerke, C.H. Christensen, J.K. Norskov, T. Vegge, Journal of Materials Chemistry, 18 (2008) 2304-2310.

[11] B.K. Boggs, G.G. Botte, Journal of Power Sources, 192 (2009) 573-581.

[12] M. Muthuvel, G.G. Botte, Trends in ammonia electrolysis, in: R.E. White (Ed.) Modern aspects of electrochemistry, Springer, New York, 2009, pp. 207-243.

[13] V. Rosca, M. Duca, M.T. DeGroot, M.T.M. Koper, Chemical Reviews, 109 (2009)2209-2244.

[14] N.J. Bunce, D. Bejan, Electrochimica Acta, 56 (2011) 8085-8093.

[15] H. Gerischer, A. Mauerer, Journal of Electroanalytical Chemistry, 25 (1970) 421-433.

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

[17] A.C.A. De Vooys, M.T.M. Koper, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, Journal of Electroanalytical Chemistry, 506 (2001) 127-137.

[18] F.J. Vidal-Iglesias, N. Garcia-Araez, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 5 (2003) 22-26.

[19] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, V. Montiel, J.M. Feliu,A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 6 (2004) 1080-1084.

[20] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 12914-12919.

[21] V. Rosca, M.T.M. Koper, Physical Chemistry Chemical Physics, 8 (2006) 2513-2524.

[22] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, H. Baltruschat, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 588 (2006) 331-338.

[23] L. Candido, J.A.C.P. Gomes, Materials Chemistry and Physics, 129 (2011) 1146-1151.

[24] B.A. Lopez De Mishima, D. Lescano, T. Molina Holgado, H.T. Mishima, Electrochimica Acta, 43 (1998) 395-404.

[25] K. Endo, K. Nakamura, Y. Katayama, T. Miura, Electrochimica Acta, 49 (2004) 2503-2509.

[26] E.P. Bonnin, E.J. Biddinger, G.G. Botte, Journal of Power Sources, 182 (2008) 284-290.

[27] E. Moran, C. Cattaneo, H. Mishima, B.A. Lopez De Mishima, S.P. Silvetti, J.L. Rodriguez, E. Pastor, Journal of Solid State Electrochemistry, 12 (2008) 583-589.

[28] B.K. Boggs, G.G. Botte, Electrochimica Acta, 55 (2010) 5287-5293.

[29] T.L. Lomocso, E.A. Baranova, Electrochimica Acta, 56 (2011) 8551-8558.

[30] C. Paoletti, A. Cemmi, L. Giorgi, R. Giorgi, L. Pilloni, E. Serra, M. Pasquali, Journal of Power Sources, 183 (2008) 84-91.

[31] L. Vázquez-Gómez, S. Cattarin, R. Gerbasi, P. Guerriero, M. Musiani, Journal of Applied Electrochemistry, 39 (2009) 2165-2172.

[32] J.V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, R.M. Penner, Journal of Physical Chemistry B, 102 (1998) 1166-1175.

[33] F. Gloaguen, J.M. Léger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, Electrochimica Acta, 44 (1999) 1805-1816.

[34] V.I. Kravtsov, Russian Journal of Electrochemistry, 36 (2000) 1209-1215.

[35] M.M.E. Duarte, A.S. Pilla, J.M. Sieben, C.E. Mayer, Electrochemistry Communications, 8 (2006) 159-164.

[36] E.L. MacNamara, Journal of the Electrochemical Society, 109 (1962) 61-63.

[37] T. Ohsaka, M. Isaka, K. Hirano, T. Ohishi, Ultrasonics Sonochemistry, 15 (2008) 283-288.

[38] E.N. El Sawy, V.I. Birss, Journal of Materials Chemistry, 19 (2009) 8244-8252.

[39] A.G. Munoz, H.J. Lewerenz, Journal of the Electrochemical Society, 156 (2009) 184-187.

[40] S. Le Vot, L. Roué, D. Bélanger, Electrochimica Acta, 59 (2012) 49-56.

[41] F. Béguin, M. Friebe, K. Jurewicz, C. Vix-Guterl, J. Dentzer, E. Frackowiak, Carbon, 44 (2006) 2392-2398.

[42] J. Greeley, T.F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, J.K. Norskov, Nature Materials, 5 (2006) 909-913.

[43] J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, Physical Chemistry Chemical Physics, 10 (2008) 1359-1373.

[44] S. Trasatti, O.A. Petrii, Journal of Electroanalytical Chemistry, 327 (1992) 353-376.

[45] A.J. Motheo, S.A.S. Machado, M.H. Van Kampen, J.R. Santos Jr, J. Braz. Chem. Soc., 4 (1993) 122-127.

[46] A.N. Correia, L.H. Mascaro, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, Electrochimica Acta, 42 (1997) 493-495.

[47] J.M. Dona Rodriguez, J.A.H. Melian, J.P. Pena, Journal of Chemical Education, 77 (2000) 1195-1197.

[48] L. Vázquez-Gómez, S. Cattarin, P. Guerriero, M. Musiani, Electrochimica Acta, 53 (2008) 8310-8318.

[49] J.L. Zubimendi, L. Vazquez, P. Ocon, J.M. Vara, W.E. Triaca, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, Journal of Physical Chemistry, 97 (1993) 5095-5102.

[50] J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, B. Geschke, Journal of Physical Chemistry B, 111 (2007) 989-997.

[51] E.N. El Sawy, V.I. Birss, Proc. 217th ECS Meeting, Vancouver, BC, 2010.

[52] A. Petrossians, J.J. Whalen Iii, J.D. Weiland, F. Mansfeld, Journal of the Electrochemical Society, 158 (2011) D269-D276.

[53] S. Le Vot, D. Reyter, L. Roue, D. Belanger, Journal of the Electrochemical Society, 159 (2012) F91-F96.

[54] T. Ioroi, K. Yasuda, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005) 1917-1924.

[55] J. Wang, P. Holt-Hindle, D. MacDonald, D.F. Thomas, A. Chen, Electrochimica Acta, 53 (2008) 6944-6952.

[56] J. Augustynski, M. Koudelk, J. Sanchez, B.E. Conway, Journal of Electroanalytical Chemistry, 160 (1984) 233-248.

[57] Z. Liu, J.Y. Lee, W. Chen, M. Han, L.M. Gan, Langmuir, 20 (2004) 181-187.

[58] Y. Liang, H. Zhang, H. Zhong, X. Zhu, Z. Tian, D. Xu, B. Yi, Journal of Catalysis, 238 (2006) 468-476.

[59] S. Hu, L. Xiong, X. Ren, C. Wang, Y. Luo, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 8723-8732.

[60] B.D. El-Issa, A. Katrib, R. Ghodsian, B.A. Salsa, S.H. Addassi, International Journal of Quantum Chemistry, 33 (1988) 195-216.

[61] F. Wu, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai, H. Harada, H. Katayama, Y. Yamamoto, Surface and Coatings Technology, 184 (2004) 24-30.

[62] M.T.M. Koper, Nanoscale, 3 (2011) 2054-2073.

# **Figure Captions**

Figure 1. Cyclic voltammogram of glassy carbon electrodes in the presence of: a) 3 mM  $IrCl_3 + 0.5 M H_2SO_4$ ; b) 1 mM  $H_2PtCl_6 + 0.5 M H_2SO_4$  and c) 3 mM  $IrCl_3 + 1 mM H_2PtCl_6 + 0.5 M H_2SO_4$  at a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>. First (black), and 40<sup>th</sup> (dashed black) cycles.

Figure 2. FESEM images of  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodes prepared by electrodeposition as a function of  $[PtCl_6^{2^-}]/[Ir^{3^+}]$  ratio and deposition potential.

Figure 3. Particle size distribution for  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodes prepared by electrodeposition as a function of  $[PtCl_6^{2-}]/[Ir^{3+}]$  ratio and deposition potential.

Figure 4. X-ray diffractogram ((111) domain peak) of Pt and  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodes (see Table 1 for experimental conditions).

Figure 5. X-ray photoelectron survey spectra for the Pt 4f (between 70 and 80 eV) and Ir 4f (between 60 and 70 eV) regions of Pt, Ir, and  $Pt_{(x)}$ -Ir<sub>(1-x)</sub> electrodes (see Table 1 for experimental conditions).

Figure 6. Plot of the Pt at. % of the  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  deposits prepared from a 1 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 3 mM IrCl<sub>3</sub> + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> during 60 min vs. the deposition potential.

Figure 7. Plot of the Pt at. % of the  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  deposits (determined by XPS, Fig. 5) vs. the lattice constant of electrodes (determined by the diffraction angle of the (111) domain peaks, Fig. 4).

Figure 8. a) Cyclic voltammograms of  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  electrodes in 0.1 M NH<sub>3</sub> + 1 M KOH. Scan rate = 20 mV s<sup>-1</sup>. b) Current of the NH<sub>3</sub> oxidation peak as a function of Pt at. %. The current is normalized by considering the electrochemical active surface area of Pt and Ir (black square) and only the contribution of Pt surface atoms (grey triangle).

Figure 9. Current-time response for Pt (black),  $Pt_{90}Ir_{10}$  (dash) and  $Pt_{55}Ir_{45}$  (grey) electrodes in 0.1 M NH<sub>3</sub> + 1 M KOH for an applied potential of -0.25 V.

Figure 10. Cyclic voltammograms of Pt (solid) and  $Pt_{90}Ir_{10}$  (dashed) electrodes in 1 M KOH + x M NH<sub>3</sub>. x = a) 0.005, b) 0.01, c) 0.02, d) 0.04 and e) 0.08. Scan rate = 20 mV s<sup>-1</sup>

Figure 11. Plot of the a) current density of the  $NH_3$  oxidation peak b) potential of the  $NH_3$  oxidation peak, as a function of  $NH_3$  concentration for Pt and  $Pt_{90}Ir_{10}$  electrodes.

Figure 12. Cyclic voltammograms of  $Pt_{90}$ - $Ir_{10}$  and Pt electrodes in a) and c) 0.005 M NH<sub>3</sub> + 1 M KOH and b) and d) 0.08 M NH<sub>3</sub> +1 M KOH. Upper potential limit was shifted from -0.55 to 0 V with an increment step of 0.05 V. Before each cyclic voltammogram (2<sup>nd</sup> cycle shown), a regeneration procedure was performed by applying a cathodic potential of -0.8 V during 20 s.

Figure 13. Anodic charge/cathodic charge ratio for the  $NH_x/NH_3$  reversible redox reaction (at -0.62 V) as a function of the reversal potential for  $[NH_3] = 0.005$  M and 0.08 M). Cyclic voltammograms of electrodeposited Pt (solid line) and Pt<sub>90</sub>-Ir<sub>10</sub> (dashed line) for two ammonia concentrations: a) 0.005 M NH<sub>3</sub> and b) 0.08 M NH<sub>3</sub>. Supporting electrolyte 1 M KOH. Scan rate = 20 mV s<sup>-1</sup>.



Figure 1

Figure 2

— 200 nm



-0.20 V

-0.10 V

0.00 V

E<sub>deposition</sub> / V vs. Ag/AgCl



# Figure 3

Figure 4



Figure 5























·





Figure 12






Electrode	[H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ] (mM)	[IrCl <sub>3</sub> ] (mM)	E deposition (V)	XRD	XPS
1	1	. 1	0	60	63
2	1	1	-0.1	60	62
3	1	1	-0.2	87	95
4	1	3	0	58	55
5	1	3	-0.1	54	49
6	1	3	-0.2	89	94
7	1	5	0	60	56
8	1	5	-0.1	52	50
9	1	5	-0.2	90	92
10	0	1	-0.2	-	0
11	1	0	-0.2	100	100

Table 1. Experimental conditions used for the electrodeposition of Pt, Ir and  $Pt_{(x)}$ -Ir<sub>(1-x)</sub> electrodes and composition (Pt at. %) of the deposits as determined from XRD and XPS measurements.

# Article 4

Study of the electrochemical oxidation of ammonia on platinum in alkaline solution: effect of electrodeposition potential on the activity of platinum.

Steven Le Vot<sup>a,b</sup>, Lionel Roué<sup>a</sup> and Daniel Bélanger<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> INRS Energie, Matériaux et Télécommunications, 1650 bd. Lionel Boulet, Varennes (Qc), Canada, J3X 1S2

<sup>b</sup> Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case Postale 8888, succursale Centre-Ville, Montréal (Qc), Canada, H3C 3P8

Corresponding author. Tel.: + 1 514 987 3000 # 3909; Fax.: 1 514 987 4054

\* E-mail: <u>belanger.daniel@uqam.ca</u>

## Abstract

The electrochemical activity for the oxidation of ammonia of Pt electrodes, prepared by pulse potentiostatic electrodeposition on glassy carbon, was investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The morphology of the platinum deposits was observed by scanning electron microscopy. It was demonstrated that the crystallographic structure of the Pt electrodes probed by electrochemistry, instead of their morphology, has an important impact on the activity of platinum for the oxidation of ammonia in alkaline media. A deposition sequence, where a very negative reducing potential in the hydrogen evolution region and an oxidative potential in the H-desorption region are applied, leads to the formation of preferentially oriented Pt (100) electrodes. The presence of large (100) terraces enhances the Pt electrode activity for the oxidation of ammonia but has no impact on its poisoning by reaction intermediates. The stability of these electrodes was investigated by applying a repeated oxidation/reduction cycling procedure. It was found that when the upper potential is less positive than 0.6 V (beginning of the formation of Pt oxides) the preferential orientation of platinum is not affected by the oxidation/reduction cycling whereas for more positive upper potential limit, long range order of Pt is perturbed. As a consequence, the electrochemical activity of the resulting electrodes for the oxidation of ammonia significantly decreased in the latter case.

Keywords: Pulse deposition, Platinum, Ammonia, Electrochemical oxidation, Preferential orientation, Hydrogen desorption.

#### **1. Introduction**

Energy and environmental issues are among the most important challenges in the field of electrochemistry. During the past decades, electrocatalytic oxidation of ammonia attracted a lot of interest because of the viewpoint of wastewater treatment [1-8], its possible application in direct ammonia fuel cell (DAFC) [9-12] and as a source for ultrapure hydrogen which could be used in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) [13-18] and even in solid oxide fuel cell (SOFC) [19-22].

The electrochemical oxidation of ammonia in alkaline media has been extensively studied on several electrodes including platinum which has been shown to be one of the most active [14, 23-37]. The mechanism for the direct electrochemical oxidation in alkaline media at a Pt electrode can be described by Eqs. 1-6 [26]. It is a very complex process involving a multi-step dehydrogenation of the N-species leading to formation of several adsorbed NH<sub>x</sub> (x= 0,1 or 2) intermediates. Two intermediates (NH<sub>x</sub> and NH<sub>y</sub>, with x = 1 or 2 and y = 1 or 2) recombine together by chemical reaction and, once the new compound N<sub>x</sub>H<sub>y</sub> is formed, it is further electrochemically oxidized into molecular nitrogen.

$$NH_{3(aq)} \rightarrow NH_{3,ads}$$
 (1)

$$NH_{3, ads} + OH^{-} \rightarrow NH_{2, ads} + H_2O + e^{-}$$
<sup>(2)</sup>

$$NH_{2, ads} + OH^{-} \rightarrow NH_{ads} + H_2O + e^{-}$$
(3)

$$NH_{x, ads} + NH_{y, ads} \rightarrow N_2 H_{x+y, ads}$$
 (4)

$$N_2H_{x+y, ads} + (x+y)OH^- \rightarrow N_2 + (x+y)H_2O + (x+y)e^-$$
 (5)

$$NH_{ads} + OH^{-} \rightarrow N_{ads} + H_2O + e^{-}$$
(6)

(with x = 1 or 2 and y = 1 or 2)

Unfortunately, some reaction intermediates and adsorbed species also lead to the deactivation of platinum during the oxidation of ammonia. The formation of  $N_{ads}$  causes

the poisoning of the Pt surface because the adsorption energy of  $N_{ads}$  on Pt is too high to permit the recombination of two N adatoms and thus  $N_2$  cannot can be formed [26].

Studies dealing with the electrochemical oxidation of ammonia on platinum revealed that the NH<sub>3</sub> oxidation reaction is a very structure sensitive process that takes place almost exclusively on Pt (100) sites [27, 31-34, 38-40]. This NH<sub>3</sub> oxidation reaction is also influenced by the neighbourhood and the size of the Pt sites with Pt (100) large terraces being the most active [38]. It was also shown that the activity of the shorter Pt (100) terraces is directly related to the nature of the stepped surface. More specifically, the (100) x (111) junction (where (100) and (111) represent the orientation of the terraces and the steps, respectively) is more efficient that the (100) x (110) junction for the oxidation of ammonia. Subsequently, it has been shown that NH<sub>2,ads</sub> is the stable intermediate on Pt(100) domains and that two NH<sub>2,ads</sub> species recombined to form hydrazine which is readily oxidized to nitrogen [31]. On the other hand, on Pt (111) the only stable intermediates are NH<sub>ads</sub> and N<sub>ads</sub>, which are both inactive for the formation of nitrogen. The role of OH<sup>-</sup> species during the oxidation of ammonia has been also investigated and it was found that they do not need to be adsorbed at the platinum surface during ammonia oxidation since this latter reaction starts at more negative potentials [29, 31].

Most of the early studies on the oxidation of ammonia on platinum have been performed using single crystal electrodes [32-34, 38, 39]. More recently, polycrystalline Pt electrodes have been investigated [27, 41, 42]. By changing electrodeposition parameters such as the current density, platinum with different morphologies and electroactive surface areas were obtained and it was concluded that the enhanced activity of the platinum deposits is due to the increase of the electroactive surface area (ESA) [41, 42].

In this work, the cyclic voltammetry behavior of Pt electrodeposited onto glassy carbon electrodes by an innovative pulse potentiostatic method and their activity for the electrochemical oxidation of  $NH_3$  was investigated. The purpose of this work is to study: i) the role of deposition parameters (potential and time) on the Pt electrode structure which can be established by its cyclic voltammetry behavior in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; ii) the role of the Pt electrode structure on its electrocatalytic activity for the oxidation of  $NH_3$ ; iii) the poisoning of Pt electrode during short potentiostatic electrolysis of  $NH_3$ ; and iv) the stability of the preferential orientation under repeated oxidation/reduction cycling procedure.

# 2. Experimental

Electrode preparation. Glassy carbon (diam. = 3 mm) electrodes (BASi) and plates (1.4  $cm^2$ ) were used as substrates for the preparation of supported Pt electrodes. Pt electrocatalysts were prepared by electrodeposition from a 5 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Aldrich, >99.9%) in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fisher, >95%) solution. Carbon substrates were carefully polished and cleaned by an ultrasonic treatment in water before each deposition. A pulse potentiostatic method was used for the electrochemical deposition of catalysts. Glassy carbon electrodes were immersed in the plating bath at a potential ranging from 0.5 to 0.65 V which corresponds to the open circuit potential (OCP) of the glassy carbon electrode in the solution, in conditions where no platinum should be spontaneously deposited [43]. The depositions were performed at potentials ranging between -0.24 and -0.35 V in the hydrogen evolution region because a high concentration of hydrogen during the deposition process can favor a preferential orientation (100) of the Pt deposits [44]. By varying deposition conditions it is expected that different structures and morphologies would be obtained and this would allow the determination of their influence on the oxidation of  $NH_3$ . The pulse method developed in this study consists to apply a cathodic potential (between -0.24 and -0.35 V) for a given time and then to apply an oxidative potential (between 0 and -0.2 V) for a period of time three times longer. This sequence differs from a classical pulse method for which, after application of the cathodic potential, the electrode potential is left at the OCP. The method was optimized by repeating the sequence with reduction and oxidation times ranging from 0.001 to 1 s and 0.003 to 3 s, respectively, as many times as necessary in order to obtain total deposition time of 5, 60 and 600 s. The results of the optimization are presented as Supporting Information (Figure S1).

*Electrochemical measurements.* Electrochemical characterizations were carried out at room temperature in a typical one-compartment cell using a three-electrode configuration with a potentiostat/galvanostat VMP3 (BioLogic Science Instrument). An Ag/AgCl reference electrode ( $E^0 = 0.199$  V vs. NHE) and a platinum gauze counter electrode were

used for all experiments performed in acid media. In alkaline media, a Hg/HgO (1 M KOH) was used as reference electrode. All solutions were degassed by bubbling with nitrogen (grade 4.8) for at least 30 min. Prior to each experiment, the specific area of the Pt deposit was estimated from cyclic voltammetry in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 mV s<sup>-1</sup>) by using the H-adsorption peaks (between 0.2 and -0.2 V) [45-47]. Crystallographic structures of the platinum were determined by the voltammetric features of the H-desorption peaks [44, 48-52]. Based on literature, peaks  $h_1$ ,  $h_2$  and  $h_3$  at -0.1, 0.04 and 0.1 V vs. Ag/AgCl are related to the H-desorption on (110) steps, (100) steps and (100) terraces, respectively, and the peak  $h_4$ , at 0.3 V, corresponds to anion (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) adsorption on (111) terraces. The behavior of the electrodeposited Pt electrodes, when an oxidation/reduction cycling procedure is applied, was investigated. Up to 50 cycles between -0.2 and 0.6 or 1.2 V with a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup> were performed in  $H_2SO_4$  solution and the evolution of the voltammetric profiles was analyzed. The electrocatalytic activity of the Pt electrodes for NH<sub>3</sub> oxidation was investigated by cyclic voltammetry and short potentiostatic experiments (5 min.). A significant decrease of the anodic peak current is seen between the first and the second cycle and this decrease becomes less important on subsequent scans. All the cyclic voltammograms reported in this work are for the second cycle.

Sample characterization. Morphologies of Pt deposits on glassy carbon were observed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) using a JEOL JSM - 7600 TFE microscope at an accelerating voltage of 5 kV.

### 3. Results and discussion

Effect of deposition potential on the behavior of Pt electrode and consequences for the oxidation of ammonia. The cyclic voltammetry behavior of several electrodeposited Pt electrodes in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is compared in Fig. 1 and characterized by the so-called hydrogen adsorption/desorption (between -0.2 and 0.2 V) and double layer (between 0.2 and 0.6 V) regions [44, 46, 48-53]. The former has been extensively studied and corresponds to H-adsorption/desorption on different ordered domains of platinum [44, 51]. During the positive scan, up to four peaks can be observed at -0.12 (h<sub>1</sub>), 0 (h<sub>2</sub>), 0.07 (h<sub>3</sub>) and 0.3 V (h<sub>4</sub>). It is now widely accepted that the h<sub>1</sub> peak corresponds to desorption of the strongly

bonded hydrogen [44]. Based on literature, the peaks  $h_1$ ,  $h_2$  and  $h_3$  at -0.12, 0 and 0.07 V are related to the H-desorption on (110) steps, (100) steps, (100) terraces, respectively, and the peak  $h_4$  at 0.3 V corresponds to  $SO_4^{2-}$  anions adsorption on (111) terraces [48, 51]. The cyclic voltammetric profiles of Pt electrodes, potentiostatically deposited at potentials varying between 0 and -0.3 V, show that the deposition potential play an essential role [29, 41, 42, 44, 49, 54-61]. Platinum polycrystalline electrodes present a typical  $h_2/h_1$  ratio smaller than 0.9 [44, 50, 54]. Figure 2 shows a plot of the  $h_2/h_1$  ratio as a function of the applied potential for the Pt electrodeposition. Pt electrodes prepared at potentials more positive than -0.1 V exhibit polycrystalline behavior, whereas, electrodes electrodeposited at potential less negative than -0.1 V are preferentially oriented [34, 44]. The cyclic voltammetric profiles (Fig. 1) and the  $h_2/h_1$  ratios (Fig. 2) indicate that for deposition potentials between -0.1 and -0.2 V, Pt (100) domains are preferentially exposed to the electrolyte and for deposition potentials more negative than -0.2 V, Pt (111) domains scem to be favored, due to the presence of a well-defined anions (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) adsorption peak at 0.3 V.

The cyclic voltammetry behavior of the electrodeposited Pt electrodes in 0.1 M  $NH_3 + 1$ M KOH is compared in Fig. 3a. A typical broad irreversible anodic peak, corresponding to NH<sub>3</sub> oxidation (Eqs. 1-6), is noticed at -0.25 V [14, 24, 26, 29, 31-33, 35-37, 41]. The decrease of the current for potential more positive than -0.25 V is not due to diffusion limitation but rather the consequence of the poisoning of the Pt surface by adsorbed Nspecies [24, 26, 29]. Figure 3a shows that the activity of the Pt electrodes for ammonia oxidation depends on the electrodeposition potential used to generate the Pt electrodes. More specifically, the ammonia oxidation current reaches a maximum value for an electrodeposition potential of about -0.2 V and decreases for Pt electrodes prepared at more negative and more positive potentials. Interestingly, the cyclic voltammetry behavior of deposited platinum in sulfuric acid and in alkaline media in the presence of ammonia can be related. Indeed, Pt electrodes with the highest  $h_2/h_1$  ratios (Fig. 2), and thus with the largest Pt (100) domains show the highest activity for the electrochemical oxidation of NH<sub>3</sub> (Fig. 3) [27, 31-34, 38, 40]. Fig. 3b also presents a plot of the relative intensity of the  $h_3$  peak (or of the shoulder in some cases) as a function of the deposition potential used to prepare the Pt electrodes. Obviously, the ammonia oxidation current and

the intensity of the  $h_3$  peak are related confirming that Pt electrodes possessing the highest density of (100) large terraces show the best electrochemical properties for the oxidation of NH<sub>3</sub> [38]. A similar conclusion can be reached when the oxidation of ammonia was investigated at a constant potential for Pt electrodes having different proportion of (100) domains (see Supporting Information, Figure S2). Unfortunately, Pt deposition in the hydrogen evolution region (i.e. more negative than -0.2 V) which were expected to provide enhanced activity for the electrochemical oxidation of ammonia, because the platinum electrode would possess a large amount of Pt (100) domains [44, 59], led to Pt electrodes with poor catalytic properties. Potentiostatic deposition of platinum on a glassy carbon substrate seems not to be well adapted to synthesize preferentially oriented Pt (100) electrodes. This growth mechanism is not completely understood yet but the predominance of Pt (100) planes has been attributed to the fact that deposition occurs in the presence of a high concentration of hydrogen trapped in the electrode pores[44].

Effect of the deposition potential when using a pulse potentiostatic electrodeposition method on the behavior of the Pt electrodes and consequence for the oxidation of  $NH_3$ . Platinum electrodes with different preferential orientations and more particularly with the highest possible fraction of (100) domains were prepared by means of a simple pulse potentiostatic deposition method. This method that was developed is based on the postulates that the deposition technique strongly influences the growth of the platinum particles [55, 56] and, that a high concentration of hydrogen leads to the formation of preferentially oriented Pt (100) sites [44]. The deposition method consists to apply a potential (between -0.24 and -0.35 V), sufficient for the reduction of PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> ions for 1 s and then an oxidative potential, chosen in the H<sub>upd</sub> region of platinum (between 0 and - 0.20V) for 3 s. For comparison purpose, a potentiostatic and a pulse method using the open circuit potential (OCP) as rest potential, instead of the oxidative potential, were also tested.

Firstly, the morphology of the platinum deposits on the glassy carbon electrodes was characterized by scanning electron microscopy. The SEM images of Figure 4 show that the glassy carbon substrate is covered by a platinum deposit and that the deposition protocol affects the morphology of the platinum electrodes [58]. For the electrode prepared only by potentiostatic deposition at -0.27 V (Fig. 4a) (i.e. far in the hydrogen evolution region), the substrate is not fully covered by a Pt layer and the deposit consists in cube-like aggregates with sizes around 100-200 µm. For the electrode prepared with a pulse method using a deposition potential of -0.27 V and a rest potential corresponding to the OCP (around 0.5 V) (Fig. 4b), the coverage of the glassy carbon substrate by platinum is also incomplete but the morphology is very different from the previous electrode (Fig. 4a) with a cauliflower-like morphology. For the electrodes obtained with a deposition potential of -0.27 V and an oxidative potential of 0 V, the surface appears homogeneous and smooth. Finally, the electrode prepared with a deposition potential of -0.27 V and an oxidative potential of -0.13 V appears very rough and consists of aggregates with platinum needles and sheets. Changing the deposition conditions permitted to obtain different morphologies for the platinum electrodes in agreement with previous studies dealing with Pt electrodeposition [29, 41, 42, 58]. Because the electrocatalytic oxidation of NH<sub>3</sub> is a very structure sensitive process, it will be interesting to determine if these morphological changes are accompanied by structural differences that can be probed by cyclic voltammetry in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [31, 33, 34, 48, 51].

The cyclic voltammetric profile (only the anodic branch is shown) in the hydrogen desorption region for various electrodes deposited by pulse deposition are compared in Fig. 5 (the deposition parameters are listed in Table 1). It can be noticed that the shape of the current-potential curve changes and that the ratio of the current intensity of peaks  $h_1$  and  $h_2$  and the relative intensity of the peak  $h_3$  evolve when the deposition parameters are varied. This clearly indicates that not only the morphology of the Pt deposits is affected by the pulse method but also the crystallographic structure of the Pt electrode is changed. Table 1 presents the deposition conditions used to obtain Pt electrodes and the relative intensity of peak  $h_1$ ,  $h_2$  and  $h_3$  extracted from the voltammetric curves of Figure 5. As a reminder, peaks  $h_1$ ,  $h_2$  and  $h_3$  are related to the presence of (110) steps, (100) steps and (100) terraces, respectively. The proportion of (100) domains without distinction between steps and terraces is given in the last column of Table 1 (e.g.  $h_2 + h_3$ ). As a general observation, it can be seen that the deposition potential does not really affect the structure of the electrodes whereas the oxidative potential is more influential. When this oxidative

potential is set to 0 V, Pt (110) sites are preferentially formed (i.e., peak  $h_1$  is the most intense) whereas more negative values favor the formation of Pt (100) domains (i.e., peaks  $h_2$  and  $h_3$  increase). Moreover, it seems that for oxidative potentials more negative than -0.13 V, the relative intensity of peak  $h_3$  is the highest, suggesting that under these conditions, the formation of Pt (100) large terraces is favored.

Figure 6 shows a plot of the peak current density for the oxidation of ammonia as a function of the oxidative potential used during the pulse deposition process and also for different deposition potentials; -0.24 (**•**), -0.27 (**•**), -0.30 ( $\Delta$ ) and -0.35 ( $\circ$ ) V. No obvious trend can be seen when the deposition potential is considered. On the other hand, the oxidative potential seems to have a stronger influence on the activity of the electrodes for the oxidation of NH<sub>3</sub> which increases when the oxidative potential is shifted from 0 to -0.1 V and levels off for more negative potential. Interestingly, the influence of the deposition parameters on the activity of platinum in the presence of ammonia seems to track the voltammetry data of platinum electrodes in acidic media as the more active Pt electrodes for ammonia oxidation are characterized by the largest density of (100) sites.

In order to identify the parameters influencing the activity of Pt for the oxidation of ammonia, three representative electrodes were selected. Figure 7 presents the voltammetry data in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. 7a) and for the oxidation of ammonia (Fig. 7b). The highest activity for oxidation of ammonia is observed for a Pt electrode displaying the most intense h<sub>3</sub> peak at 0.1 V which is linked to the presence of the largest proportion of (100) terraces. Another evidence that this Pt electrode, deposited using a reducing potential of -0.27 V and an oxidative potential of -0.13 V, is preferentially oriented (100) is demonstrated by its high h<sub>2</sub>/h<sub>1</sub> ratio. At the opposite, the electrode deposited using a potential of -0.27 V and an oxidative potential of 0 V (grey line) is the least active for ammonia oxidation (i.e., lowest amount of (100) terraces). The third electrode deposited with a potential of -0.27 V and an oxidative potential of -0.2 V (dashed black line) is also preferentially oriented (100) because of its high h<sub>2</sub>/h<sub>1</sub> ratio but in this case the proportion of large (100) terraces (h<sub>3</sub>) is lower. Thus, (100) domains are required to obtain a good Pt electrocatalyst for the oxidation of ammonia but in addition these domains should be large terraces and the presence of defects and steps decrease the Pt electrode activity.

The voltammetric data of Figure 5 was further analyzed and details of such analysis are presented in Figure 8, which shows the activity of the electrodeposited Pt electrodes for the direct electrochemical oxidation of ammonia as a function of the relative intensity of peaks  $h_1$  (110 steps),  $h_2$  (100 steps),  $h_3$  (100 terraces) and  $h_2 + h_3$  (100 domains). Obviously, the activity for ammonia oxidation can be linked to the intensity of peaks  $h_1$ ,  $h_3$  and  $h_2 + h_3$  but not to peak  $h_2$  alone. When the proportion of (110) steps increases the activity becomes lower (Fig. 8a) whereas the activity increases when the proportion of large (100) terraces increases (Fig. 8c). These results clearly confirm that the oxidation of NH<sub>3</sub> on platinum is affected by the crystallography of the electrode [31-34, 38, 39, 62, 63]. Our data demonstrate that the electrochemical behavior of polycrystalline Pt electrodes is consistent with that reported for single crystal electrodes [38].

*Effect of oxidation/reduction cycles (ORC).* The electrochemical behavior of Pt electrodes subjected to oxidation/reduction cycles between -0.2 and 0.6 or 1.2 V is presented in Figures 9a and b, respectively, together with the resulting electrochemical activity for ammonia oxidation (Fig. 9c). Figure 9a shows that the CV of a platinum electrode treated with an aggressive ORC procedure (between -0.2 and 1.2 V) evolves with the number of scans. The peaks  $h_1$  at -0.1 V and  $h_2$  at 0.04 V are barely affected whereas a significant decrease of the peak  $h_3$  at 0.1 V is noticeable and after 50 scans, the initially well-defined peak is transformed into a small shoulder. As a consequence, the activity for ammonia becomes much lower after the ORC treatment (Fig. 9c, dashed grey). Since the presence of peak  $h_3$  is associated with a good electrocatalytic activity of Pt for the oxidation of ammonia, the decrease of activity reported in Figure 9c is in agreement with the CV data recorded in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. 9a). Furthermore, Figure 9b indicates that when the oxidation of Pt is avoided (between -0.2 and 0.6 V), the CV shape of a Pt electrode in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is very stable for 50 scans and accordingly the electrode has nearly the same activity for ammonia oxidation before and after the ORC treatment.

Comparative electrochemical behavior of Pt electrode in alkaline media with and without ammonia. In order to get a better understanding of the NH<sub>3</sub> oxidation reaction mechanism, cyclic voltammetry experiments were performed in 0.2 M NaOH in the absence and presence of 0.1 M NH<sub>3</sub> for electrodes characterized by large (black) and

small (grey) density of Pt (100) domains. As expected and shown in Fig. 10a, the electrode prepared by pulse electrodeposition (black curve) presents a high amount of Pt (100) domains and peak  $h_3$  at 0.1 V is very well-defined indicating that Pt is preferentially oriented (100) [64, 65]. Contrariwise, the electrode prepared by potentiostatic deposition at -0.07 V (grey curve) exhibits a typical platinum polycrystalline behavior [29, 44].

The cyclic voltammetry behavior of these two electrodes in 0.2 M NaOH, shown in displays two noticeable differences. in the Figure 10b, First, hydrogen adsorption/desorption region, the CV of the Pt electrode with the (100) preferential orientation shows the large peak current for the redox wave centered at -0.55 V (black curve). For this electrode, OH<sup>-</sup> ions adsorption occurs at less negative potential (-0.40 V) than for the other electrode (Inset Fig. 10b) [64, 66]. This could explain why preferentially oriented electrodes show superior activity for the oxidation of ammonia. Indeed, the onset of ammonia oxidation (around -0.5 V) occurs at the same potential than OH- adsorption. At this potential, the concentration of the NHx intermediates leading to the formation of N2 is too low to permit their recombination and thus a more positive potential is needed to produce N2 with acceptable rates [31]. If OH<sup>-</sup> adsorption is inhibited on preferentially oriented (100) electrodes, it is reasonable to believe that the concentration of  $NH_x$  species might be higher. Consequently, recombination of  $NH_x$ species is favored and the kinetics of the ammonia oxidation reaction increased. Figure 11 compares two Pt electrodes in the presence of 0.1 M NH<sub>3</sub>. For the Pt polycrystalline electrode (grey line), the peak current density for the ammonia oxidation of around 0.2 mA cm<sup>-2</sup> is consistent with activities reported in the literature when the same experimental conditions are used [34]. For the preferentially oriented Pt (100) electrode with high amount of (100) terraces (black line), the activity for ammonia oxidation is enhanced by a factor two. This result demonstrates that very good electrocatalytic properties can be obtained using a simple one-step electrochemical protocol to prepare Pt polycrystalline electrodes which still exhibit a preferential (100) orientation.

### 4. Conclusion

An innovative pulse method for the electrodeposition of platinum was developed to prepare preferentially oriented Pt (100) electrodes. Platinum electrodes with the highest amount of large (100) terraces and thus to the highest electrocatalytic activity for the oxidation of ammonia, were obtained by applying a reducing potential of -0.27 V for 1 s followed by an oxidative potential of -0.13 V for 3 s. The preferentially oriented Pt (100) electrodes show very good activities for the oxidation of ammonia and it is clear that the crystallographic structure of platinum plays an essential role in its electrocatalytic activity for the preferentially oriented Pt (100) electrode is very stable and its activity for the electrochemical oxidation of ammonia is not affected. This electrode show improved kinetics for ammonia oxidation probably because NH<sub>2</sub> intermediates can easily recombine [31]. This could be explained by a lower adsorption energy of NH<sub>2</sub> on these Pt (100) sites and by the lower concentration of OH ads ions which compete with NH<sub>2</sub> adsorption at low oxidation potential.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the "Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies" (FQRNT) and NanoQAM for financial support of this work and P. Plamondon (Université de Montréal) for SEM observations.

### References

[1] D. Corbisier, Y. Vanlangendonck, A. Van Lierde, Electrochemical device and method for the removal of ammonium and nitrate ions contained in liquid effluents, in, Belgique, 2005.

[2] A. Kapalka, S. Fierro, Z. Frontistis, A. Katsaounis, O. Frey, M. Koudelka, C. Comninellis, K.M. Udert, Electrochemistry Communications, 11 (2009) 1590-1592.

[3] A. Kapałka, L. Joss, Á. Anglada, C. Comninellis, K.M. Udert, Electrochemistry Communications, 12 (2010) 1714-1717.

[4] K.W. Kim, Y.J. Kim, I.T. Kim, G.I. Park, E.H. Lee, Electrochimica Acta, 50 (2005)4356-4364.

[5] K.W. Kim, Y.J. Kim, I.T. Kim, G.I. Park, E.H. Lee, Water Research, 40 (2006) 1431-1441.

[6] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Water Research, 44 (2010) 1918-1926.

[7] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Journal of Hazardous Materials, 192 (2011) 507-513.

[8] Y. Vanlangendonck, D. Corbisier, A. Van Lierde, Water Research, 39 (2005) 3028-3034.

[9] E.J. Cairns, E.L. Simons, A.D. Tevebaugh, Nature, 217 (1968) 780-781.

[10] R. Lan, S. Tao, Electrochemical and Solid-State Letters, 13 (2010) B83-B86.

[11] N.V. Rees, R.G. Compton, Energy and Environmental Science, 4 (2011) 1255-1260.

[12] L. Wu, T. Xu, D. Wu, X. Zheng, Journal of Membrane Science, 310 (2008) 577-585.

[13] R. Lan, J.T.S. Irvine, S. Tao, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 1482-1494. [14] M. Muthuvel, G.G. Botte, Trends in ammonia electrolysis, in: R.E. White (Ed.) Modern aspects of electrochemistry, Springer, New York, 2009, pp. 207-243.

[15] F. Vitse, M. Cooper, G.G. Botte, Journal of Power Sources, 142 (2005) 18-26.

[16] S.F. Yin, B.Q. Xu, X.P. Zhou, C.T. Au, Applied Catalysis A: General, 277 (2004) 1-9.

[17] C. Zamfirescu, I. Dincer, Journal of Power Sources, 185 (2008) 459-465.

[18] C. Zamfirescu, I. Dincer, Fuel Processing Technology, 90 (2009) 729-737.

[19] N.J.J. Dekker, G. Rietveld, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 3 (2006) 499-502.

[20] M. Krumpelt, T.R. Krause, J.D. Carter, J.P. Kopasz, S. Ahmed, Catalysis Today, 77 (2002) 3-16.

[21] N. Maffei, L. Pelletier, J.P. Charland, A. McFarlan, Journal of Power Sources, 140 (2005) 264-267.

[22] K. Xie, Q. Ma, B. Lin, Y. Jiang, J. Gao, X. Liu, G. Meng, Journal of Power Sources, 170 (2007) 38-41.

[23] L. Candido, J.A.C.P. Gomes, Materials Chemistry and Physics, 129 (2011) 1146-1151.

[24] A.C.A. De Vooys, M.T.M. Koper, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, Journal of Electroanalytical Chemistry, 506 (2001) 127-137.

[25] K. Endo, Y. Katayama, T. Miura, Electrochimica Acta, 50 (2005) 2181-2185.

[26] H. Gerischer, A. Mauerer, Journal of Electroanalytical Chemistry, 25 (1970) 421-433.

[27] I. Gonzalez-Gonzalez, Y. Hernandez-Lebron, E. Nicolau, C.R. Cabrera, ECS Transactions, 33 (2010) 201-209.

[28] J.F.E. Gootzen, A.H. Wonders, W. Visscher, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, Electrochimica Acta, 43 (1998) 1851-1861.

[29] S. Le Vot, D. Reyter, L. Roue, D. Belanger, Journal of the Electrochemical Society, 159 (2012) F91-F96.

[30] H.G. Oswin, M. Salomon, Can. J. Chem., 41 (1963) 1686-1694.

[31] V. Rosca, M.T.M. Koper, Physical Chemistry Chemical Physics, 8 (2006) 2513-2524.

[32] F.J. Vidal-Iglesias, N. Garcia-Araez, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 5 (2003) 22-26.

[33] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Power Sources, 171 (2007) 448-456.

[34] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, V. Montiel, J.M. Feliu,A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 6 (2004) 1080-1084.

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

[36] N.J. Bunce, D. Bejan, Electrochimica Acta, 56 (2011) 8085-8093.

[37] V. Rosca, M. Duca, M.T. DeGroot, M.T.M. Koper, Chemical Reviews, 109 (2009) 2209-2244.

[38] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 12914-12919.

[39] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, H. Baltruschat, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 588 (2006) 331-338.

[40] Y.F. Zeng, R. Imbihl, Journal of Catalysis, 261 (2009) 129-136.

[41] J. Liu, C. Zhong, Y. Yang, Y.T. Wu, A.K. Jiang, Y.D. Deng, Z. Zhang, W.B. Hu, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 8981-8987.

[42] C. Zhong, W.B. Hu, Y.F. Cheng, Journal of Power Sources, 196 (2011) 8064-8072.

[43] J.V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, R.M. Penner, Journal of Physical Chemistry B, 102 (1998) 1166-1175.

[44] S. Garbarino, A. Ponrouch, S. Pronovost, J. Gaudet, D. Guay, Electrochemistry Communications, 11 (2009) 1924-1927.

[45] A.N. Correia, L.H. Mascaro, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, Electrochimica Acta, 42 (1997) 493-495.

[46] J.M. Dona Rodriguez, J.A.H. Melian, J.P. Pena, Journal of Chemical Education, 77 (2000) 1195-1197.

[47] A.J. Motheo, S.A.S. Machado, M.H. Van Kampen, J.R. Santos Jr, J. Braz. Chem. Soc., 4 (1993) 122-127.

[48] Q.S. Chen, F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, S.G. Sun, J.M. Feliu, Chemical Science, 3 (2012) 136-147.

[49] Q. Cheng, Y.X. Jiang, N. Tian, Z.Y. Zhou, S.G. Sun, Electrochimica Acta, 55 (2010) 8273-8279.

[50] J. Clavilier, J.M. Orts, R. Gómez, J.M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 404 (1996) 281-289.

[51] J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, Physical Chemistry Chemical Physics, 10 (2008) 1359-1373.

[52] Z.Y. Zhou, Z.Z. Huang, D.J. Chen, Q. Wang, N. Tian, S.G. Sun, Angewandte Chemie - International Edition, 49 (2010) 411-414.

[53] A. Björling, E. Herrero, J.M. Feliu, Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 15509-15515.

[54] O.V. Cherstiouk, A.N. Gavrilov, L.M. Plyasova, I.Y. Molina, G.A. Tsirlina, E.R. Savinova, Journal of Solid State Electrochemistry, 12 (2008) 497-509.

[55] S. Dominguez-Dominguez, J. Arias-Pardilla, A. Berenguer-Murcia, E. Morallon, D.Cazorla-Amoros, Journal of Applied Electrochemistry, 38 (2008) 259-268.

[56] F. Gloaguen, J.M. Léger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, Electrochimica Acta, 44 (1999) 1805-1816.

[57] H. Jeon, J. Joo, Y. Kwon, S. Uhm, J. Lee, Journal of Power Sources, 195 (2010) 5929-5933.

[58] C. Paoletti, A. Cemmi, L. Giorgi, R. Giorgi, L. Pilloni, E. Serra, M. Pasquali, Journal of Power Sources, 183 (2008) 84-91.

[59] A. Ponrouch, S. Garbarino, S. Pronovost, P.L. Taberna, P. Simon, D. Guay, Journal of the Electrochemical Society, 157 (2010) K59-K65.

[60] L. Wei, Y.J. Fan, N. Tian, Z.Y. Zhou, X.Q. Zhao, B.W. Mao, S.G. Sun, Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012) 2040-2044.

[61] H. Zhang, F. Jiang, R. Zhou, Y. Du, P. Yang, C. Wang, J. Xu, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011) 15052-15059.

[62] M.T.M. Koper, Nanoscale, 3 (2011) 2054-2073.

[63] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, J.M. Pérez, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 8 (2006) 102-106.

[64] R.M. Arán-Ais, M.C. Figueiredo, F.J. Vidal-Iglesias, V. Climent, E. Herrero, J.M. Feliu, Electrochimica Acta, 58 (2011) 184-192.

[65] F.J. Vidal-Iglesias, R.M. Arán-Ais, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J.M. Feliu, ACS Catalysis, 2 (2012) 901-910.

[66] D.F. Van Der Vliet, M.T.M. Koper, Surface Science, 604 (2010) 1912-1918.

### **Figure Captions**

Figure 1. Cyclic voltammograms of Pt electrodeposited on glassy carbon in 0.5 M  $H_2SO_4$  at a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>. Deposition potentials vary between 0 and -0.3 V.

**Figure 2.** Plot of  $h_2/h_1$  ratio, where  $h_1$  and  $h_2$  are the relative intensities of the Hdesorption peaks of the cyclic voltammetry profiles presented in Fig. 1, as a function of the deposition potential used to prepare the Pt electrodes.

**Figure 3.** a) Cyclic voltammograms of Pt electrodeposited on glassy carbon in 0.1 M  $NH_3 + 1$  M KOH, for the Pt coated electrodes presented in Figs.1 and b) Current density of the  $NH_3$  oxidation peak and relative intensity of the H-desorption peak  $h_3$  (see Fig. 1) as a function of the deposition potential used to prepare the Pt electrodes.

**Figure 4.** SEM images of Pt after: a) potentiostatic electrodeposition on glassy carbon electrode for 10 min. at -0.27 V and b), c) and d) after pulse electrodeposition for 10 min. b) The deposition potential (-0.27 V) was applied for 1 s and then the electrode potential was set at open-circuit potential for 3 s. c) and d) The deposition potential (-0.27 V) was applied for 1 s and then an oxidative potential of 0 (c) and -0.13 V (d) was applied to the electrode for 3 s.

Figure 5. Cyclic voltammograms of Pt electrodeposited on glassy carbon in 0.5 M  $H_2SO_4$  at a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>. Reduction and oxidative potentials of the pulse sequence are given on the figure. Only the anodic branch in the H-desorption region is shown to compare peaks  $h_1$ ,  $h_2$  and  $h_3$ .

**Figure 6.** Plot of the current density of the NH<sub>3</sub> oxidation peak as a function of the oxidative potential used in the pulse deposition sequence. In this sequence, a reducing potential of -0.24 (**n**), -0.27 (**•**), -0.30 ( $\Delta$ ) and -0.35 ( $\circ$ ) V is applied. See the text and Table 1 for more details concerning the electrodeposition procedure.

Figure 7. Cyclic voltammograms of three representative electrodes, corresponding to # 6, 8 and 10 in Table 1, in a) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 mV s<sup>-1</sup>) and b) 0.1 M NH<sub>3</sub> + 1 M KOH. Scan rate = 20 mV s<sup>-1</sup>.

Figure 8. Plot of the current density of the NH<sub>3</sub> oxidation peak for the electrodeposited Pt electrodes as a function of the relative intensity of the H-desorption peaks: a)  $h_1$ , b)  $h_2+h_3$ , c)  $h_2$  and d)  $h_3$ .

**Figure 9.** Cyclic voltammograms of Pt electrodes in 0.5 M  $H_2SO_4$  at a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>. 50 cycles recorded between a) -0.2 and 1.2 V and b) -0.2 and 0.6 V. c) Cyclic voltammograms of Pt electrodeposited on glassy carbon in 0.1 M NH<sub>3</sub> + 1 M KOH before (solid line) and after (dashed line) an oxidation/reduction cycling procedure between -0.2 and 1.2 V (grey line) and between -0.2 and 0.6 V (black line).

**Figure 10.** Cyclic voltammograms of Pt electrodeposited on glassy carbon in: a) 0.5 M  $H_2SO_4$  (50 mV s<sup>-1</sup>) and b) 0.2 M NaOH (10 mV s<sup>-1</sup>). Pt deposits are prepared by potentiostatic for 10 min at -0.07 V (grey line) to obtain a Pt polycrystalline electrode and by pulse electrodeposition (black line) to obtain a preferentially oriented Pt (100) electrode (correspond to # 8 on Table 1)

**Figure 11.** Cyclic voltammograms of Pt electrodeposited on glassy carbon in 0.1 M NH<sub>3</sub> + 0.2 M NaOH, for the two Pt coated electrodes presented in Fig. 10.

**Table 1.** Deposition parameters and relative intensities of the peaks  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ , and  $h_2+h_3$  of various Pt deposits, calculated from the voltammetric profiles presented in Fig. 5.









Figure 3





Potentiostatic at -0.27 V



Pulse method; -0.27 / 0 V



Pulse method; -0.27 V / OCP (0.5 V)



Pulse method; -0.27 / -0.13 V







-0.3 / -0.2 V -0.27 / -0.13 V -0.35 / -0.13 V -0.35 / -0,2 V -0.24 / -0.2 V -0.3 / -0.17 V -0.27 / -0.17 V -0.24 / -0.17 V -0.3 / -0.13 V -0.3 / -0.07 V ~0.35 / -0.17 V -0.27 / -0.2 V -0.24 / -0.13 V -0.35 / -0.07 V -0.24 / -0.07 V -0,27 / -0.07 V -0.3/0V -0.27 / 0 V -0.35 / 0 V -0.24 / 0 V





Figure 7















Figure 11


Sample	Deposition (1 s)	Oxidation (3 s)	Relative in	tensity of H-de	sorption pea	k (%)
#	E / V vs.	Ag/AgCl	$h_1$	h <sub>2</sub>	h <sub>3</sub>	h <sub>2</sub> +h <sub>3</sub>
1	-0.24	0	43.1	41.7	15.3	56.9
2	-0.24	-0.07	37.9	44.6	17.5	62.1
3	-0.24	-0.13	39.1	41.5	19.3	60.9
4	-0.24	-0.17	37.0	41.6	21.5	63.0
5	-0.24	-0.2	39.3	39.3	21.4	60.7
6	-0.27	0	43.1	39.7	17.2	56.9
7	-0.27	-0.07	37.5	44.9	17.6	62.5
8	-0.27	-0.13	36.2	39.9	23.9	63.8
9	-0.27	-0.17	38.5	38.5	23.1	61.5
10	-0.27	-0.2	38.8	42.1	19.1	61.2
11	-0.3	0	41.6	41.6	16.9	58.4
12	-0.3	-0.07	38.9	41.0	20.1	61.1
13	-0.3	-0.13	35.3	45.3	19.4	64.7
14	-0.3	-0.17	37.0	40.7	22.2	63.0
15	-0.3	-0.2	35.6	41.5	22.9	64.4
16	-0.35	0	43.3	40.2	16.5	56.7
17	-0.35	-0.07	40.3	41.0	18.7	59.7
18	-0.35	-0.13	36.8	38.7	24.5	63.2
19	-0.35	-0.17	37.0	42.8	20.2	63.0
20	-0.35	-0.2	40.4	38.3	21.3	59.6

Tab	le 1
1 400	

#### SUPPLEMENTARY INFORMATION

Study of the electrochemical oxidation of ammonia on platinum in alkaline solution: effect of electrodeposition potential on the activity of platinum.

Steven Le Vot, Lionel Roué and Daniel Bélanger

Optimization of the pulse method for the electrosynthesis of Pt electrodes; Electrochemical behavior of Pt electrodes for the oxidation of NH<sub>3</sub>. The deposition of Pt electrode was optimized by investigating the influence of the electrodeposition time. The combination of a reduction potential of -0.27 V and an oxidative potential of -0.13 V were used to prepare Pt electrodes with the best activity for the oxidation of ammonia. The pulse method developed in this study consists to apply the reduction potential for a given time (between 0.001 and 1 s) and then to apply an oxidative potential for a period of time three times longer. The method was optimized by repeating the sequence as many times as necessary in order to obtain total deposition time of 5, 60 and 600 s. Figure S1 shows a plot of the peak current (from CV experiments) for the oxidation of ammonia as a function of the reduction time used for a single period of the sequence. The optimum electroactivity for ammonia oxidation was obtained when the deposition of Pt was carried out by initially applying a potential to reduce  $PtCl_6^{2-}$  for 0.1 s and thereafter, the potential of the electrode was set at an oxidative potential for 0.3 s. This sequence was repeated 600 times to obtain a total deposition time of 10 min. In this case, the electrochemical activity for the oxidation of ammonia was found to be almost independent of the time of the reduction potential in the range from 0.1 to 1 s (data only between 0.1 and 0.5 s is shown in Figure S1).

Figure S2a shows the current-time transients for the oxidation of ammonia at -0.25 V for 300 s for two Pt electrodes with one having a higher amount of large (100) terraces (black curve). The electrodes were prepared by pulse electrodeposition according to experimental conditions described in Table 1 for electrodes #1 and 14. Their cyclic voltammetry behavior in 0.5 M  $H_2SO_4$  is compared in Figure S2b. The electrode

deposited using a reducing potential of -0.3 V and an oxidative potential of -0.17 V is characteristic of a preferentially oriented Pt (100) electrode because of the  $h_2/h_1$  ratio > 1 and the observation of a well-defined peak  $h_3$ . When ammonia is electrochemically oxidized with these electrodes (Fig. S2a), the current density for the preferentially oriented Pt (100) electrode is the highest. This is in good agreement with cyclic voltammetry experiments (Figs. 3a, 6 and 8b). Moreover, with the current-time responses, the poisoning rate of the electrode can be estimated from the slope of the transients at longer time [1]. In this case, the current-time response is similar for both electrodes indicating that the poisoning rate is the same [1]. These results suggest that using a preferentially oriented Pt (100) electrode improves the kinetics of the oxidation of ammonia but does not inhibit Pt poisoning effect.

### Reference

[1] S. Le Vot, D. Reyter, L. Roue, D. Belanger, Journal of the Electrochemical Society, 159 (2012) F91-F96.

**Figure S1.** Plot of the current density of the  $NH_3$  oxidation peak, for the Pt deposits, as a function of the time of a single reduction period of the pulse electrodeposition, for total deposition time of 5, 60 and 600 s.

**Figure S2.** a) Cyclic voltammograms of two Pt electrodes, which correspond to # 1 (grey line) and # 14 (black line) in Table 1, in 0.5 M  $H_2SO_4$  at a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup> and b) Current-time responses for these two Pt electrodes, in 0.1 M NH<sub>3</sub> + 1 M KOH, for 10 s at -1 V (cleaning) followed by 300 s at -0.25 V (NH<sub>3</sub> oxidation) repeated 3 times.









# Rapport 1

### Étude de l'électrooxydation de l'ammoniaque sur des composés bimétalliques Pt<sub>(x)</sub>-Au<sub>(1-x)</sub>

### **1. Introduction**

Cette brève introduction permet de présenter les motivations de cette étude. En effet, comme expliqué en détails dans le chapitre 3 de cette thèse, l'un des principaux problèmes du platine (hormis son prix) est qu'il s'empoisonne lors de l'oxydation de NH<sub>3</sub>. L'empoisonnement de la surface est dû à la présence d'espèces inactives N<sub>ads</sub> à la surface de l'électrode dont l'énergie d'adsorption est trop importante pour permettre leur recombinaison en N<sub>2</sub> [1]. L'oxydation de NH<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> ne peut donc avoir lieu si N<sub>ads</sub> est formé [1]. Le mécanisme d'oxydation de l'ammoniaque s'écrit de la manière suivante.

$$NH_{3 (aq)} \rightarrow NH_{3, ads}$$
 (1)

$$NH_{3, ads} + OH^{-} \rightarrow NH_{2, ads} + H_2O + e^{-}$$
<sup>(2)</sup>

$$NH_{2, ads} + OH^{-} \rightarrow NH_{ads} + H_2O + e^{-}$$
 (3)

$$NH_{x, ads} + NH_{y, ads} \rightarrow N_2 H_{x+y, ads}$$
<sup>(4)</sup>

$$N_2H_{x+y, ads} + (x + y) OH^- \rightarrow N_2 + (x + y) H_2O + (x + y) e^-$$
 (5)

$$NH_{ads} + OH^{-} \rightarrow N_{ads} + H_2O + e^{-}$$
(6)

(avec x = 1 ou 2 et y = 1 ou 2)

De Vooys et al. ont classé les métaux de transition selon leur affinité pour  $N_{ads}$  [2]:

Ru > Rh > Pd > Ir > Pt >> Au, Ag et Cu

Ils ont démontré que seul le platine et l'iridium montrent une activité électrocatalytique intéressante pour l'oxydation de NH<sub>3</sub> en milieu alcalin car ils sont les

seuls matériaux à posséder une capacité de déshydrogénation suffisante tout en ayant une faible affinité pour N<sub>ads</sub> [2].

L'hypothèse de base de ce travail stipule que par un effet de synergie entre le platine et l'or, la diminution de l'affinité du platine pour  $N_{ads}$  permettrait alors d'améliorer les propriétés des électrocatalyseurs synthétisées. Ce travail présente l'étude d'électrocatalyseurs  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> pour l'électrooxydation de l'ammoniaque. Les électrocatalyseurs ont été préparés par électrodéposition, caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons-X (DRX) et spectroscopie des photoélectrons-X (XPS) et leur comportement électrochimique a été étudié en présence d'ammoniaque. Le but est d'obtenir une large gamme de compositions atomiques  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> afin d'étudier leur influence sur les activités électrochimiques des composés préparés.

### 2. Partie expérimentale

Préparation des électrodes : les électrodes  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> ont été préparées par coélectrodéposition à partir d'une solution de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> et de HAuCl<sub>4</sub> (Aldrich, >99,9%) dissous dans une solution aqueuse d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) 0,5 M (Fischer, >95%). Toutes les solutions utilisées dans ce travail ont été préparées en utilisant de l'eau Nanopure ( $\rho > 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) et ont été purgées avec de l'azote (grade 4,8) pendant un minimum de 30 min. avant chaque expérience. Des disques de graphite (diamètre = 1 cm) et des électrodes de carbone vitreux (diamètre = 3 mm) (BASi) ont été utilisées comme substrats. Les disques de graphite ont été soigneusement polis puis ont subi un nettoyage, en trois étapes, dans un bain à ultrasons (60 min. dans l'eau, 30 min. dans l'acide nitrique et 30 min. dans le méthanol). Les électrodes de carbone vitreux ont également été soigneusement polies et ont ensuite été nettoyées dans un bain à ultrasons pendant 5 min. dans l'eau. Les dépôts de  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> ont été effectués à potentiel constant (0,15 ou -0,20 V vs. Ag/AgCl ), pendant 60 min. sur les disques de graphite et pendant 10 min. sur les électrodes de carbone vitreux. Les dépôts sur les électrodes de graphite ont été utilisés pour les caractérisations physico-chimiques (MEB, DRX, XPS) et les électrodes de carbone vitreux pour les études électrochimiques. Des études préliminaires ont permis de

déterminer que, dans ce cas, la nature du substrat n'influence pas les résultats obtenus, ce qui permet d'utiliser les deux types d'électrodes indifféremment.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique à un compartiment en utilisant un montage classique à trois électrodes ou le composé  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> est l'électrode de travail, une grille de platine sert de contre électrode et une électrode de référence Ag/AgCl (KCl saturé), pour les expériences en milieu acide, ou Hg/HgO (1 M KOH) pour les expériences en milieu basique, permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Les expériences sont réalisées avec un potentiostat/galvanostat VMP3 (BioLogic Science Instrument). Les surfaces électroactives des électrodes ont été déterminées dans une solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en utilisant les vagues redox d'adsorption d'hydrogène sur le platine [3-5]. Cette mesure donne la surface électrochimiques des électrodes Pt<sub>(x)</sub>-Au<sub>(1-x)</sub> ont été étudiées dans une solution 1 M KOH + x M NH<sub>3</sub> (x = 0; 0,005 et 0,1 M)

Les caractérisations physico-chimiques (MEB, DRX et XPS) ont été réalisées en utilisant les appareils et procédures détaillées dans la partie expérimentale de l'article 3 sur les alliages  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$ .

#### 3. Résultats et discussion

Les morphologies des dépôts Pt-Au sur des substrats de carbone graphite ont été observées par microscopie électronique à balayage. La Figure 1 présente les images MEB pour 6 dépôts pour lesquels le potentiel et les concentrations en complexes métalliques d'or et en platine ont été variés. Un dépôt d'or seul (Fig. 1d) obtenu à un potentiel de 0,15 V consiste en des agrégats dentritiques. L'adhésion du dépôt est très faible puisqu'un simple contact avec un élément extérieur (comme une pince ou un doigt par exemple) suffit à détériorer le film d'or de manière conséquente. Cette conclusion se base uniquement sur ces observations et les propriétés d'adhésion des films n'ont pas été étudiées en détail au moyen d'essais mécaniques mais, à première vue, il semble tout de même assez évident que les dépôts d'or adhèrent moins bien à la surface du carbone que ceux de platine. Les dépôts obtenus par coélectrodéposition d'or et de platine présentent des morphologies très différentes selon les paramètres de déposition sélectionnés. Pour des dépôts effectués à 0,15 V, on constate que le ratio [PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>/AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] de la solution de déposition influe sur la morphologie. Pour un ratio Pt<sub>1</sub>Au<sub>2</sub> (Fig. 1a), le dépôt consiste, comme pour l'or seul (Fig. 1d), en des agrégats dendritiques. Lorsque que la quantité de platine est augmentée (Figs. 1b et 1c), les agrégats des dépôts sont de forme sphérique. On constate que pour un ratio Pt<sub>3</sub>Au<sub>2</sub> les sphères semblent être plus homogènes que pour un ratio Pt<sub>4</sub>Au<sub>1</sub>. Pour ces deux derniers ratios de concentration, des dépôts à un potentiel de -0.2 V, qui correspond à un potentiel typiquement utilisé pour l'électrodéposition de platine, ont été effectués et les images MEB correspondantes sont présentées dans les Figures le et 1f. Les morphologies des films obtenus sont plus hétérogènes et présentent une plus grande rugosité. Ces observations sont tout à fait consistantes avec les morphologies obtenues pour les dépôts de platine à 0.15 et -0.2 V [6-10]. Pour les dépôts bimétalliques Pt-Au, il apparaît clairement que les concentrations en ions PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> et AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> et le potentiel de déposition influent directement sur la morphologie des électrodes synthétisées.



Figure 1 : Images MEB des électrocatalyseurs  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> préparés par électrodéposition pour différents ratios [PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>/AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] et pour différents potentiels de dépôt.

Pour tous les résultats présentés dans la suite de ce rapport, les dépôts ont été effectués à un potentiel de -0,2 V. Les ratios de concentration  $[PtCl_6^{2-}/AuCl_4^{-}]$  ont été variés dans le but d'obtenir des compositions d'électrodes  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> différentes.

Les 6 électrodes préparées en utilisant les ratios de concentration [PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>/AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] suivants : 0:4; 1:4; 1:2; 3:2, 5:1 et 4:0, ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes correspondants au pic de diffraction des plans (111) d'un réseau cubique à faces centrées (cfc) sont présentés sur la Figure 2. Les compositions atomiques des électrodes ont été estimées grâce aux positions des pics sur l'axe 20 en utilisant la loi de Vegard [11]. Cette loi prédit que pour un alliage constitué de deux métaux de même structures cristallines, le paramètre (a) de sa maille cristalline est proportionnel à la quantité d'éléments  $M^1$  et  $M^2$  qui constituent cet alliage  $M^1_{(x)}-M^2_{(1-x)}$ . Les compositions atomiques déterminées sont reportées sur la Figure 2. Comme attendu, la composition atomique en platine des électrodes est de plus en plus importante à mesure que le ratio de concentration [PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>/AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] augmente. La relation entre la concentration atomique de Pt dans le dépôt et celle dans la solution de déposition est montrée sur la Figure 3. La composition de l'électrode varie proportionnellement avec la proportion d'ions PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> dans la solution de plaquage. Il est intéressant de noter que non seulement la position des pics de diffraction, mais aussi la largeur des pics à mi hauteur varient en fonction de la composition atomique des électrodes. Selon la formule de Scherrer cela signifie que la tailles de cristallites décroit lorsque les électrodes s'enrichissent en platine (de plus de 40 à environ 15 nm) [11, 12]. Notons que ces valeurs sont approximatives car l'élargissement des pics peut être partiellement dû à la présence de micro-contraintes (induites par des défauts structuraux tels que des lacunes ou des défauts d'empilements) qui perturbent le réseau cristallin.



Figure 2 : Spectres DRX du pic (111) des composés  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> obtenus par électrodéposition sur graphite, à -0,2 V, pendant 60 min. pour différents ratios [PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> /AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] tels qu'indiqués sur la figure. La composition atomique en or du dépôt est aussi donnée sur la figure.



Figure 3 : Variation du pourcentage atomique de platine des électrodes  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(l-x)</sub> avec le pourcentage atomique d'ions  $PtCl_6^{2-}$  présents dans la solution de plaquage. Les électrodes sont obtenues par électrodéposition sur graphite à -0,2 V pendant 60 min. pour différents ratios  $[PtCl_6^{2-}/AuCl_4^{-}]$  et présentées dans la figures 2.

Ces électrodes ont ensuite été caractérisées par spectroscopie des photoélectrons X dans le but de déterminer leur composition de surface. Cette analyse permet également d'apporter un complément d'information aux analyses DRX précédemment discutées. La Figure 4 présente les spectres haute résolution enregistrés pour les quatre électrodes bimétalliques  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub>. Les compositions des électrodes ont été déterminées en intégrant les pics correspondant à l'or et au platine et sont reportés sur la Figure 4. Dans tous les cas, les spectres sont caractérisés par la présence des pics Pt 4f (entre 70 et 80 eV) et Au 4f (entre 80 et 90 eV) [13]. Les énergies de liaison pour les pics Au 4f<sub>7/2</sub> et Au 4f<sub>5/2</sub> sont respectivement comprises entre 83.7 et 83.9 eV et entre 87.4 et 87.6 eV. À noter que leurs valeurs sont légèrement décalées vers les plus faibles énergies de liaison par rapport aux valeurs théoriques correspondant à Au<sup>0</sup> [13]. La Figure 5 montre que le décalage des pics augmente quand la fraction d'or des électrodes diminue (Figs. 5c et 5d), ce qui pourrait indiquer la formation d'un alliage Pt-Au [13, 14]. Les énergies de liaison pour les pics Pt 4f<sub>7/2</sub> et 4f<sub>5/2</sub> sont respectivement comprises entre 70.6 et 70.9 eV et entre 73.8 et 74.2 eV et, comme pour l'or, ces valeurs, sont plus faibles que les valeurs typiques

pour  $Pt^0$  [13]. Le décalage des énergies de liaison (Figs. 5a et 5b) vers les plus faibles valeurs pourrait également témoigner de la formation d'un alliage Pt-Au [13, 14]. Le fait que la Figure 5 ne montre pas de relation strictement linéaire entre le décalage du pic correspondant à un élément donné et la fraction de platine de l'électrode provient du fait que d'autres contributions doivent être prises en compte, due à la présence d'oxydes métalliques qui sont très probablement formés dès que l'électrode entre en contact avec l'air ambiant. En effet, les spectres enregistrés dans la région du platine (entre 70 et 80 eV) montrent une enveloppe complexe avec des pics Pt 4f très larges qui indiquent la présence de platine sous forme oxydée (PtO<sub>2</sub>, Pt(OH)<sub>2</sub>). Les énergies de liaison pour ces espèces sont 72.5 et 75.8 eV pour les pics Pt 4f<sub>7/2</sub> et Pt 4f<sub>5/2</sub>, respectivement [15].



Figure 4 : Spectres XPS haute résolution dans les régions Pt 4f (entre 70 et 80 eV) et Au 4f (entre 80 et 90 eV) pour les composés  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> obtenus par électrodéposition sur graphite, à -0,2 V pendant 60 min. pour différents ratios [PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>/AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>].



Figure 5 : Variation des énergies de liaison des pics : a) Pt  $4f_{7/2}$ ; b) Pt  $4f_{5/2}$ ; c)Au  $4f_{7/2}$ ; et d) Au  $4f_{5/2}$  avec le pourcentage atomique de platine des électrodes  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub>. Les électrodes sont obtenues par électrodéposition sur graphite à -0,2 V pendant 60 min. pour différents ratios [PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>/AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] et présentées dans les figures 2 et 4.

La Figure 6 montre la relation entre le pourcentage atomique de platine (Pt at. %) déterminé par XPS et le paramètre de maille (a) déterminé par DRX pour les électrodes  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub>. La relation linéaire observée entre ces deux paramètres indique clairement que la composition atomique de l'électrode massive est la même que celle de la surface. Comme la variation du paramètre de maille des composés  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> obéit à la loi de Vegard, tout indique dans cette Figure 6, que l'or et le platine sont alliés, que les dépôts sont homogènes et qu'il n'y a pas d'effet de ségrégation de surface pour les composés synthétisés [11].



Figure 6 : Variation du pourcentage atomique de platine des électrodes  $Pt_{(x)}$ - $Au_{(1-x)}$  avec le paramètre de maille (a), déterminé par DRX. Les électrodes sont obtenues par électrodéposition sur graphite, à -0,2 V pendant 60 min. pour différents ratios  $[PtCl_6^{2-}/AuCl_4^{-}]$  et présentées dans les figures 2 et 4.

Le comportement électrochimique des composés synthétisés a été étudié en milieu alcalin en présence ou non d'ammoniaque. La Figure 7 montre le voltampérogramme cyclique d'une électrode d'or préparée par électrodéposition dans une solution 1 M KOH (trait interrompu) et dans une solution 0,1 M NH<sub>3</sub> + 1 M KOH (trait plein). En milieu KOH et en absence d'ammoniaque, le voltampérogramme cyclique obtenu est typique de celui d'une électrode métallique avec la zone de double couche électrochimique (entre - 0,9 et -0,4 V) et la zone des oxydes (entre -0,4 et 1,2 V) [16, 17]. Lors du balayage positif, l'adsorption des ions hydroxydes OH se produit à -0,2 V, s'en suit une réaction chimique d'échange entre les ions OH <sup>δ-</sup> et les atomes d'or Au<sup>δ+</sup> qui permet l'oxydation de l'or (à environ 0,25 V) pour former Au(OH)<sub>3</sub> [16]. Le processus de réduction est plus direct puisque les oxydes d'or sont réduits à leur forme métallique en acceptant 3 électrons [16, 17]. Cela explique que lors du balayage négatif un seul pic intense soit observé (à environ 0,15 V). En fait, un deuxième petit pic est également observé à environ -0,15 V et résulte de la formation d'oxydes de plus grande valence que le composé Au(OH)<sub>3</sub>. Ces oxydes formés à potentiels plus positifs que 0,6 V sont appelés

en anglais « hydrous oxides » et correspondent d'après Burke et Nugent à un comportement anormal de l'or (par opposition au mécanisme classique d'oxydo-réduction des oxydes de surface) [16, 17]. En présence d'ammoniaque (trait plein), on remarque l'apparition du pic très intense à 0,4 V qui correspond au phénomène d'électrodissolution de l'or qui est fortement favorisée en présence de NH<sub>3</sub> [18, 19]. Lorsqu'un potentiel plus positif qu'environ 0,15 V est appliqué, un atome d'or  $(Au^{\delta+})$  réagit avec 2 molécules d'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) pour former le complexe Au(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> [2, 18, 19]. En conséquent, il ne faudra jamais imposé un potentiel plus positif que 0 V aux électrodes Pt<sub>(x)</sub>-Au<sub>(1-x)</sub>, au risque de voir l'or se dissoudre dans la solution à analyser. D'autre part, il est connu que les métaux de transition qui présentent une activité catalytique pour l'oxydation directe de l'ammoniaque montrent tous un pic d'oxydation à -0,2 V correspondant à l'oxydation de NH<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> [2]. Dans le cas de l'or, comme De Vooys et al. l'ont démontré, ce pic est absent et l'azote ne sera jamais formé sur de telles électrodes [2].



Figure 7 : Voltampérogramme cyclique d'une électrode d'or préparée par électrodéposition, (-0,2 V, 10 min.) dans une solution 1 M KOH (trait interrompu) et dans une solution 0,1 M NH<sub>3</sub> +1 M KOH (trait plein). Vitesse de balayage = 20 mV s<sup>-1</sup>

Le comportement électrochimique des électrodes  $Pt_{(x)}-Au_{(1-x)}$ , préparées par électrodéposition a été étudié dans une solution 0,1 M NH<sub>3</sub> + 1 M KOH. La Figure 8

montre les voltampérogrammes cycliques qui sont caractérisés par un pic d'oxydation très marqué à -0.25 V correspondant à diverses étapes de l'oxydation de NH<sub>3</sub> en azote [20-22]. La meilleure activité électrochimique est obtenue pour une électrode de platine et celle-ci diminue lorsque le pourcentage atomique en or des électrodes augmente. Les activités des différentes électrodes sont reportées sur la Figure 9 qui présente les densités de courant des pics d'oxydation des différents alliages Pt<sub>(x)</sub>-Au<sub>(1-x)</sub> en fonction de la fraction de platine de ces composés. Les triangles bleus représentent les courants de pics extraits des voltampérogrammes de la Figure 8. L'activité des alliages Pt<sub>(x)</sub>-Au<sub>(1-x)</sub> varie proportionnellement avec la quantité de platine, sauf pour le cas du platine pur, dont la valeur dévie de cette tendance, qui prédirait, pour un tel composé, une activité plus faible. Cela s'explique en considérant la structure de l'électrode. En effet, il est bien connu que l'oxydation de l'ammoniaque sur Pt est une réaction très sensible à la structure de l'électrode et il a été démontré que les sites les plus actifs pour cette réaction sont les plans (100) et plus particulièrement les larges terrasses (100) [23-32]. Lors de la formation d'alliage, il est très probable que la structure ordonnée soit perturbée et que les plus longues terrasses soient les domaines les plus touchés par cette reconstruction structurale [29]. Il est donc logique de constater que non seulement quand la fraction d'or augmente l'activité électrocatalytique des alliages diminue Pt<sub>(x)</sub>-Au<sub>(1-x)</sub> parce que les atomes d'or prennent la place des atomes de platine, mais aussi que l'ajout d'or perturbe la structure du platine en induisant de plus nombreux défauts à la surface, et donc cela contribue à diminuer les propriétés catalytiques du platine lui-même. En effet, on constate sur la Figure 9 que la tendance prévoit, pour un alliage  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> très riche en platine, un courant de pic de 0,4 mA cm<sup>-2</sup>, ce qui correspond aux courants observés pour des électrodes de Pt polycristallin possédant un faible taux de larges terrasses (100) (voir Article 4 pour plus de détails).

Cependant, les électrocatalyseurs  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> montrent une propriété intéressante. En effet, le début du pic d'oxydation de NH<sub>3</sub> est légèrement décalé vers des potentiels plus négatifs et les électrodes  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> montrent des courants plus importants en voltampérométrie cyclique entre -0,55 V et 0,4 V (Fig. 8 en médaillon). Cela pourrait indiquer que l'or permet d'améliorer la mobilité des intermédiaires azotés adsorbés [26].



Figure 8 : Voltampérogramme cyclique des électrodes  $Pt_{(x)}$ - $Au_{(1-x)}$  préparés par électrodéposition, (-0,2 V, 10 min.) dans une solution 0,1 M NH<sub>3</sub> + 1 M KOH. Vitesse de balayage = 20 mV s<sup>-1</sup>



Figure 9 : Densité de courant du pic d'oxydation de NH<sub>3</sub> en fonction de la fraction de platine des électrocatalyseurs présentés sur la figure 8.

Inspiré par les résultats obtenus avec des électrodes Pt-Ir (Article 3) qui ont montré que les alliages étaient plus efficaces que le platine mais seulement pour des concentrations en ammoniaque plus faibles que 0,02 M, le comportement électrochimique des électrodes  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> a été étudié dans une solution 0,005 M NH<sub>3</sub> + 1 M KOH. Les voltampérogrammes cycliques montrés à la Figure 10 présentent le pic typique d'oxydation de NH<sub>3</sub> à -0,25 V [20-22]. La valeur maximale de courant de pic est obtenue pour une électrode de Pt pur et le courant diminue ensuite avec la proportion de platine. La valeur obtenue pour le composé Pt<sub>57</sub>-Au<sub>53</sub> semble un peu trop élevée par rapport à la composition de l'électrode (probablement dû à une mauvaise estimation de cette composition ou de sa surface effective). Néanmoins, lorsque que les courants de pic sont reportés en fonction de la fraction de Pt des composés  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub>, il semble qu'il existe une relation plus ou moins linéaire entre ces deux paramètres. Cela n'est pas surprenant aux vues des conclusions énoncées dans l'Article 3 de cette thèse qui démontrent que, pour des concentrations en ammoniaque inférieures à 0,02 M, la structure des électrodes n'est plus le facteur déterminant lors de la réaction d'oxydation de NH<sub>3</sub>. Les paramètres qui dictent la cinétique dans ce cas sont la force des interactions entre les intermédiaires azotés adsorbés et la surface et leur capacité à se recombiner pour pouvoir ensuite être oxydés en azote. D'autre part, il est intéressant de noter que pour le platine pur, lors du balayage retour (de 0 à -0,9 V), le courant reste positif et un nouveau pic d'oxydation est observé à environ -0,2 V. Cela démontre que pour des faibles concentrations en ammoniaque, la surface n'est pas totalement empoisonnée et que certaines espèces azotées adsorbées sont encore oxydables [26]. Ce pic disparaît lorsque la fraction en or des électrodes augmente démontrant bien que le matériau actif pour l'oxydation de l'ammoniaque est le platine.



Figure 10 : Voltampérogramme cyclique des électrodes  $Pt_{(x)}$ - $Au_{(1-x)}$  préparés par électrodéposition, (-0,2 V, 10 min.) dans une solution 0,005 M NH<sub>3</sub> +1 M KOH. Vitesse de balayage = 20 mV s<sup>-1</sup>

### 4. Conclusion

Dans ce travail, une vaste gamme de composés  $Pt_{(x)}$ -Au<sub>(1-x)</sub> ont été préparés par coélectrodéposition à partir de solutions contenant H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> et HAuCl<sub>4</sub>. Les morphologies des composés sont influencées à la fois par le ratio de concentration [PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>/AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] et par le potentiel de déposition. Les caractérisations physico-chimiques (DRX et XPS) des électrodes ont permis de déterminer leur composition atomique et de conclure que les deux métaux forment des alliages. Malheureusement, l'étude du comportement électrochimique des électrodes Pt<sub>(x)</sub>-Au<sub>(1-x)</sub> a démontré que l'ajout d'or n'améliore aucunement les propriétés catalytiques du platine même si il permet probablement de l'électrode. Ceci aurait pu avoir pour conséquence de faciliter la recombinaison de deux intermédiaires et ainsi augmenter la cinétique de réaction et diminuer les phénomènes d'empoisonnement du platine.

### Références

[1] H. Gerischer, A. Mauerer, Journal of Electroanalytical Chemistry, 25 (1970) 421-433.

[2] A.C.A. De Vooys, M.T.M. Koper, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, Journal of Electroanalytical Chemistry, 506 (2001) 127-137.

[3] A.J. Motheo, S.A.S. Machado, M.H. Van Kampen, J.R. Santos Jr, J. Braz. Chem. Soc., 4 (1993) 122-127.

[4] A.N. Correia, L.H. Mascaro, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, Electrochimica Acta, 42 (1997) 493-495.

[5] J.M. Dona Rodriguez, J.A.H. Melian, J.P. Pena, Journal of Chemical Education, 77 (2000) 1195-1197.

[6] F. Gloaguen, J.M. Léger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, Electrochimica Acta, 44 (1999) 1805-1816.

[7] C. Paoletti, A. Cemmi, L. Giorgi, R. Giorgi, L. Pilloni, E. Serra, M. Pasquali, Journal of Power Sources, 183 (2008) 84-91.

[8] C. Zhong, W.B. Hu, Y.F. Cheng, Journal of Power Sources, 196 (2011) 8064-8072.

[9] S. Le Vot, D. Reyter, L. Roue, D. Belanger, Journal of the Electrochemical Society, 159 (2012) F91-F96.

[10] J. Liu, C. Zhong, Y. Yang, Y.T. Wu, A.K. Jiang, Y.D. Deng, Z. Zhang, W.B. Hu, International Journal of Hydrogen Energy, (2012).

[11] T. Ioroi, K. Yasuda, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005) 1917-1924.

[12] J. Wang, P. Holt-Hindle, D. MacDonald, D.F. Thomas, A. Chen, Electrochimica Acta, 53 (2008) 6944-6952.

[13] J. Huang, H. Hou, T. You, Electrochemistry Communications, 11 (2009) 1281-1284.

[14] C.W. Yi, K. Luo, T. Wei, D.W. Goodman, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 18535-18540.

[15] S. Hu, L. Xiong, X. Ren, C. Wang, Y. Luo, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 8723-8732.

[16] L.D. Burke, P.F. Nugent, Gold Bulletin, 30 (1997) 43-53.

[17] H. Moller, P.C. Pistorius, Journal of Electroanalytical Chemistry, 570 (2004) 243-255.

[18] A.C.A. De Vooys, M.F. Mrozek, M.T.M. Koper, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen,M.J. Weaver, Electrochemistry Communications, 3 (2001) 293-298.

[19] Y.C. Guan, K.N. Han, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996) 1875-1880.

[20] M. Muthuvel, G.G. Botte, Trends in ammonia electrolysis, in: R.E. White (Ed.) Modern aspects of electrochemistry, Springer, New York, 2009, pp. 207-243.

[21] V. Rosca, M. Duca, M.T. DeGroot, M.T.M. Koper, Chemical Reviews, 109 (2009) 2209-2244.

[22] N.J. Bunce, D. Bejan, Electrochimica Acta, 56 (2011) 8085-8093.

[23] F.J. Vidal-Iglesias, N. Garcia-Araez, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 5 (2003) 22-26.

[24] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, V. Montiel, J.M. Feliu,A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 6 (2004) 1080-1084.

[25] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 12914-12919.

[26] V. Rosca, M.T.M. Koper, Physical Chemistry Chemical Physics, 8 (2006) 2513-2524.

[27] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, J.M. Pérez, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 8 (2006) 102-106.

[28] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, H. Baltruschat, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 588 (2006) 331-338.

[29] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Power Sources, 171 (2007) 448-456.

[30] Y.F. Zeng, R. Imbihl, Journal of Catalysis, 261 (2009) 129-136.

[31] I. Gonzalez-Gonzalez, Y. Hernandez-Lebron, E. Nicolau, C.R. Cabrera, ECS Transactions, 33 (2010) 201-209.

[32] M.T.M. Koper, Nanoscale, 3 (2011) 2054-2073.

## Chapitre VI

# **Conclusion et perspectives**

### Chapitre VI: Conclusions et perspectives

Le but principal de cette thèse consistait à concevoir des électrocatalyseurs pour l'oxydation de l'ammoniaque en milieu alcalin. Pour que ces électrocatalyseurs soient compétitifs, il est nécessaire que la réaction d'oxydation soit, d'une part, la plus efficace possible, et d'autre part, sélective pour la transformation de l'ammoniaque en azote. À cet effet, notre attention s'est portée sur des composés bimétalliques à base de platine. Sur les électrodes de platine, l'ammoniaque est oxydée sélectivement en azote lorsque le potentiel est correctement contrôlé. Cependant, un phénomène d'empoisonnement de la surface par des intermédiaires azotés adsorbés est observé au cours de l'électrolyse d'une solution d'ammoniaque. Nous avons alors évalué deux approches afin de remédier à ce problème. D'une part, améliorer les propriétés intrinsèques du platine et optimiser les conditions d'électrolyse de l'ammoniaque afin d'inhiber au maximum le phénomène d'empoisonnement de la surface. D'autre part, utiliser des éléments d'alliage comme l'iridium et l'or, qui par effet de synergie avec le platine pourraient non seulement jouer un rôle positif vis-à-vis de l'empoisonnement du platine, mais aussi vis-à-vis de la cinétique de la réaction. Dans cette thèse, les électrocatalyseurs ont été synthétisés par (co)électrodéposition, et pour chacune des études, il a été nécessaire d'optimiser les paramètres de déposition afin d'obtenir les électrodes souhaitées pour étudier la réaction d'oxydation de l'ammoniaque.

### I Électrodéposition

Une méthode consistant à déposer du platine sur carbone à des potentiels situés dans la région de l'hydrogène, par électrodéposition en régime impulsionnel, a été développée pour obtenir des électrodes de Pt avec un taux de larges terrasses (100) plus élevé. Cela permettaient ainsi d'améliorer l'activité des électrodes de platine pour l'oxydation de l'ammoniaque (Article 4).

Le dépôt d'iridium sur platine et sur carbone vitreux a été reporté par la première fois par notre groupe de travail (Article 2). Cette étude nécessaire à la préparation de composés Pt-Ir, a permis de démontrer que l'iridium se dépose dès qu'il y a présence d'atomes d'hydrogène adsorbé à la surface du substrat. Il a été démontré que le taux optimal d'atomes d'hydrogène adsorbé pour la déposition d'iridium sur platine est proche de 50 % ce qui correspond dans nos conditions expérimentales à un potentiel de déposition proche de -0,1 V vs. Ag/AgCl.

En variant la concentration en sel métallique dans la solution de déposition et le potentiel, il est possible d'obtenir une large gamme de compositions atomiques pour les dépôts  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  et  $Pt_{(x)}$ - $Au_{(1-x)}$  préparés par coélectrodéposition (Article 3 et Rapport 1). La cinétique de déposition de lr est lente par rapport à celle du platine et dans nos conditions expérimentales, la fraction maximum d'iridium des composés  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  synthétisés est de 50 % at. Le potentiel de déposition permet de prévoir avec une très bonne précision la composition des électrocatalyseurs synthétisés. Pour les électrodes  $Pt_{(x)}$ - $Au_{(1-x)}$ , la fraction d'or varie entre 20 et 80 % at. Pour ces électrocatalyseur (Rapport 1).

### II Activité pour l'électrooxydation de l'ammoniaque

Des trois matériaux utilisés dans cette thèse, seul le platine présente une activité électrocatalytique pour l'oxydation de l'ammoniaque. Quelques soient les électrodes étudiés dans ce travail ( $Pt_{poly}$ , Pt avec une orientation préférentielle (100),  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  et  $Pt_{(x)}$ - $Au_{(1-x)}$ ), la morphologie des électrocatalyseurs n'influe pas sur leurs propriétés électrochimiques pour l'oxydation de l'ammoniaque. Les courants mesurés lors des expériences de voltampérométrie cyclique et lors des électrolyses de l'ammoniaque à potentiel contrôlé dépendent de la surface réelle électroactive des composés synthétisés. Les densités de courant du pic d'oxydation de NH<sub>3</sub> dépendent fortement de la structure cristalline pour les électrodes de platine, les électrodes ayant le taux le plus important de larges terrasses Pt (100) ayant la meilleure activité. Dans le cas des alliages  $Pt_{(x)}$ - $Ir_{(1-x)}$  et  $Pt_{(x)}$ - $Au_{(1-x)}$ , la composition atomique influence directement les propriétés électrocatalytiques. L'utilisation d'iridium ou d'or comme élément d'alliage avec le

platine cause un léger décalage du début du pic d'oxydation de  $NH_3$  vers des potentiels plus négatifs (Article 3 et Rapport 1). De plus, il a été démontré que l'activité des alliages  $Pt_{90}$ - $Ir_{10}$  était supérieure à celle du platine quand la concentration en ammoniaque est inférieure à 0,02 M (Article 3).

### **III Empoisonnement**

L'empoisonnement des composés a été mis en évidence par voltampérométrie cyclique et par chronoampérométrie. Les analyses des produits formés lors d'électrolyses prolongées ont montré que l'azote est le seul produit formé à -0,2 V vs. Hg/HgO et que des nitrates et des nitrites sont formés à des potentiels plus positifs que 0 V. Ce travail de doctorat a mené au développement de concepts expérimentaux originaux visant à améliorer les propriétés des électrodes synthétisées. Les électrodes de platine peuvent être réactivées lors de l'oxydation de l'ammoniaque par des impulsions de potentiel négatif. L'utilisation de deux électrodes de Pt dont les polarités sont inversées toutes les 30 s améliore considérablement les taux de conversion de NH<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> lors des électrolyses effectuées (Article 1). Dans le cas des composés bimétalliques, l'ajout d'Ir et d'Au permet de minimiser l'empoisonnent car leur capacité de déshydrogénation est plus faible que celle du platine et que la force des interactions entre la surface et l'ammoniaque est diminuée.

### IV Conclusion et ouverture pour des travaux futurs

À l'heure actuelle, les matériaux utilisés dans cette thèse sont trop chers pour une application industrielle, qu'elle soit dans le domaine énergétique pour la production d'hydrogène ou dans le domaine environnemental pour le traitement d'effluents contaminés [1, 2]. Pour justifier l'utilisation de métaux comme le platine, il faudrait que les performances des électrocatalyseurs soient exceptionnelles, ce qui n'est malheureusement pas le cas. L'étude de ces matériaux est toutefois très importante car elle permet de comprendre les mécanismes d'oxydation encore discutés à ce jour dans la littérature. De plus, nous pensons qu'il peut être intéressant de continuer à considérer les

électrodes présentées dans ce travail comme de sérieux candidats pour l'oxydation de l'ammoniaque car ce sont les seules électrodes qui peuvent oxyder sélectivement et directement l'ammoniaque en azote avec des rendements acceptables sans utiliser d'oxydant chimique [1, 3, 4]. De plus, pour une application énergétique qui consiste à électrolyser l'ammoniaque pour former de l'hydrogène, la tension de cellule serait bien plus faible avec ces matériaux qu'avec des électrodes DSA ou de diamant dopé au bore par exemple [5, 6]. Cela implique que le coût de production de l'hydrogène ultrapur pourrait être fortement diminué. Si la cathode utilisée est très active pour le dégagement d'hydrogène, alors les courants d'oxydation pourront être minimisés (en jouant sur le ratio entre la surface de l'anode et celle de la cathode par exemple) et donc les électrodes bimétalliques pourraient s'avérer de bons candidats pour remplacer le platine [1, 7]. De plus, les travaux sur l'électrodéposition de platine orienté selon les plans (100) ont donné des résultats intéressants, mais une optimisation du procédé devra néanmoins être réalisée afin d'obtenir des électrocatalyseurs ayant des taux de sites (100) encore plus importants [8-12]. Cela pourrait être effectué en optimisant le procédé de déposition électrochimique [13, 14], ou encore en ayant recours à des techniques de synthèse chimique de nanoparticules orientées qui seraient déposées spontanément sur un substrat de carbone [15, 16]. Une autre voie intéressante consisterait à préparer une électrode de platine de manière conventionnelle puis d'utiliser des techniques électrochimiques (balayage ou impulsions de potentiel ultra rapide) afin d'orienter les particules de platine pour augmenter leur activités électrocatalytiques [17-21]. De tels électrocatalyseurs pourraient présenter un grand intérêt comme senseurs de l'ammoniac (mesure de la qualité de l'air, contrôle de la fertilisation des sols, établissement de diagnostics cliniques de troubles gastroduodénaux, etc.) où le recours à un métal noble n'est pas un frein à leur commercialisation.

### **<u>Références :</u>**

[1] M. Muthuvel, G.G. Botte, Trends in ammonia electrolysis, in: R.E. White (Ed) Modern aspects of electrochemistry, Springer, New York, 2009, pp. 207-43.

[2] G. Thomas, G. Parks, Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy, U.S Department of Energy (DOE), 2006.

[3] N.J. Bunce, D. Bejan, Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia, Electrochimica Acta 56 (2011) 8085-93.

[4] V. Rosca, M. Duca, M.T. DeGroot, M.T.M. Koper, Nitrogen Cycle Electrocatalysis, Chemical Reviews 109 (2009) 2209-44.

[5] B.K. Boggs, G.G. Botte, Optimization of Pt-Ir on carbon fiber paper for the electrooxidation of ammonia in alkaline media, Electrochimica Acta 55 (2010) 5287-93.

[6] F. Vitse, M. Cooper, G.G. Botte, On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production, Journal of Power Sources 142 (2005) 18-26.

[7] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO2 coupled electrodes - Influence of the anode/cathode surface area ratio, Water Research 44 (2010) 1918-26.

[8] M.T.M. Koper, Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis, Nanoscale 3 (2011) 2054-73.

[9] V. Rosca, M.T.M. Koper, Electrocatalytic oxidation of ammonia on Pt(111) and Pt(100) surfaces, Physical Chemistry Chemical Physics 8 (2006) 2513-24.

[10] F.J. Vidal-Iglesias, N. Garcia-Araez, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Selective electrocatalysis of ammonia oxidation on Pt(100) sites in alkaline medium, Electrochemistry Communications 5 (2003) 22-6.

[11] 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, Journal of Power Sources 171 (2007) 448-56.

[12] Y.F. Zeng, R. Imbihl, Structure sensitivity of ammonia oxidation over platinum, Journal of Catalysis 261 (2009) 129-36.

[13] S. Garbarino, A. Ponrouch, S. Pronovost, J. Gaudet, D. Guay, Synthesis and characterization of preferentially oriented (1 0 0) Pt nanowires, Electrochemistry Communications 11 (2009) 1924-7.

[14] A. Ponrouch, S. Garbarino, S. Pronovost, P.L. Taberna, P. Simon, D. Guay, Electrodeposition of arrays of Ru, Pt, and PtRu alloy 1D metallic nanostructures, Journal of the Electrochemical Society 157 (2010) K59-K65.

[15] T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed, Shapecontrolled synthesis of colloidal platinum nanoparticles, Science 272 (1996) 1924-6.

[16] P. Urchaga, S. Baranton, T.W. Napporn, C. Coutanceau, Selective Syntheses and Electrochemical Characterization of Platinum Nanocubes and Nanotetrahedrons/Octahedrons, Electrocatalysis (2010) 1-4.

[17] A.J. Arvia, J.C. Canullo, E. Custidiano, C.L. Perdriel, W.E. Triaca, Electrochemical faceting of metal electrodes, Electrochimica Acta 31 (1986) 1359-68.

[18] S.A.D.A.D. Bilmes, M.C. Giordano, A.J. Arvia, Voltammetric stabilization of electrofaceted (100)-type platinum electrodes in acidic solutions, Canadian Journal of Chemistry 66 (1988) 2259-67.

[19] I. Gonzalez-Gonzalez, Y. Hernandez-Lebron, E. Nicolau, C.R. Cabrera, Ammonia Oxidation Enhancement at Square-Wave Treated Platinum Particle Modified Boron-Doped Diamond Electrodes, ECS Transactions 33 (2010) 201-9.

[20] N. Tian, Z.Y. Zhou, S.G. Sun, Y. Ding, L.W. Zhong, Synthesis of tetrahexahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity, Science 316 (2007) 732-5.

[21] Z.Y. Zhou, Z.Z. Huang, D.J. Chen, Q. Wang, N. Tian, S.G. Sun, High-index faceted platinum nanocrystals supported on carbon black as highly efficient catalysts for ethanol electrooxidation, Angewandte Chemie - International Edition 49 (2010) 411-4.