



HAL
open science

Modélisation de la cinétique de réduction de l'acide nitrique concentré sur acier inoxydable 304L

Marie Benoit

► **To cite this version:**

Marie Benoit. Modélisation de la cinétique de réduction de l'acide nitrique concentré sur acier inoxydable 304L. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2016. Français. NNT : 2016PA066648 . tel-04113327

HAL Id: tel-04113327

<https://theses.hal.science/tel-04113327>

Submitted on 1 Jun 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale Chimie Physique et Chimie Analytique

UMR 8235 / LISE & CEA Saclay / LECNA

Modélisation de la cinétique de réduction de l'acide nitrique concentré sur acier inoxydable 304L

Par Marie BENOIT

Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Présentée et soutenue publiquement le 4 Novembre 2016

Devant un jury composé de :

Mme Annick HUBIN, Professeur, Vrije Universiteit Brussel, Belgique	Rapporteur
M. Marco MUSIANI, Directeur de recherche, IENI CNR, Padova, Italie	Rapporteur
Mme Nadine PEBERE, Directrice de Recherche, CIRIMAT, Toulouse	Examineur
M. Didier DEVILLIERS, Professeur UPMC, PHENIX, Paris	Examineur
M. Benoît GWINNER, Ingénieur de Recherche, CEA Saclay	Encadrant de thèse
M. Vincent VIVIER, Directeur de Recherche CNRS, LISE	Directeur de thèse
Mme Fanny BALBAUD, Ingénieur de Recherche, CEA Saclay	Invitée
M. Hervé ANTONY, Ingénieur de Recherche, AREVA, La Hague	Invité
M. Bernard TRIBOLLET, Directeur de Recherche CNRS émérite, LISE	Invité

Je voudrais remercier toutes les personnes qui ont contribué de près comme de loin à ce travail de thèse.

Je tiens à remercier en tout premier lieu Mme Annick Hubin et M. Marco Musiani d'avoir accepté de rapporter cette thèse.

Merci également à Mme Nadine Pébère et M. Didier Devilliers d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse. Je remercie Mme Fanny Balbaud, M. Hervé Antony et M. Bernard Tribollet d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

J'adresse aussi mes remerciements à M. François Huet, Directeur du LISE, et M. Raphael Robin, Directeur du LECNA, pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.

Je souhaite également remercier Areva NC pour le financement de ma thèse.

Un grand merci à mon directeur de thèse, Vincent Vivier, pour son investissement, sa disponibilité mais aussi pour m'avoir toujours encouragée (merci Papa Groot ☺...)! Merci aussi pour tous ces bons moments de plaisanterie, même si c'était souvent à mes dépens...

Merci à Benoît Gwinner, qui a cru en moi en me proposant ce travail de thèse. Merci d'avoir toujours été disponible pour répondre à mes nombreuses questions (tu es d'une patience sans égale...), un énorme merci pour cette fin de thèse, je m'en veux beaucoup d'avoir « légèrement gâché » restons polis ☺, tes vacances d'été...

Un grand merci à Christian Bataillon qui m'a apporté son aide tout au long de la thèse. Merci pour l'aide en manip, l'apprentissage du codage sous python, l'exploitation des impédances et les nombreuses discussions scientifiques.

Merci à Frédéric Miserque, Monsieur XPS, pour l'analyse de mes échantillons et surtout pour sa grande pédagogie lors de l'exploitation et son sens de l'écoute.

Merci également à Bernard Tribollet et Carlos Sanchez pour avoir suivi ce travail toujours avec bienveillance et pour leurs remarques constructives.

Et un grand merci à mes collègues, devenus amis, sans qui ces trois années de thèse n'auraient pas été si agréables : Virginie, ta force et ton courage m'ont toujours impressionnée ☺ merci d'avoir toujours été là pour moi, Barbara, une co-bureau au top, merci pour ces moments de « pétage de plombs » où notre créativité s'en est trouvée décuplée (« T.A. oblige » ☺), Béa toujours calme et souriante, merci pour toutes nos discussions sur les impédances et pour tout le reste ☺ Viva España, Pierre, mon bureau des plaintes, merci d'avoir prêté une oreille attentive à toutes mes lamentations, de m'avoir encouragée et d'avoir gentiment accepté de partager ton bureau pour ma fin de thèse, Anthony... le petit rayon de soleil du Nord ☺ merci pour ta bonne humeur communicative, merci pour tous ces moments de fous rires : les snickers, les mots fléchés, les têtes de canards et j'en passe...), Stéphane merci d'avoir été présent tout au long de la thèse surtout lors de mes passages au LISE, et Matthieu pour toutes nos discussions, nos « courses » et surtout pour m'avoir « sauvée » avec une analyse MEB.

Merci également à Alina, Antoine, Aziz, Caio, Camila, Camille, Carole-Anne (tes délicieux Paris-Brest me manquent) David, Edgard, Fabien, Florence, Gervaise, Jonathan, Jean-Louis, Julia, Kévin, Larbi, Lionel, Laure, Magali (je te dois encore des heures...), Maria, Marie C.D., Marie R., Marie S., Marion (merci pour ton magnifique dessin), Mireille (le

congrès impédance n'aurait pas été pareil sans toi), Mylène (tes compliments vont me manquer...), Nathalie, Nelly, Nour, Patricia, Pierre A., Pier Lucas., Quentin A., Quentin B., Simon, Sophie, Thomas, Wallon, et toutes les personnes que j'ai rencontrées au cours de ces trois années, pour les bons moments passés ensemble.

Merci aussi aux membres du SCCME qui m'ont apporté leur aide d'une quelconque façon : Olivier pour son aide dans les moments de crise au laboratoire, Frédéric D. pour m'avoir fait gagner un temps précieux pour le montage de certaines manips, Frantz pour les manips AFM, Jean-Marc pour les discussions intéressantes autour des équilibres du milieu nitrique, Nassera pour son stage très bien mené et sa gentillesse, et tous ceux qui se reconnaîtront...

Je remercie également Antonin, Célia, Emi & Alberto, Kévin, Kilian & Céline, Luc-Henry et Sébastien pour tous ces bons moments qui m'ont permis de m'évader au cours de ces trois années intenses.

Enfin, j'aimerais remercier mes parents et ma sœur qui ont toujours cru en moi qui m'ont soutenue dans tous mes choix. Et surtout, toi Aymeric pour tout ton amour, ta patience et ton soutien inconditionnel.

TABLE DES MATIERES

Glossaire.....	9
Introduction.....	13
Chapitre 1 : Analyse bibliographique.....	19
1. Comportement électrochimique des milieux nitriques concentrés.....	21
1.1 Réduction de l'acide nitrique concentré sur matériaux nobles.....	21
1.2 Réduction de l'acide nitrique concentré sur acier inoxydable 304 L.....	29
2. Propriétés des couches passives.....	31
2.1 Influence de la nature de l'électrode sur les cinétiques électrochimiques.....	31
2.2 Propriétés électroniques des semi-conducteurs.....	32
2.2.1 Propriétés électroniques des semi-conducteurs massifs.....	33
2.2.2 Propriétés électroniques des films passifs.....	34
2.2.3 Interface semi-conducteur/ électrolyte.....	35
2.2.4 Relation de Mott-Schottky.....	37
2.3 Propriétés des couches d'intérêt.....	38
2.3.1 Propriétés des films passifs sur acier inoxydable.....	38
2.3.2 Propriétés des films passifs sur chrome.....	40
2.3.3 Propriétés des films passifs sur zirconium.....	42
3. Conclusion de la bibliographie et démarche proposée pour la thèse.....	44
Chapitre 2 : Matériaux, dispositif expérimental et techniques d'analyse.....	47
1. Matériaux.....	49
1.1 Zirconium.....	49
1.2 Acier inoxydable (304L).....	49
1.3 Préparation des échantillons.....	49
2. Dispositif expérimental : cellule électrochimique à trois électrodes.....	50
3. Techniques d'analyse.....	51
3.1 La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	52
3.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	53
3.3 La microscopie électrochimique à balayage (SECM).....	54
Chapitre 3 : Propriétés des films passifs étudiés.....	57
1. Propriétés des films passifs formés sur zirconium.....	59
1.1 Caractérisation des films passifs natifs par XPS.....	59

1.2	Croissance des films passifs par anodisation	62
1.3	Caractérisation des films passifs formés par anodisation	65
1.3.1	Détermination de l'épaisseur par SIE	66
1.3.2	Détermination de l'épaisseur par XPS.....	72
2.	Propriétés des films passifs formés sur acier inoxydable	74
2.1	Passivation des électrodes d'acier inoxydable	74
2.2	Caractérisation des films passifs par XPS.....	75
Chapitre 4 : Influence d'une couche passive sur le transfert de charge		81
1.	Etude cinétique de la réduction du Fe ^{III} sur or.....	83
1.1	Activation de l'électrode d'or.....	83
1.2	Etude cinétique de la réduction du Fe(III).....	84
1.2.3	La voltammétrie cyclique.....	84
1.2.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	86
1.2.5	Microscopie électrochimique à balayage (SECM).....	90
1.2.6	Comparaison des résultats.....	94
2.	Etude cinétique d'une réaction de transfert de charge sur film passif « simple » : zirconium passivé.....	95
2.1	Voltammétrie.....	96
2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	98
2.2.1	Description des diagrammes d'impédance	98
2.2.2	Détermination de l'épaisseur des couches d'oxyde	99
2.2.3	Proposition de circuits équivalents.....	100
2.2.4	Ajustement du circuit équivalent sur les résultats expérimentaux....	104
2.2.4.1	Exploitation de la résistance R _{ox}	105
2.2.4.2	Exploitation de la capacité d'interface	107
2.2.4.3	Détermination de k _c ⁰ et α.....	110
2.3	Microscopie électrochimique à balayage (SECM)	111
2.4	Comparaison des constantes cinétiques	112
3.	Etude cinétique d'une réaction de transfert de charge sur acier inoxydable passivé	114
3.1	Voltammétrie.....	115
3.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	116
3.3	Microscopie électrochimique à balayage (SECM)	122

3.4	Comparaison des constantes cinétiques	123
4.	Synthèse des résultats obtenus sur les trois électrodes	124
Chapitre 5 : Etude cinétique de la réduction de l'acide nitrique sur acier inoxydable		126
1.	Recherche du mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur acier inoxydable : étude expérimentale.....	128
1.1	Influence de la concentration en acide nitrique et de la température.....	128
1.2	Influence de la concentration en nitrites.....	130
1.3	Etude de l'aspect autocatalytique du mécanisme de Schmid	132
1.3.1	Démonstration expérimentale	132
1.3.2	Vérification par simulation	133
1.3.3	Conclusion.....	137
2.	Modélisation cinétique du processus de réduction de l'acide nitrique sur acier inoxydable	138
2.1	Etudes par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	138
2.1.1	HNO ₃ 4 mol.L ⁻¹ 40 °C	138
2.1.2	HNO ₃ 8 mol.L ⁻¹ 100°C	140
2.2	Modélisation de la cinétique de réduction de l'acide nitrique dans 4M 40°C	141
2.2.1	Ajustements des diagrammes d'impédance.....	141
2.2.2	Exploitation du Z _f	142
2.2.3	Exploitation du CPE.....	146
2.2.4	Modélisation du courant stationnaire	148
2.3	Modélisation de l'impédance dans HNO ₃ 8 mol.L ⁻¹ 100°C.....	149
2.4	Synthèse des résultats de modélisation	155
Conclusions et perspectives		158
Annexes		162
1.	Annexe 1 : Détermination des libres parcours moyens des photoélectrons dans le zirconium métal et oxyde.....	164
2.	Annexe 2 : Ajustement des impédances avec le circuit a.....	166
Bibliographie		168

GLOSSAIRE

[i] Concentration de l'espèce i
 a : Rayon de la microélectrode
 a_i : Activité de l'espèce
 C_{dl} : Capacité de double couche
 C_H : Capacité de la couche de Helmholtz
 CPE : Elément à phase constante
 C_{ox} : Capacité de l'oxyde
 C_{sc} : Capacité de charge d'espace
 d_{ss} : Distance entre la sonde et le substrat
 D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i
 E : Potentiel en général ou potentiel appliqué
 E° : Potentiel standard d'un couple redox
 E^0 : Potentiel d'équilibre d'un système avec plusieurs couples redox
 E_A : niveau accepteur
 E_{BP} (E_{FB}) : niveau de bande plate (ang. : Flat band potential)
 E_C : Niveau bande de conduction
 E_{CE} : Potentiel de la contre électrode
 E_{cin} : Energie cinétique des photoélectrons
 E_{corr} : Potentiel de corrosion
 E_D : Niveau donneur
 E_F : Niveau de Fermi
 E_g : Energie du gap
 E_V : Niveau bande de valence
 ESM : Electrode de référence au sulfate mercureux saturée (0,658 V/ENH)
 f : Fréquence
 F : Constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹)
 I : Courant de l'électrode
 J : Densité de courant
 i_{ads} : Espèce i adsorbée
 i_{el} : Espèce i à l'électrode
 i_l : Espèce i en phase liquide
 i_g : Espèce i en phase gazeuse
 I_{met} et I_{ox} : Aires des niveaux électroniques de l'élément sous forme métallique et oxyde
 i_{sol} : Espèce i en solution
 I_{iso} : Courant de la sonde dans le cas d'un substrat isolant
 I_{cond} : Courant de la sonde dans le cas d'un substrat conducteur
 I_{sonde} : Courant de la sonde (cas général)
 I_{sub} : Courant du substrat
 I_s : Courant stationnaire de la microélectrode ou de la sonde loin du substrat
 I_{met} et I_{ox} : Intensité des pics XPS métallique et oxyde
 k° : Constante de vitesse d'une réaction de transfert de charge ; cf. équation

k_{ads} : Constante d'adsorption
 k_B : constante de Boltzmann
 $k_{dés}$: Constante de désorption
 k_i : Constante de vitesse d'une réaction i
 K : Constante d'équilibre
 L : Distance sonde – substrat adimensionnelle (d_{ss} / a)
 L_{SC} : épaisseur de la couche de charge d'espace
 M : Masse molaire
 N_0 : Nombre de porteurs de charge
OCP : Potentiel du circuit ouvert (angl. Open Circuit Potential)
PUREX : Procédé industriel (angl. Plutonium-Uranium-Recovery by Extraction)
 Q : Élément du CPE
 q_e : Charge électrique élémentaire
 R : Constante universelle des gaz parfaits
 Rg : Rapport du rayon de la microélectrode sur le rayon extérieur de l'isolant latéral
rpm : Unité de la vitesse de rotation (rotations par minute)
 S : Surface de l'électrode
SECM : Microscopie électrochimique à balayage (angl. Scanning ElectroChemical Microscopy)
SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique
 T : Température absolue en Kelvin
XPS : Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Symboles grecs :

α : Élément du CPE
 α_c : Coefficient de transfert de charge cathodique
 β : Sites disponibles aux espèces adsorbées sur une surface
 δ : Épaisseur du film passif
 ϵ : Constante diélectrique du matériau
 ϵ_0 : Permittivité diélectrique du vide ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$)
 λ_{met} et λ_{ox} : Libres parcours moyen des photoélectrons dans le métal et l'oxyde
 η : Surtension $E - E^0$;
 v : Vitesse de balayage lors d'une voltammétrie cyclique
 ρ : Masse volumique dans Equation 21
 ρ_0 et ρ_δ : Valeurs limites de résistivité aux interfaces
 θ_i : Fraction des sites sur une surface (β) couverte avec l'espèce i
 ω : Pulsation ($2\pi f$)
 ξ : Distance adimensionnelle normale à la surface de l'électrode

INTRODUCTION

En France, le traitement du combustible nucléaire usé est réalisé dans les usines d'AREVA La Hague, en utilisant le procédé PUREX (Figure 1). Ses objectifs sont de recycler avec les rendements les plus élevés possibles, le plutonium et l'uranium contenus dans les combustibles irradiés et de les purifier de manière à permettre leur réutilisation, de conditionner les différents déchets sous une forme compatible avec un stockage, tout en ayant l'impact le plus faible possible sur l'environnement [1].

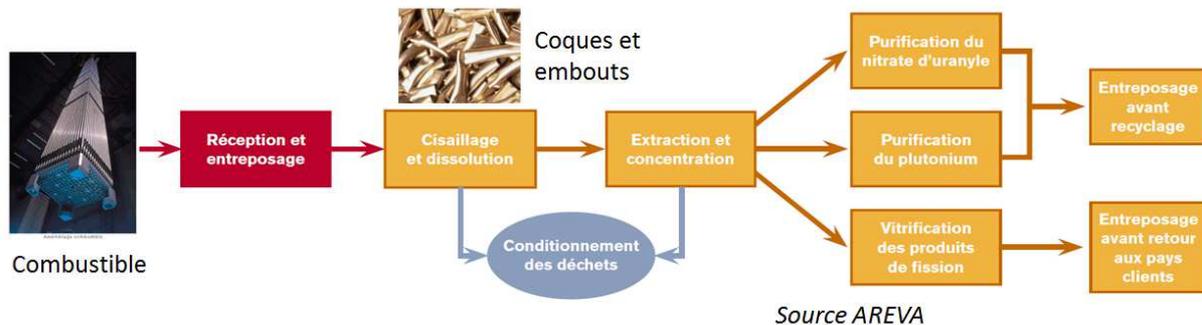


Figure 1 : Procédé PUREX

Ce procédé met en jeu l'acide nitrique pour dissoudre le combustible usé. De ce fait, on retrouve tout au long du procédé, des milieux nitriques avec des concentrations variées (jusqu'à l'azéotrope $14,8 \text{ mol.L}^{-1}$), des températures jusqu'au point d'ébullition, et des espèces issues du combustible dissous. Afin de contenir ces milieux très acides et très oxydants, des matériaux ont été choisis suivant leurs limites de tenue à la corrosion, optimisés et qualifiés avant la construction des usines. Ces matériaux, qui sont passifs dans leurs conditions d'utilisation, sont :

- le zirconium, choisi pour la construction des équipements les plus critiques en termes de corrosion, tels que les dissolveurs du combustible usé et les évaporateurs-concentrateurs d'acide nitrique ;
- les aciers inoxydables austénitiques à très basse teneur en carbone (type AISI 304L, 316L et 310L ; $C \leq 0,02 \%$) pour la majeure partie des équipements ;
- un acier inoxydable spécial avec une teneur à 4 % de silicium, pour les évaporateurs-concentrateurs de produits de fission [2].

Ces matériaux ont la particularité de former une couche passive qui a pour effet de protéger le matériau en ralentissant les réactions d'oxydo-réduction à l'interface métal / acide nitrique. La maîtrise (c'est-à-dire la compréhension et la modélisation) de ces réactions est d'une grande importance pour garantir le bon fonctionnement des installations industrielles.

En effet, la corrosion des aciers austénitiques inoxydables résulte de deux processus simultanés (Figure 2) :

- L'oxydation de l'acier, c'est-à-dire l'oxydation des éléments métalliques Fe, Cr et Ni à des valences supérieures. Cette oxydation donne lieu à la dissolution du matériau mais également à la formation d'une couche d'oxyde en surface. Ces processus anodiques ont été étudiés dans le cas de l'acier 304L en milieu acide nitrique au cours de la thèse de E. Tcharkhtchi-Gillard [3].

- La réduction de l'acide nitrique (HNO_3). Ce processus cathodique a fait l'objet de plusieurs études F. Balbaud [4], D. Sicsic [5] et R. Lange [6], mais principalement sur matériau noble (platine, or). Il a été mis en évidence un processus complexe, fonction du potentiel, faisant intervenir des intermédiaires adsorbés et qui peut être autocatalysé par ses propres produits de réduction.

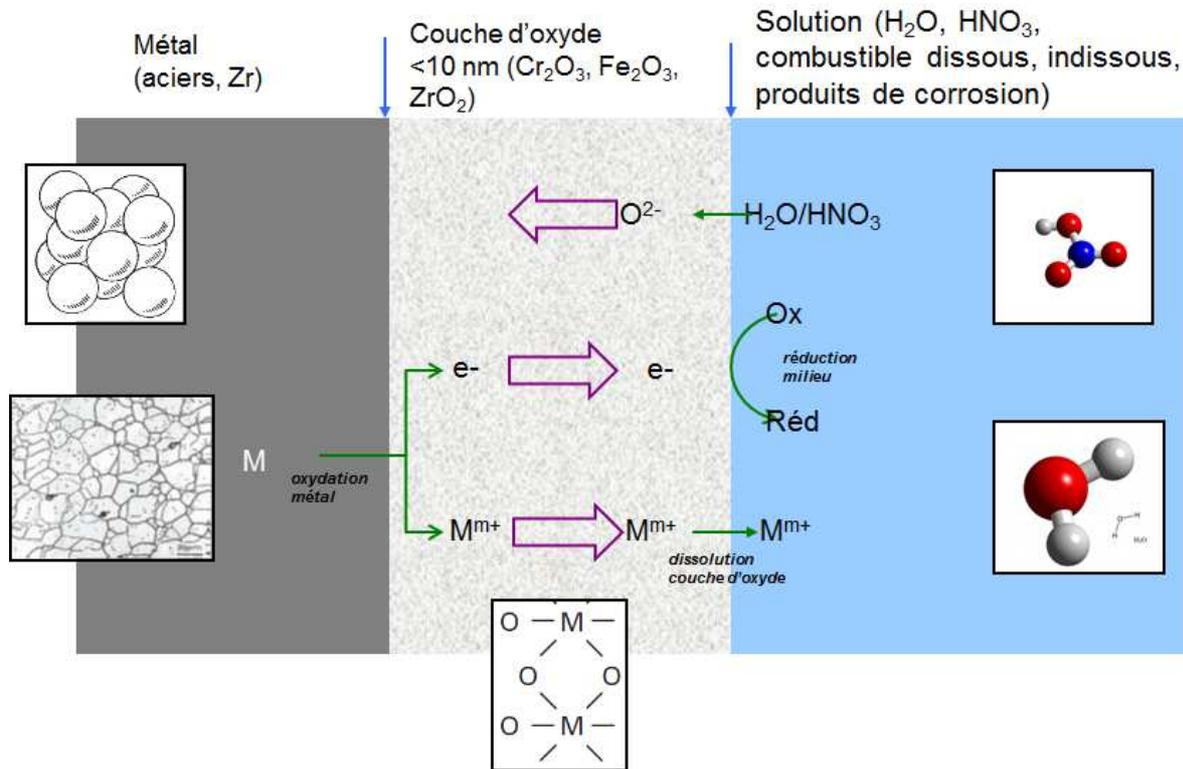


Figure 2 : Schéma représentant les principales étapes du mécanisme de corrosion d'un matériau passif dans l'acide nitrique [7]

Ces deux processus se déroulent avec une cinétique qui dépend du potentiel (Figure 3). La cinétique d'oxydation comprend trois domaines caractéristiques : le domaine actif avec une dissolution rapide de l'acier, le domaine passif où la dissolution est ralentie par la présence d'une couche d'oxyde et le domaine transpassif avec une dissolution à nouveau rapide, couplée (pour certains aciers) à la corrosion intergranulaire (Figure 4). Pour la composante cathodique, la cinétique de réduction de l'acide nitrique dépend de la température, de la concentration en acide nitrique et du possible confinement qui favorise l'accumulation des produits de la réaction (et donc l'autocatalyse de la réduction de l'acide nitrique).

D'une manière générale, lorsqu'un matériau est mis en contact avec une solution, il prend une valeur de potentiel (appelé potentiel de corrosion ou potentiel libre), pour lequel les courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue (Figure 3).

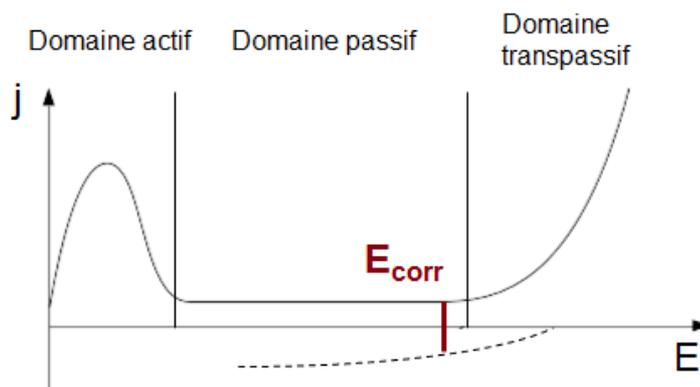


Figure 3 : Schéma représentant les courants anodique et cathodique.

En conséquence, c'est la cinétique de la réduction de l'acide nitrique qui contrôle le potentiel de corrosion de l'acier inoxydable. De manière générale, un acier inoxydable en milieu acide nitrique est porté dans son domaine passif où sa dissolution est lente. Cependant, sous certaines conditions telles que les milieux non renouvelés ou les zones de condensation, la réduction de l'acide nitrique peut être accélérée par autocatalyse par ses propres produits de réduction et ainsi décaler le potentiel de corrosion vers le domaine transpassif : la vitesse de dissolution de l'acier est alors fortement accélérée et peut être accompagnée d'une corrosion intergranulaire (Figure 4) ce qui nécessite une gestion adaptée de l'équipement.

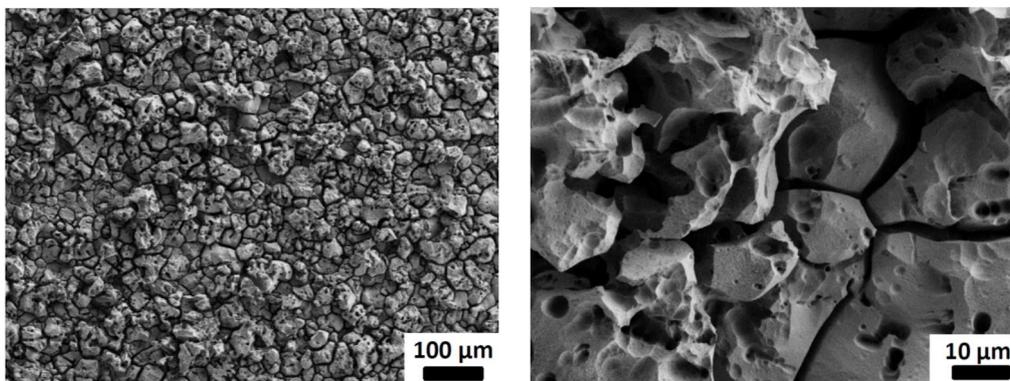


Figure 4 : Morphologie de la surface d'un échantillon ayant subi une corrosion intergranulaire [3]

La compréhension des mécanismes et la quantification de la cinétique de réduction de l'acide nitrique est donc essentielle pour la prédiction de la durée de vie des installations. C'est l'objectif de ce travail de thèse.

Une synthèse bibliographique est proposée dans le premier chapitre, permettant de présenter les réactions et les modèles issus de la littérature sur le comportement chimique et électrochimique des milieux nitriques concentrés. Cela a permis de mettre en évidence l'impact important de la couche passive, formée sur acier, sur la cinétique de réduction. Ainsi, une deuxième partie propose une analyse bibliographique des propriétés des couches passives étudiées. A la suite de cette analyse bibliographique, la démarche de l'étude sera détaillée en

conclusion de ce Chapitre 1. Dans le chapitre 2, les méthodes expérimentales seront décrites. Enfin, les résultats de ce travail seront successivement exposés dans les chapitres 3, 4 et 5.

CHAPITRE 1 : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre a pour objectif de faire un état des connaissances sur différents aspects relatifs au sujet. Un bilan sur les travaux concernant les mécanismes de réduction de l'acide nitrique sera présenté, puis une seconde partie décrira les propriétés des couches passives et leur influence sur la cinétique de réduction de couples électrochimiques.

1. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES MILIEUX NITRIQUES CONCENTRES

Un état de l'art est successivement réalisé sur la réduction de l'acide nitrique sur matériau noble puis sur acier inoxydable.

1.1 Réduction de l'acide nitrique concentré sur matériaux nobles

L'acide nitrique HNO_3 , est un acide fort (constante d'acidité : $K_a = 15,4$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$ [8]) totalement dissocié aux faibles concentrations ($< 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$) et partiellement dissocié aux fortes concentrations (Figure 5). De plus, la présence d'autres espèces azotées en solution impliquées dans de nombreux équilibres, peuvent venir modifier les concentrations des espèces HNO_3 , H^+ et NO_3^- , notamment aux fortes concentrations.

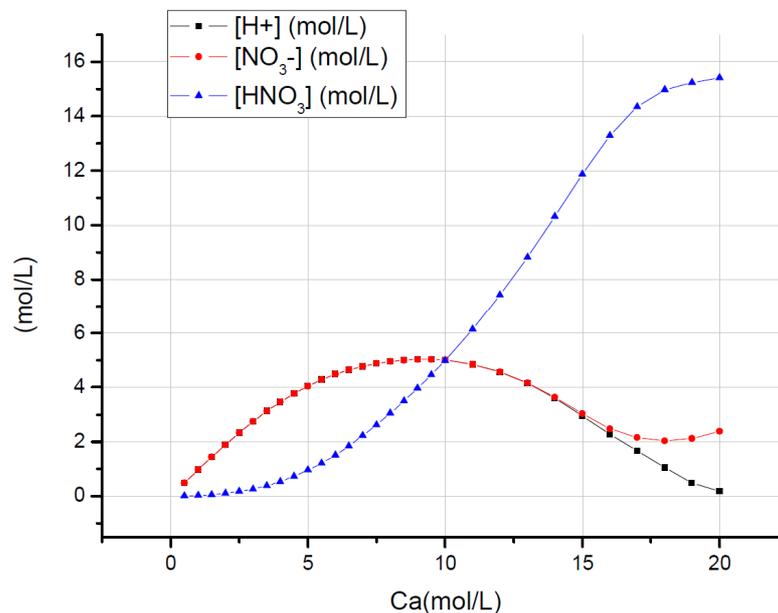


Figure 5 : Evolution des concentrations en H^+ , NO_3^- et HNO_3 (non dissocié) en fonction de la concentration initiale en acide nitrique, évaluées à partir de calculs thermodynamiques impliquant 9 équilibres à $25\text{ }^\circ\text{C}$ [9]

Il possède également un fort pouvoir oxydant associé au degré d'oxydation V de l'azote. Le potentiel électrochimique d'une solution d'acide nitrique a été relevé sur électrode de platine à différentes concentrations ($1\text{-}17\text{ mol.L}^{-1}$) et à ébullition : il varie de $0,45$ à $0,75\text{ V/ESM}$ [10]. La concentration de l'acide nitrique est un paramètre important dans le processus de réduction de l'acide nitrique. Lors de cette étude bibliographique, seuls les

articles traitant des concentrations supérieures à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ seront discutés. En effet, aux concentrations inférieures, la réduction des ions nitrates est directe et nécessite de fortes surtensions cathodiques ($E < -0,2 \text{ V/ESM}$) [11, 12]. Aux plus fortes concentrations ($> 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) des mécanismes de réduction indirects et autocatalytiques sont observés à des surtensions plus faibles ($-0,05 \text{ V/ESM} < E < 0,3 \text{ V/ESM}$) [6], dus notamment à la présence d'espèces azotées à la valence III en solution. L'acide nitrique, en milieu concentré, n'est pas l'espèce électroactive. En effet, de nombreux équilibres ont lieu en solution impliquant différentes espèces azotées. Le Tableau 1 rassemble les principales espèces qui sont présentes et/ou susceptibles d'apparaître lors de sa réduction en milieu concentré [13]. Les concentrations de ces différentes espèces sont donc fonction du vieillissement, de l'aération ou non et de la température des solutions. De plus, le processus de réduction impliquant des espèces adsorbées, la nature et l'état de surface des électrodes sont des paramètres importants.

Deux équipes concurrentes, Vetter *et al.* [14, 15] et Schmid *et al.*, [16-18] ont longtemps discuté d'un mécanisme supposé unique pour décrire la réduction de l'acide nitrique concentré et ont finalement abouti à proposer chacun un mécanisme. Razygraev *et al.* [19] ont proposé quelques années plus tard que les deux mécanismes pouvaient avoir lieu sur électrode de platine selon la surtension imposée. La Figure 6 présente une synthèse, proposée par Lange [6], de ces mécanismes sur électrode inerte.

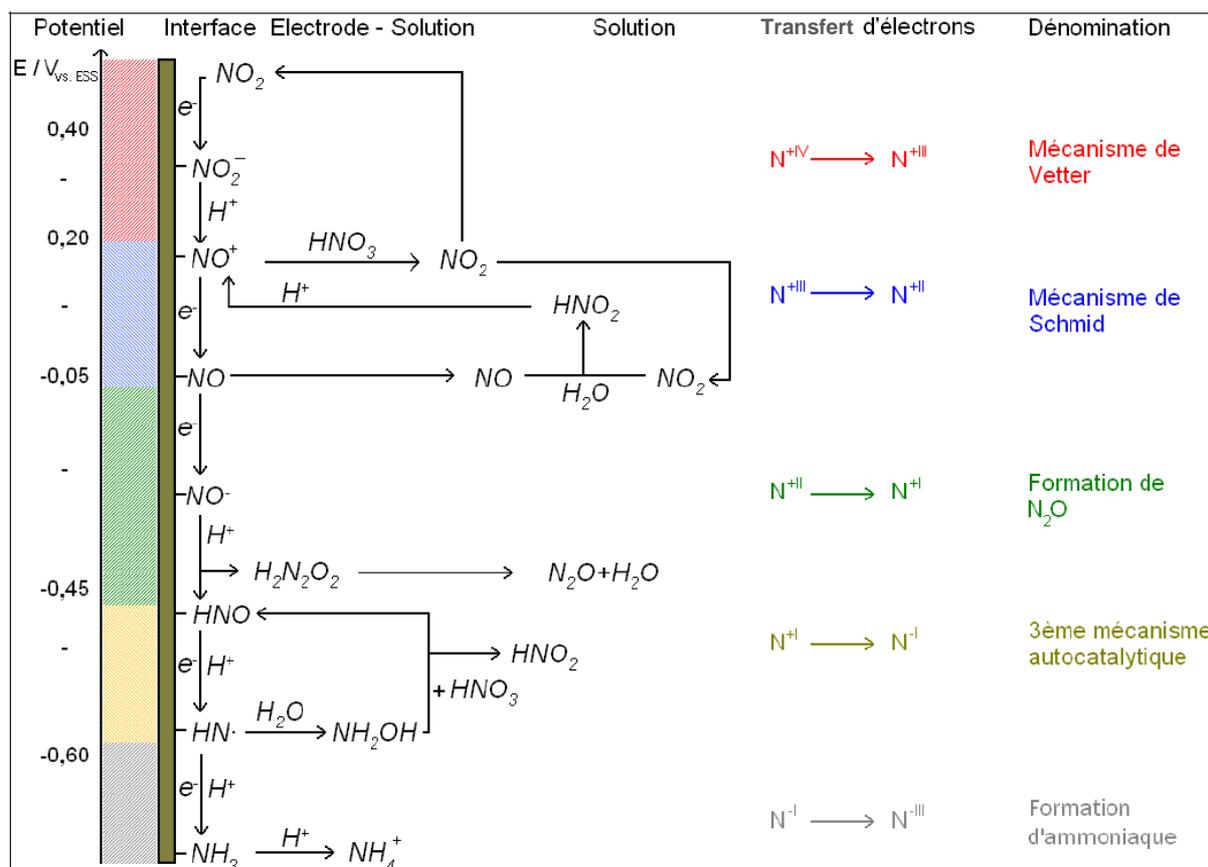


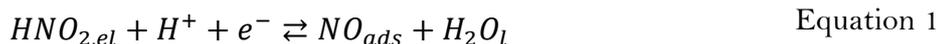
Figure 6 : Représentation schématique des mécanismes de réduction des ions nitrates sur électrode inerte en milieu HNO_3 concentré en fonction du potentiel (synthèse de la littérature) [6]

Tableau 1 : Liste des différentes espèces de l'azote en fonction du degré d'oxydation, présentes ou susceptibles d'apparaître lors de la réduction de l'acide nitrique [5]

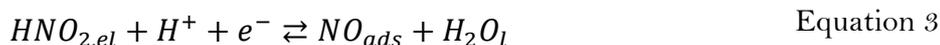
Nom	Formule chimique	Degré d'oxydation de l'azote	Etat physique T=25°C, P= 1atm
Acide nitrique	HNO ₃	+V	liquide pur ou dissous
Ion nitrate	NO ₃ ⁻	+V	dissous
Ion nitronium	NO ₂ ⁺	+V	dissous
Anhydride nitrique	N ₂ O ₅	+V	gaz
Dioxyde d'azote	NO ₂	+IV	gaz (T _{eb} =21,4°C)
Tétraoxyde d'azote	N ₂ O ₄	+IV	gaz (T _{eb} =21,4°C)
Anhydride nitreux	N ₂ O ₃	+III	gaz
Acide nitreux	HNO ₂	+III	dissous
Ion nitrite	NO ₂ ⁻	+III	dissous
Ion nitrosonium	NO ⁺	+III	dissous
Ion nitroacidium	H ₂ NO ₂ ⁺	+III	dissous
Monoxyde d'azote	NO	+II	gaz
Protoxyde d'azote	N ₂ O	+I	gaz
Acide hypoazoteux	H ₂ N ₂ O ₂	+I	dissous
Ion hypoazotite	NO ⁻	+I	dissous
Azote	N ₂	0	gaz

Au début des années 2000, d'autres études de Balbaud [4], de De Groot *et al.* [11] et Lemaire [20] ont proposé des mécanismes semblables au mécanisme de Schmid. Leurs conclusions s'appuient notamment sur les résultats des mesures de spectrométrie de masse électrochimique (DEMS) effectuées par De Groot et Koper [11] et de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) effectuées par Lemaire [20], donnant comme produit majoritaire l'espèce NO entre 0,25 et 0,05 V/ESM sur électrode de platine.

La séquence réactionnelle (étapes cinétiquement limitantes) proposée par Balbaud [4] pour des concentrations en acide nitrique inférieures à 6 mol.L⁻¹ est la suivante :

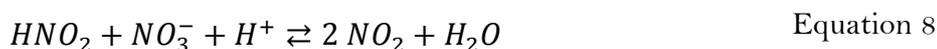
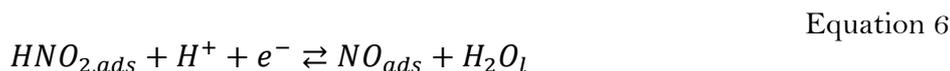


Pour des concentrations en acide nitrique supérieures à 8 mol.L⁻¹ la séquence réactionnelle proposée est sensiblement différente pour la seconde étape du mécanisme :



Cependant, dans les deux cas, le mécanisme proposé est catalytique. Des études récentes ont été menées au CEA sur le processus de réduction de l'acide nitrique sur matériau inerte afin de valider le(s) mécanisme(s) et de le(s) modéliser.

Lange *et al.* [21] ont proposé un mécanisme proche du mécanisme de Schmid :



Ces travaux ont mis en évidence le caractère autocatalytique du mécanisme de réduction de l'acide nitrique et ont montré l'influence importante des réactions en solution sur la cinétique du mécanisme. Ils ont étudié l'influence de la vitesse de balayage sur le mécanisme. Pour cela, des polarisations linéaires avec différentes vitesses de balayage ont été réalisées sur microélectrode de platine (250 μm). La Figure 7 (a) présente l'évolution typique du courant en fonction du potentiel (dans le cas d'une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹). Un plateau

d'autocatalyse est observé entre les potentiels $-0,2$ et $0,15$ V/ESM, correspondant à une limitation due à la désorption de NO_{ads} (Equation 7). La Figure 7 (b) représente l'évolution de ce courant du plateau d'autocatalyse (mesuré à 0 V/ESM) en fonction de la vitesse de balayage. Un plateau de courant est observé pour les vitesses de balayage inférieures à $0,3$ $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, correspondant au cycle autocatalytique. Puis au-delà de cette vitesse de balayage, l'autocatalyse est progressivement bloquée : le courant devient proportionnel à la vitesse de balayage comme cela est attendu en voltammétrie pour des espèces adsorbées. Après modélisation du phénomène, les auteurs concluent que l'autocatalyse est limitée par la production de NO à l'électrode.

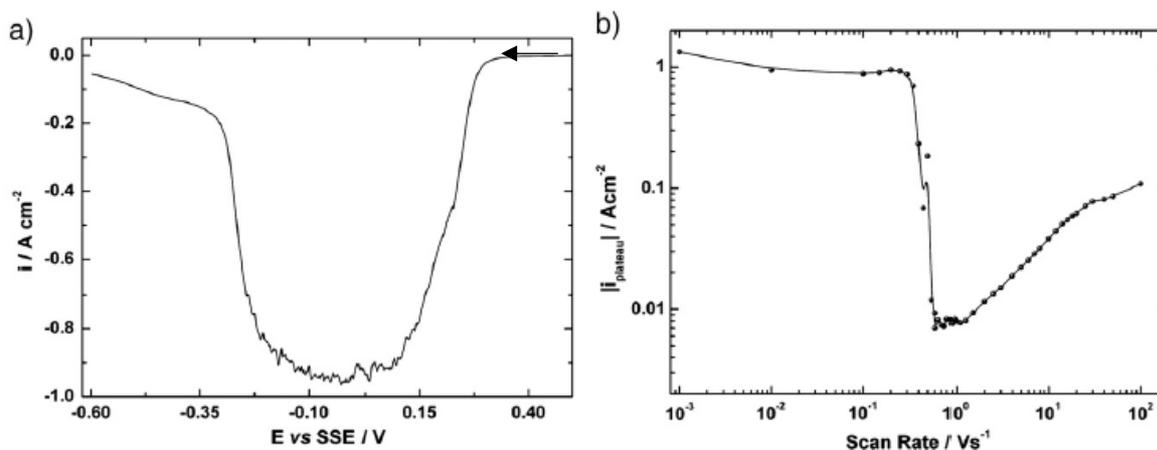


Figure 7 : a : polarisation linéaire d'une solution d'acide nitrique $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur microélectrode de platine ($250 \mu\text{m}$). b : Evolution du courant mesuré sur le plateau d'autocatalyse à 0 V/ESM (sur la Figure (a)) en fonction de la vitesse de balayage [21]

Les constantes cinétiques du mécanisme proposé ont été obtenues par modélisation de chronoampérogrammes (Figure 8). Les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 2.

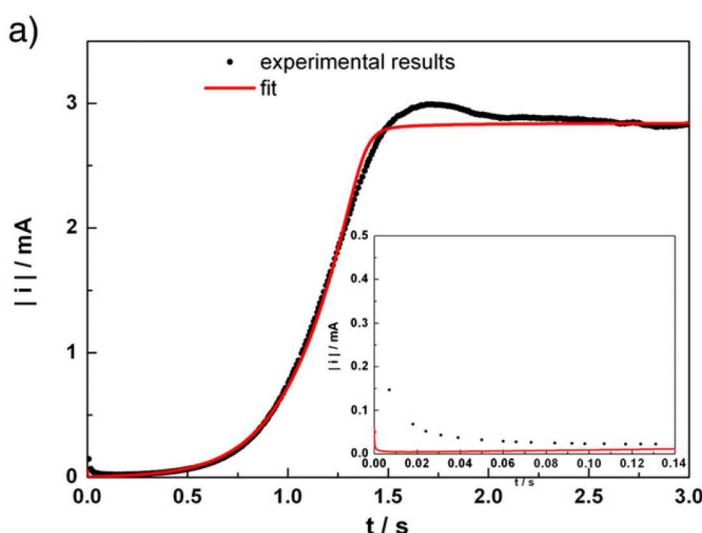


Figure 8 : Chronoampérogramme simulé et mesuré sur microélectrode de platine ($250 \mu\text{m}$) à 0 V/ESM dans une solution d'acide nitrique à $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à température ambiante [21]

Tableau 2 : Constantes cinétiques et coefficients de diffusion utilisés pour de la modélisation des points expérimentaux représentés sur la Figure 7

Surface reactions			
$\text{HNO}_{2(\text{ads})} + e + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}_{\text{ads}}\text{H}_2\text{O}$	$\alpha = 0.5$	$k_s = 1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	
Homogeneous reactions			
$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_{2(\text{ads})}$	$k_f = 2 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_b = 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	$\Gamma_{\text{max}} = 4 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$
$\text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}_{\text{ads}}$	$k_f = 37,700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_f = 37,700 \text{ s}^{-1}$	$\Gamma_{\text{max}} = 4 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$
$\text{HNO}_2 + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$K = 0.013$	$k_f = 1.52 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_b = 116.92 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$	$K = 1 \times 10^8$	$k_f = 1 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_b = 0.1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Species	Initial concentrations ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	
HNO_2	0.001	1×10^{-5}	
NO	0	1×10^{-5}	
NO_3^-	8	1×10^{-5}	
NO_2	0	1×10^{-5}	

Sicsic *et al.* [22] se sont également intéressés à la réduction de l'acide nitrique concentré entre -0,05 V/ESM et 0,25 V/ESM, proposant un mécanisme proche du mécanisme du Schmid, mais simplifié à des fins de modélisation analytique. Sur électrode tournante, ils ont suggéré deux mécanismes selon la vitesse de rotation de l'électrode.

En effet, ils ont montré l'influence particulière de la rotation de l'électrode sur le mécanisme autocatalytique. Dans le cas simple d'un échange électronique ne faisant pas intervenir de réaction chimique couplée, l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode induit une augmentation de la densité de courant due à l'augmentation de l'apport d'espèces réactives. Dans le cas de l'acide nitrique, l'effet inverse est observé : une forte diminution de la densité de courant est observée sur or lors de la mise en rotation de l'électrode comme le montre la Figure 9.

L'effet inverse de la vitesse de rotation sur le courant laisse supposer que l'acide nitreux ne diffuserait pas de la solution vers l'électrode, mais serait généré au voisinage de l'électrode pour ensuite diffuser au sein de la solution. L'augmentation de la convection chasse alors cette espèce de l'électrode, produisant une diminution de la concentration de l'espèce active au voisinage de l'électrode et donc une diminution de l'effet autocatalytique quand la vitesse de rotation augmente [5]. Des résultats équivalents ont été obtenus par Lange [6] en faisant varier le rayon d'une microélectrode de platine.

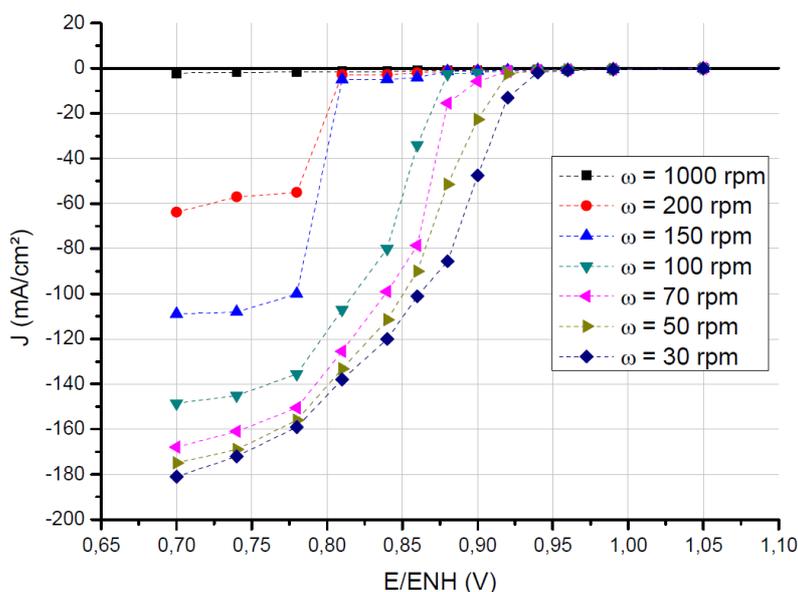


Figure 9 : Courant stationnaire en fonction du potentiel et influence de la vitesse de rotation de l'électrode (disque d'or tournant). Solution HNO_3 4 M + NaNO_2 10^{-3} M, $T = 40^\circ\text{C}$ [5].

Dans le but de modéliser correctement ce comportement, deux mécanismes ont été proposés : un mécanisme hétérogène aux faibles vitesses de rotation (30 - 50 rpm), un mécanisme homogène aux plus fortes vitesses de rotation (≥ 100 rpm). Ces deux mécanismes ont été modélisés de façon à simuler des courbes intensité-potentiel stationnaires et de spectroscopie d'impédance électrochimique. L'ajustement sur les courbes expérimentales a permis d'estimer les paramètres cinétiques du mécanisme.

- Mécanisme hétérogène :

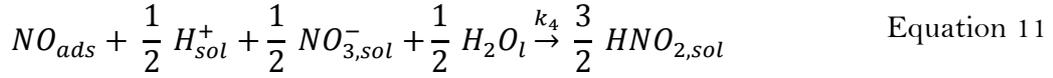
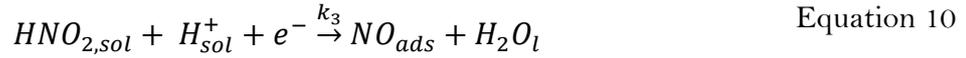


Tableau 3 : Constantes cinétiques obtenues lors de la modélisation du courant stationnaire et des mesures d'impédance effectuées sur or (mécanisme hétérogène) [5]

	ajustement du courant stationnaire	ajustement des diagrammes d'impédance
$k'_4 = k_4 \cdot (a_E a_H a_N)^{\frac{1}{2}} (s^{-1})$	900 ± 600	38
$k^{\circ}_3 (cm.s^{-1})$	$0,02 \pm 0,01$	0,027
α	0,5	0,58
$\beta (mol.cm^{-2})$	2.10^{-9}	$4,29.10^{-9}$
$D_{HNO_2} (cm^2.s^{-1})$	$1,81.10^{-5}$	$1,81.10^{-5}$
$C_{dl} (\mu F.cm^{-2})$	/	13,1

- Mécanisme homogène :

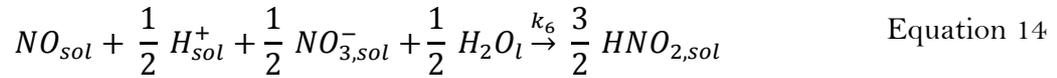
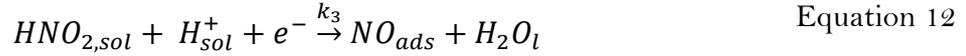


Tableau 4 : Constantes cinétiques obtenues lors de la modélisation du courant stationnaire et des mesures d'impédance effectuées sur or (mécanisme homogène) [5]

$k_5 (s^{-1})$	900
$k^{\circ}_3 (cm.s^{-1})$	0,02
$k'_6 (s^{-1})$	$1,86.10^{-4}$
α	0,5
β	2.10^{-9}
$D_{HNO_2} (cm^2.s^{-1})$	$1,81.10^{-5}$
$C_{dl} (\mu F.cm^{-2})$	/

En conclusion de cette partie, il semble exister un relatif consensus pour dire que le mécanisme principal de réduction de l'acide nitrique sur matériau noble est un mécanisme équivalent de celui proposé par Schmid qui comprend les étapes élémentaires suivantes :

- l'adsorption d'une espèce nitrique au degré III (il est a priori difficile de trancher si c'est HNO_2 ou plutôt NO^+ . De façon assez arbitraire, nous conserverons pour la suite l'écriture HNO_2);

- le transfert d'un électron pour former NO (degré II de l'azote) ;
- la désorption de NO_{ads} ;
- la réoxydation (au voisinage plus ou moins proche de l'électrode selon les conditions) de NO par HNO_3 (avec possiblement l'intervention d'intermédiaires réactionnels selon les auteurs) pour former à nouveau l'espèce électroactive de degré III (HNO_2).

Le bilan global de production de l'espèce électroactive HNO_2 est positif (c'est-à-dire que la réaction globale en produit plus qu'elle n'en consomme). En conséquence, un phénomène d'autocatalyse peut s'enclencher si les conditions du point de vue cinétique sont favorables : dans le cas des matériaux nobles, l'étape de transfert de charge et la ou les étapes chimiques sont suffisamment rapides pour permettre une régénération de l'espèce électroactive suffisante pour enclencher l'autocatalyse.

Seuls D. Sicsic et R. Lange ont cherché à modéliser ce mécanisme. L'ajustement de leur modélisation sur les résultats expérimentaux a permis de proposer des valeurs de constantes cinétiques pour les différentes étapes réactionnelles. Néanmoins, la comparaison des résultats entre eux est rendue difficile par le fait les mécanismes réactionnels proposés par les deux auteurs ne sont pas rigoureusement identiques.

1.2 Réduction de l'acide nitrique concentré sur acier inoxydable 304 L

Dans les années 1990, Razygraev *et al.* [23] ont étudié la réduction de l'acide nitrique sur différents alliages de fer, chrome et nickel à ébullition (Figure 10). Ils ont réalisé différentes chronoampérométries montrant un comportement similaire à celui observé sur platine mais avec des densités de courant très inférieures, de deux ordres de grandeur pour un même potentiel à concentration égale. Ils ont attribué cette différence à la nature de la surface qui en contrôle les propriétés catalytiques. De plus, ils concluent que les mécanismes de Vetter et Schmid se produisant successivement sur platine, sont en concurrence sur ces alliages. Enfin, la rupture du cycle catalytique observé sur platine à 0,6 V/ENH, ne semble pas avoir lieu sur les alliages qu'ils ont étudiés.

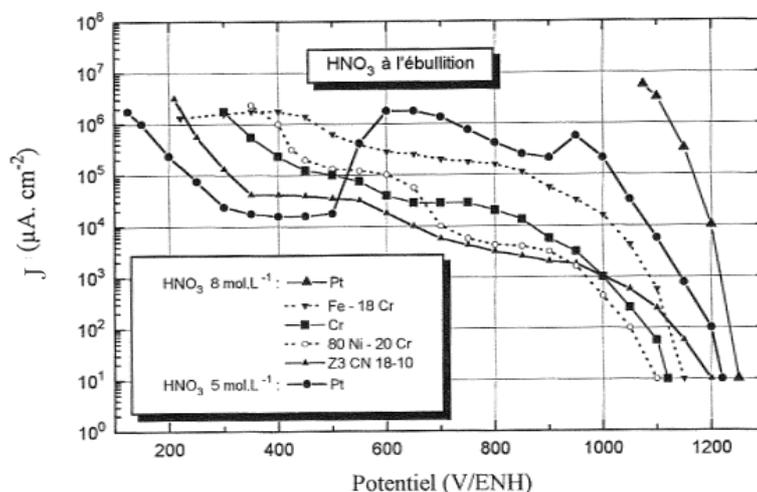
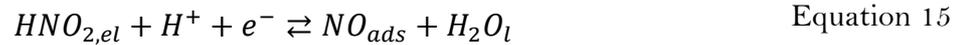


Figure 10 : Courbes intensité-potentiel de divers métaux et alliages dans l'acide nitrique à ébullition à 8 mol.L^{-1} [10, 23]

Balbaud *et al.* [4, 24] ont étudié le mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur acier inoxydable 304L à 4 mol.L⁻¹ et 100°C. Leurs mesures ont montré une influence de la concentration des nitrites et d'un bullage de NO_g sur les densités de courant mesurées. Aucune influence de la vitesse de balayage ou de la rotation en présence de nitrites n'a été constatée entre le potentiel de corrosion et -0,4 V/ESM. Selon ses conclusions, le mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur acier inoxydable aux faibles surtensions serait donc identique à celui proposé sur platine.



Elle soulève néanmoins des différences de comportement :

- la présence d'une couche passive sur l'acier inoxydable, aux faibles surtensions, ralentit fortement les cinétiques des réactions d'interface,
- un phénomène de dépassivation-repassivation (Figure 11) apparaît pour des surtensions cathodiques supérieures à 0,4 V/ESM. En effet, cela correspond au domaine actif de l'acier inoxydable [3].

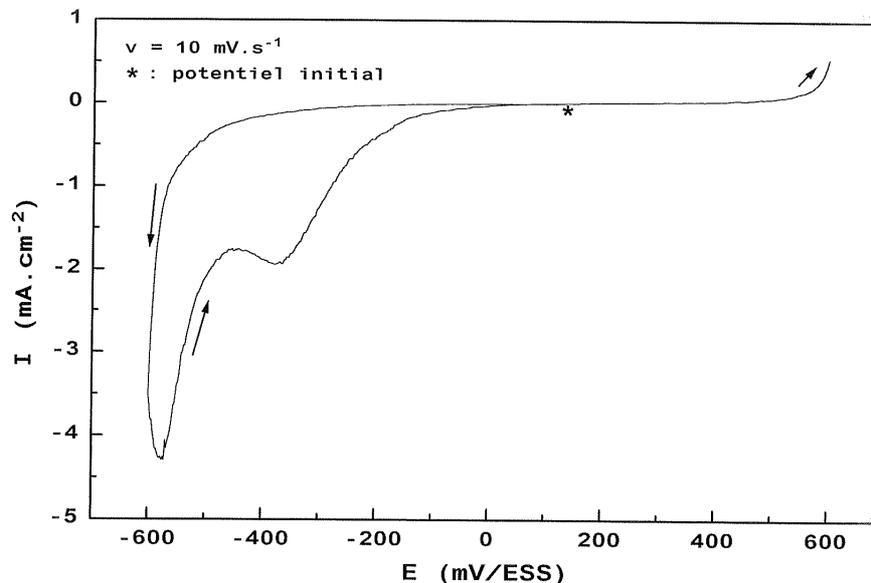


Figure 11 : Voltammogramme cyclique réalisé à forte surtension sur l'électrode d'acier inoxydable Z3 CN 18.10 (304L) à 4mol.L⁻¹ 100°C [4]

Dans une étude récente, Lange [6] a montré que le produit majeur de la réduction de l'acide nitrique détecté par SECM sur acier inoxydable au potentiel de corrosion serait une

potentiels plus cathodiques pouvant être associé aux propriétés semi-conductrices de $\text{TiO}_2\text{-n}$ (influence du potentiel de bandes plates en particulier), ainsi que des densités de courant plus faibles. Il apparaît ainsi clairement que la cinétique de transfert de charge dépend de la nature et des propriétés du matériau d'électrode.

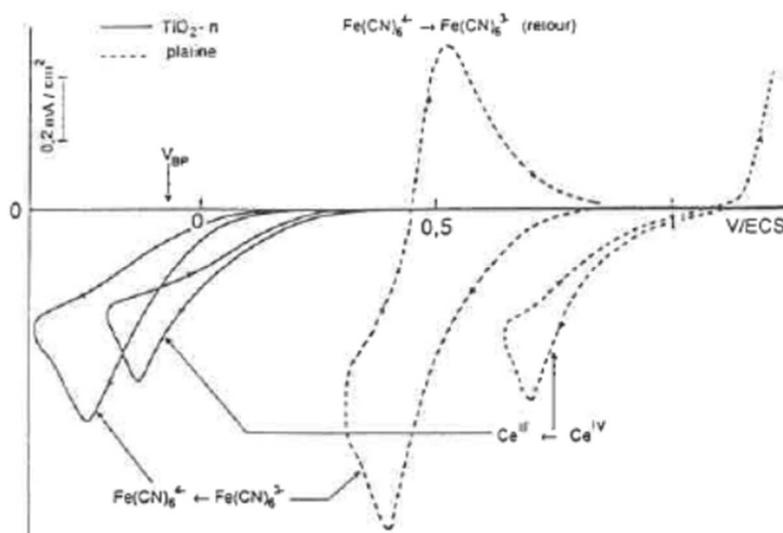


Figure 13 : Voltammogrammes cycliques (100mV/s) de Fe(CN)_6^{3-} et de Ce^{IV} , à la concentration de 10^{-2} M dans H_2SO_4 0,5 M sur électrode de platine (courbe en trait discontinu) ou de $\text{TiO}_2\text{-n}$ ($N_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) dans l'obscurité (courbe en trait continu) [26]

Cette étude a été menée sur un semi-conducteur massif. Mais de nombreuses études [27-32] ont montré que les films passifs peuvent se comporter comme des semi-conducteurs hautement dopés (nombre de porteurs de charges $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), en particulier lorsque l'épaisseur des films passifs augmente, comme l'ont montré Schmickler *et al.* [33] dans leurs travaux. Si le film passif est suffisamment mince ($< 1 \text{ nm}$), l'échange d'électrons entre le métal et l'électrolyte peut se faire par « effet tunnel ». Pour les films plus épais (3-5 nm), « l'effet tunnel » direct à partir du métal ne participerait majoritairement pas courant global.

Les propriétés physiques du film passif (mode de conduction électronique, épaisseur...) ont une influence directe sur les cinétiques d'oxydo-réduction des couples électrochimiques en solution. En particulier, les propriétés semi-conductrices apparaissent jouer un rôle essentiel (en particulier pour les films supérieurs à quelques nm). De façon à mieux appréhender ces phénomènes, une synthèse sur les propriétés électroniques des semi-conducteurs est proposée dans la partie suivante.

2.2 Propriétés électroniques des semi-conducteurs

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont traitées différemment selon que le semi-conducteur soit massif (§ 2.2.1), sous forme de film mince (§ 2.2.2), ou en contact avec un électrolyte (§ 2.2.3). Ces différents cas sont présentés dans ce qui suit.

2.2.1 Propriétés électroniques des semi-conducteurs massifs

Dans un solide, compte-tenu du très grand nombre d'atomes à considérer et du fort couplage entre chaque atome, leur structure électronique peut être assimilée à des bandes d'énergies regroupant les énergies des orbitales atomiques des atomes individuels (Figure 14). Seules les bandes correspondant à la couche externe d'électrons interviennent dans la conduction électronique : la plus haute occupée (bande de valence BV), et la plus basse inoccupée (bande de conduction BC). Les propriétés de conduction du matériau sont déterminées par la différence d'énergie entre ces deux bandes, appelée énergie du gap (E_g). La conduction électronique dans un solide est le résultat du déplacement des électrons (ou des trous) à l'intérieur des bandes d'énergie. Une bande vide ne participe pas au courant en raison de l'absence d'électrons. Une bande pleine n'y participe pas non plus. En effet, le mouvement de l'électron n'est possible que si l'électron trouve une place disponible. Un matériau sera donc conducteur si sa bande de conduction est partiellement remplie. Dans le cas d'un isolant ou d'un semi-conducteur, la bande de conduction est totalement vide [34].

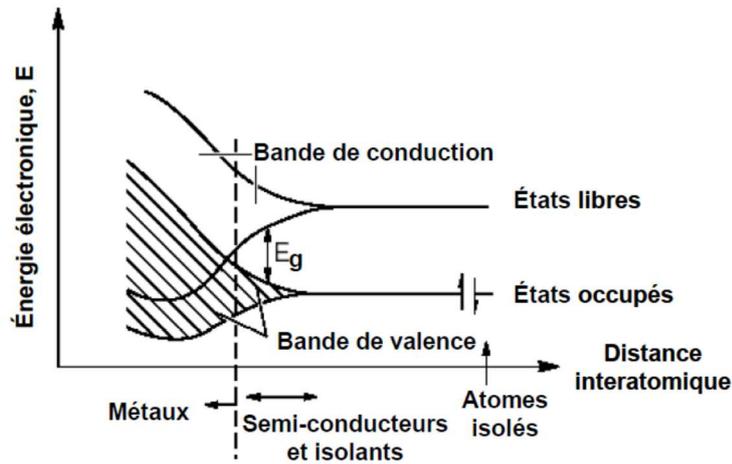


Figure 14 : Génération des bandes d'énergies dans un solide à partir des orbitales atomiques d'atomes isolés [34]

La largeur du gap va déterminer le caractère isolant ou semi-conducteur du matériau. Un gap supérieur à 5-6 eV traduit le caractère isolant du matériau. En effet, les électrons appartenant à la bande de valence ne disposent pas de l'énergie suffisante pour passer dans la bande de conduction. Dans le cas des semi-conducteurs, les gaps sont plus faibles, et sous l'action d'une excitation (agitation thermique, bombardement par des photons...), un électron de la bande de valence peut recevoir une énergie au moins égale à E_g et passer dans la bande de conduction permettant ainsi une conduction électronique. Le passage de ces électrons laisse une lacune chargée positivement dans la bande de valence, appelée trou. Ces trous peuvent circuler à travers l'espace par comblement successif par un électron. Les trous sont donc considérés comme mobiles. On associe ces matériaux à des semi-conducteurs intrinsèques. Le niveau de Fermi¹ d'un semi-conducteur intrinsèque est très voisin du niveau d'énergie situé au milieu du gap à la température ambiante.

¹ noté E_F est défini comme le niveau d'énergie pour lequel la probabilité d'occupation par un électron est de $\frac{1}{2}$

Lorsque l'on dope un semi-conducteur avec des atomes convenablement choisis, les propriétés de conductivité sont modifiées.

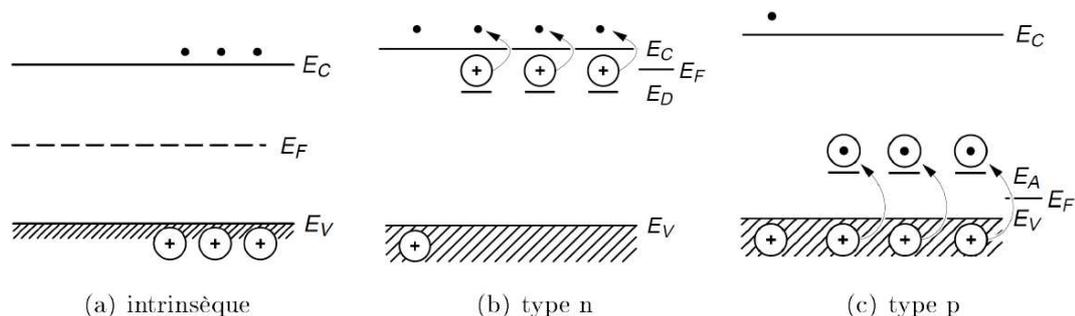


Figure 15 : Diagrammes d'énergies pour un semi-conducteur intrinsèque, de type n et de type p [34]

Dans un semi-conducteur de type n , le dopage est obtenu en introduisant un atome de taille comparable aux atomes du substrat, mais disposant de plus d'électrons. Le niveau d'énergie E_D de ces électrons est légèrement inférieur à celui de la bande de conduction E_C . Au zéro absolu, tous les niveaux d'énergie E_D sont occupés. La conduction électronique peut se faire sous l'effet d'une excitation thermique de cet atome, considéré comme une impureté, qui libère un électron vers la bande de conduction (Figure 15). La charge de cet électron est compensée par une charge positive d'un atome donneur ionisé fixe dans le réseau. Il y a ainsi des électrons libres dans la bande de conduction sans qu'il n'y ait de trou dans la bande de valence. Les porteurs de charges majoritaires sont donc les électrons. Cette dissymétrie entraîne un déplacement du niveau d'énergie E_F vers E_C . L'atome « dopant » est appelé donneur, pour donneur d'électrons.

Dans un semi-conducteur de type p les atomes introduits ont un déficit d'électrons par rapport à ceux du substrat, entraînant une bande inoccupée d'énergie E_A au-dessus de la bande de valence E_V . Ces atomes accepteurs, fixes dans le réseau, s'ionisent (anions) en recevant un électron de niveau d'énergie E_V , y créant ainsi un trou sans qu'il n'y ait d'électrons dans la bande de conduction (Figure 15). Les porteurs de charges majoritaires sont donc des trous, et le niveau d'énergie E_F est déplacé vers E_V .

En résumé, un semi-conducteur dopé est considéré de type n lorsque les porteurs de charges sont négatifs et un semi-conducteur dopé est considéré de type p lorsque les porteurs de charges sont positifs [35].

2.2.2 Propriétés électroniques des films passifs

Le comportement électrochimique des films passifs sur aciers inoxydables, et plus généralement sur matériaux passivables, est à associer à ses propriétés de semi-conduction [36]. Néanmoins, les films passifs diffèrent des semi-conducteurs massifs par leur très faible épaisseur (quelques nanomètres) et leur structure essentiellement non cristalline. De plus, pour les semi-conducteurs idéaux, la conductivité ionique est nulle, alors que dans le cas des films passifs, du fait de la présence de défauts, une conduction ionique est possible et celle-ci augmente avec la croissance du champ électrique dans la couche.

L'épaisseur de ces films ne représentant que quelques empilements atomiques, le développement d'une structure de bandes normale à la surface, telle que décrit pour un semi-conducteur massif, peut être remis en question [35]. Cahan et Chen [37] ont notamment critiqué le modèle semi-conducteur des films passifs en raison du domaine restreint de linéarité et de la dépendance en fréquence du diagramme de Mott-Scottky. Néanmoins, ceci n'est pas suffisant pour invalider le modèle. En effet, Cardon *et al.* [38] ont observé ce même comportement avec des semi-conducteurs massifs. De plus, la dépendance en fréquence peut être expliquée par le caractère amorphe des films passifs. La présence de nombreux défauts structuraux dans les films entraîne de nombreuses irrégularités dans leur arrangement atomique. Ceci confère alors à ces films une structure « hautement » désordonnée voire amorphe et une composition souvent non stœchiométrique pouvant même varier à travers le film [35, 36]. Les semi-conducteurs amorphes sont caractérisés par de nombreux états électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction (SS : *surface states* Figure 16 c), où les charges se déplacent par sauts thermiquement activés d'un état occupé à un état vacant et forment des « bandes de mobilité » [39]. Même si la notion de structure de bande reste valable dans le cas des systèmes désordonnés, la présence de ces états localisés dans la largeur de bande interdite a des effets sur les transports de charges et donc sur les propriétés de l'interface film passif/électrolyte [35, 40].

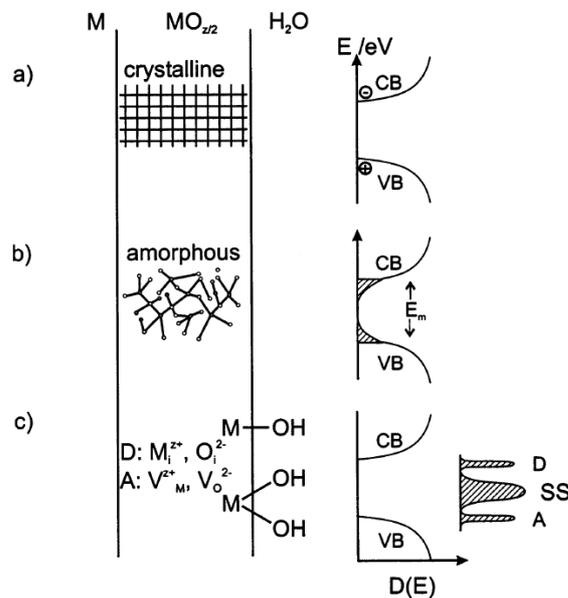


Figure 16 : Différentes représentations du schéma de bandes : a) cristal, b) semi-conducteur amorphe, c) film passif [41]

2.2.3 Interface semi-conducteur/ électrolyte

La mise en contact d'une électrode avec une solution contenant un couple rédox génère un état d'équilibre électrochimique, caractérisé par l'égalisation du niveau de Fermi de l'électrode à celui caractéristique du couple rédox au sein de la solution [34, 42]. Dans le cas

d'un semi-conducteur, selon l'écart entre le potentiel redox E_{redox} et le potentiel de Fermi de l'électrode E_F , trois situations peuvent être envisagées (Figure 17) [35] :

- $E_F = E_{\text{redox}}$: le semi-conducteur est dit en situation de bandes plates. (Figure 17 a)
- $E_F < E_{\text{redox}}$: les électrons passent de l'électrolyte vers le semi-conducteur. Il y a accumulation des porteurs majoritaires du côté du semi-conducteur (zone de charge d'espace) (Figure 17 b).
- $E_F > E_{\text{redox}}$: il y a transfert d'électrons du semi-conducteur vers l'électrolyte et création d'une zone appauvrie en porteurs majoritaires du côté du semi-conducteur (zone de charge d'espace) (Figure 17 c).

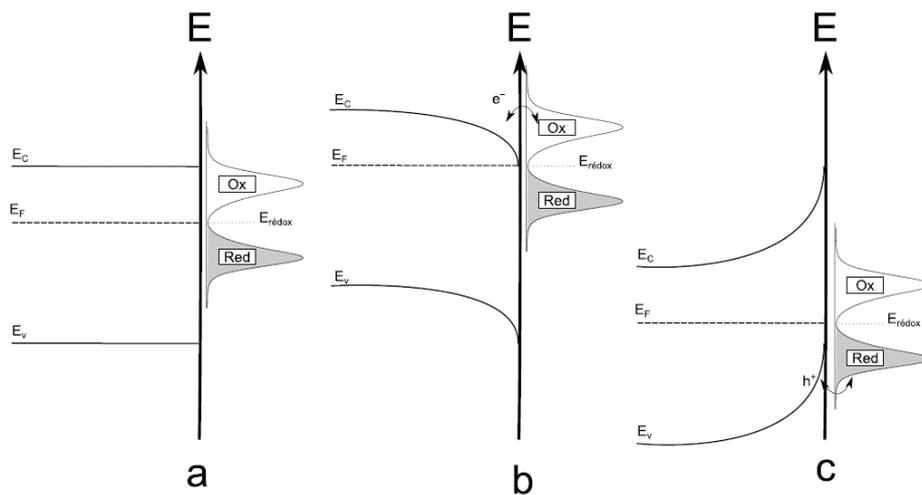


Figure 17 : Etat d'équilibre électrochimique d'une électrode au contact d'un couple électrochimique pour un semi-conducteur de type n [43]

Cette égalisation des niveaux de Fermi entraîne une chute de potentiel dans une zone de très faible épaisseur de part et d'autre de l'interface [42]. Elle mène à l'établissement d'un champ électrique, responsable de l'accumulation de charges opposées de part et d'autre de l'interface. Dans le cas d'un métal, cette différence de potentiel s'établit, en première approximation, en solution dans la couche d'Helmholtz (double couche).

Dans un semi-conducteur, où la densité de porteurs libres est beaucoup plus faible que dans un métal, la charge se répartit majoritairement au sein du semi-conducteur, dans une couche de quelques nanomètres (appelée couche de charge d'espace) et minoritairement dans la couche d'Helmholtz (Figure 18).

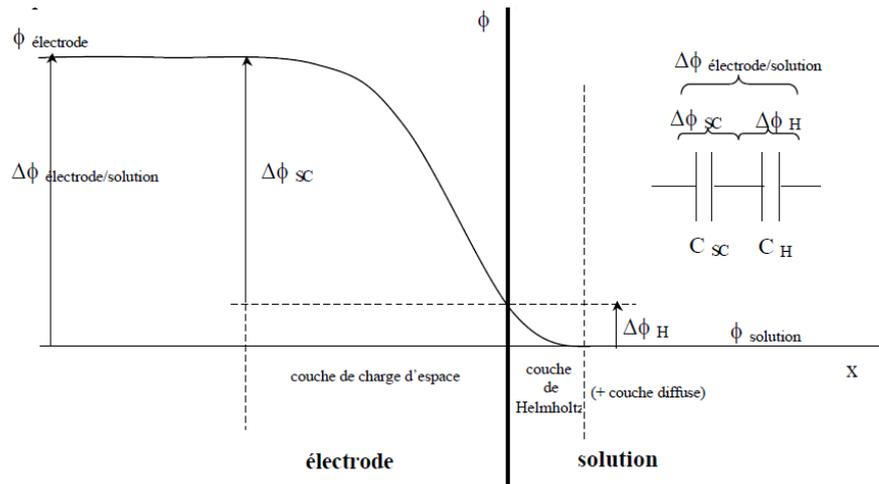


Figure 18 : Structure et distribution de potentiel électrique à l'interface électrochimique semi-conducteur/solution [42]

Cette interface peut être représentée par deux capacités en série, la capacité de la couche de charge d'espace C_{SC} et la capacité de la couche de Helmholtz C_H . La capacité globale de l'interface, accessible expérimentalement, s'exprime en fonction de C_{SC} et C_H par la relation $1/C = 1/C_H + 1/C_{SC}$. Lorsque $C_{SC} \ll C_H$, la capacité globale de l'interface est dominée par la capacité de la couche de charge d'espace.

2.2.4 Relation de Mott-Schottky

Le potentiel de bandes plates peut être déterminé par l'étude des variations de la capacité de la couche de charge d'espace C_{SC} , en fonction du potentiel E . Cette technique est utilisée en physique des semi-conducteurs pour obtenir le taux de dopage et le potentiel de bandes plates [44]. Dans le domaine de potentiel correspondant à l'appauvrissement du semi-conducteur en surface, cette capacité suit en effet la relation de Mott-Schottky :

<p>Pour un semi-conducteur n :</p> $\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q_e N_0} \left(E - E_{BP} - \frac{k_B T}{q_e} \right)$	<p>Pour un semi-conducteur p :</p> $\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q_e N_0} \left(E - E_{BP} - \frac{k_B T}{q_e} \right)$
---	--

Avec : ε : constante diélectrique du matériau

ε_0 : permittivité diélectrique du vide : $8,85 \cdot 10^{-14}$ F/cm

q_e : charge électronique élémentaire

N_0 : nombre de porteurs de charges

k_B : constante de Boltzmann

Cette relation vient de la description de Schottky pour l'interface métal / semi-conducteur et est adaptée à l'interface semi-conducteur / électrolyte. Cette dernière est fondée sur les hypothèses suivantes :

- le semi-conducteur est considéré comme idéal et cristallin avec un niveau donneur (pour un semi-conducteur type n), près de la bande de conduction, spatialement homogène, et totalement ionisé en situation de bandes plates ;
- la constante diélectrique du semi-conducteur est indépendante de la fréquence ;
- il n'y a pas d'états de surface ;

- l'interface est plane et semi-infinie ;
- la capacité de la couche de Helmholtz est très grande devant celle de la région de la charge d'espace du semi-conducteur ;
- la variation de la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz en fonction du potentiel imposé ou du dopage du semi-conducteur est négligeable.

En reportant $1/C_{sc}^2$ en fonction du potentiel E , l'extrapolation de la partie linéaire obtenue dans le domaine d'appauvrissement à $1/C_{sc}^2 = 0$ fournit, à 25 mV près (correspondant à valeur de $k_B T/q_e$), la valeur de E_{BP} . La pente de la partie linéaire, positive pour un semi-conducteur n , négative pour un semi-conducteur p , est inversement proportionnelle à N_0 , la concentration en porteurs de charges majoritaires. Cette valeur ne correspond pas nécessairement à une concentration en impuretés. Dans le cas des films passifs, elle dépend fortement de la non-stœchiométrie et du caractère peu ordonné des films [45, 46]. Khan et Schmickler [47, 48] concluent que la théorie des bandes et la relation de Mott-Schottky restent valables pour des films minces lorsque l'épaisseur de la charge d'espace est inférieure à celle de l'oxyde (rapport de 5). Pour des cas limites, une diminution des valeurs de potentiels de bandes plates est observée.

Conclusion :

Cette partie a permis de proposer les bases théoriques pour décrire de manière générique les propriétés semi-conductrices des couches d'oxyde. La partie suivante se focalise plus spécifiquement sur les propriétés des couches d'oxyde formées sur les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse : zirconium et acier inoxydable. On note que sur les aciers inoxydables, les couches d'oxyde formées sont majoritairement composées d'oxyde de chrome. Pour cette raison, nous nous sommes également intéressés aux propriétés des couches d'oxyde formées sur chrome pur.

2.3 Propriétés des couches d'intérêt

2.3.1 Propriétés des films passifs sur acier inoxydable

Le comportement semi-conducteur des couches d'oxyde formées sur aciers inoxydables 304 est encore très discuté dans la littérature. En effet, il existe beaucoup de résultats contradictoires concernant la structure des films passifs, en particulier de leurs propriétés semi-conductrices. De la littérature, il ressort que la structure du film d'oxyde dépend : de la composition chimique de l'acier inoxydable, du pH de la solution utilisée pour le former, ainsi que du potentiel de formation. Il est également montré que ces paramètres ont une influence sur la densité des porteurs de charge et donc la conductivité électronique.

Une structure duplex est souvent mise en avant. Par exemple, Maurice et Marcus [49] décrivent une structure bicouche du film formé sur un acier Fe-22Cr dans H_2SO_4 $0,5$ mol.L⁻¹ avec une couche interne d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et une couche externe d'hydroxyde de chrome. Sur acier inoxydable austénitique monocristallin (face (100)), ils ont observé une couche duplex formée d'un oxyde mixte $(Fe/Cr)_2O_3$, sous une couche d'hydroxyde de chrome après 22 h de polarisation dans le domaine passif (0,5 V/ESH) en milieu sulfurique. Ces auteurs

ont également montré la présence de zones cristallines sur les films formés. La cristallinité des films passifs a été démontrée par STM et AFM sur différents métaux, notamment les aciers inoxydables. Il apparaît globalement que la cristallinité est favorisée lorsque le temps de passivation augmente et/ou que la teneur en chrome diminue [50].

Carmezim *et al.* [51] ont étudié un film d'oxyde formé sur un acier inoxydable 304L à différents pH et notamment l'acide sulfurique à 0,5 mol.L⁻¹ (Figure 19). Il en ressort également une structure duplex dans les trois cas, avec une couche interne anhydre riche en chrome et une couche externe riche en hydroxyde de fer à pH 0,6. Les films, formés à 0,5 V/ECS pendant 2 h dans le milieu sulfurique, montrent un caractère hautement dopé ($N_0 : 3.10^{21} \text{ cm}^{-3}$) et très conducteur. La densité de porteurs de charge à pH 8,4 et 4,5 est respectivement de $5,5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et de $3,2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

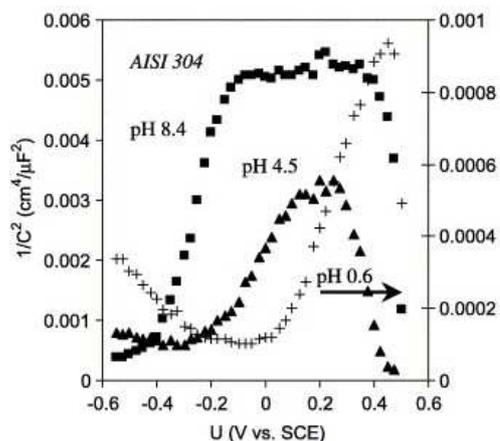


Figure 19 : Représentation de Mott-Schottky pour des films formés à différents potentiels sur acier inoxydable 304L [51]

Une autre étude de Raja et Jones [52], dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 mol.L⁻¹ (pH 0,6), montre à travers une expérience de Mott-Schottky, que le film formé sur acier inoxydable 304 est constitué de deux couches, l'une de type n (couche interne) et l'autre de type p (couche externe). Ils donnent un nombre de porteurs de charge de $3,4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ pour le type n .

Hakiki *et al.* [53, 54] ont étudié l'acier inoxydable 304L en milieu borate (pH = 9,2). Ils montrent également un caractère duplex du film passif, mais dissocient chaque contribution. En effet, ils proposent un modèle de type hétérojonction où chaque couche possède une couche de charge d'espace qui n'est pas en contact l'une avec l'autre. On voit apparaître cette jonction sur la Figure 20. Pour des films formés à des potentiels différents (0,8 V/ECS, 0,3 V/ECS et -0,3 V/ECS), la représentation de Mott-Schottky laisse apparaître deux parties linéaires de pentes différentes entre -1 V/ECS et 0 V/ECS. Ces deux pentes correspondent au caractère semi-conducteur de type n et p . Ils ont également fait varier le pourcentage de chrome dans un alliage Fe-Cr et montré que la partie se comportant comme un semi-conducteur de type p (pente négative) était reliée au pourcentage de chrome (cf. Figure 21).

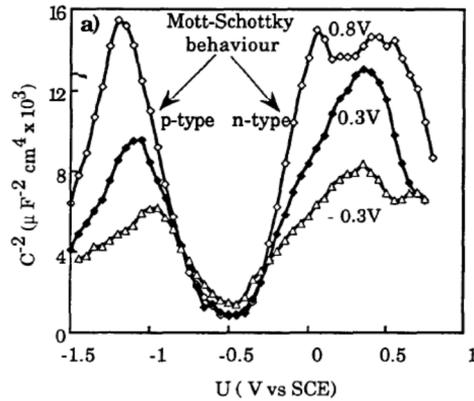


Figure 20 : Représentation de Mott-Schottky pour des films formés en milieu borate (pH = 9,2) sur acier inoxydable 304L à différents potentiels (-0,3, 0,3 et 0,8 V/SCE) [54]

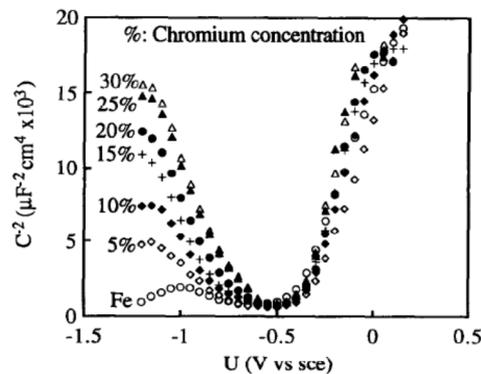


Figure 21 : Représentation de Mott-Schottky pour des films passifs formés (0,8 V/SCE) sur des alliages Fe-Cr avec différents pourcentages de chrome [54]

Conclusion :

Les propriétés (notamment semi-conductrices) des oxydes formés sur les aciers inoxydables ne paraissent pas clairement établies. Elles semblent cependant dépendre du milieu (notamment du pH) et du potentiel de l'acier inoxydable. Ce point mérite donc d'être approfondi dans le cas de l'acide nitrique.

2.3.2 Propriétés des films passifs sur chrome

Plusieurs techniques d'analyse de surface, telles que l'XPS, l'ellipsométrie et la microscopie à effet tunnel (STM), ont été utilisées pour étudier la composition chimique et la structure atomique de films passifs formés sur du chrome [55-57]. Il est ainsi mis en évidence l'existence de trois composés : Cr_2O_3 , CrOOH et $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Bojinov *et al.* suggèrent un mécanisme de formation de la couche qui serait fonction du potentiel [58]. Une polarisation linéaire du chrome a été réalisée en milieu acide sulfurique 1 mol.L^{-1} , couplée à une mesure de résistance du film d'oxyde par la technique CER (Contact Electric Resistance) (Figure 22). Trois zones sont à distinguer. La première pente croissante de la résistance (entre -0,2 V/ESH et 0,8 V/ESH) correspondrait à l'oxydation de $\text{Cr}(\text{OH})_2$ et CrOOH . Le plateau de résistance observé entre 0,8 et 1 V/ESH serait dû à la déshydratation de CrOOH en Cr_2O_3 . Enfin pour des potentiels plus élevés ($E > 1 \text{ V/ESH}$), une nouvelle oxydation du Cr(III) en Cr(VI) mènerait à la chute exponentielle de la résistance à la surface de l'oxyde.

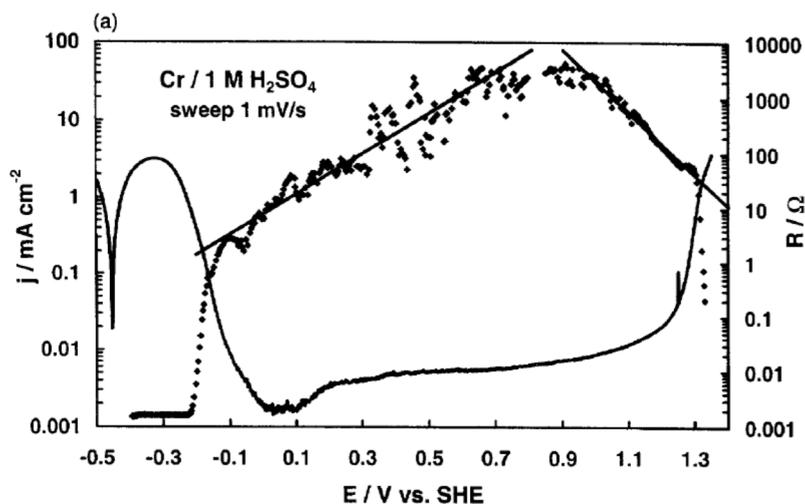


Figure 22 : Influence du potentiel sur la résistance du film formé sur du chrome en milieu H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ 20 °C vs. courbe de polarisation du chrome (1 mV/s) – mesure de la résistance par la technique CER (contact electric resistance) [58]

Les résultats de Bojinov *et al.* [58] semblent indiquer un comportement isolant dans le domaine de potentiel correspondant à la structure de Cr_2O_3 (pour une épaisseur de 1,7 nm comme précisé dans l'article, on obtient une résistivité de l'ordre de 10^9 - 10^{10} $\Omega\cdot\text{cm}$), et un comportement plutôt conducteur lorsque l'on s'éloigne de ce domaine (10^6 $\Omega\cdot\text{cm}$).

Haupt et Strehblow [59] ont également étudié le film passif formé sur du chrome en milieu sulfurique. Pour cela, après une passivation de 300 s, des chronoampérométries ont été réalisées à différents potentiels du domaine passif du chrome (environ 0 à 1,1 V/ENH). Sur la Figure 23, sont reportées en fonction du potentiel, l'épaisseur de la couche d'oxyde (mesurée par XPS), la capacité C d'interface (mesurée par impédance à 1 kHz et pour $\Delta E = 5\text{mV}$) et la charge anodique Q.

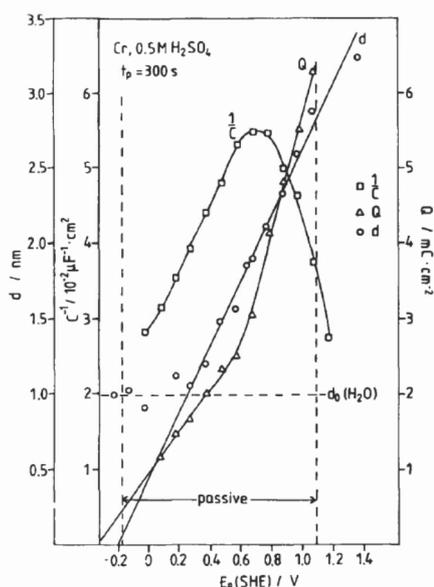


Figure 23 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur du chrome pur en milieu H_2SO_4 0,5 M, à température ambiante, de l'inverse de la capacité et de la charge anodique totale Q en fonction du potentiel [59]

Les résultats montrent une augmentation linéaire de l'inverse de la capacité avec le potentiel jusqu'à 0,6 V/ENH qui se traduit de façon cohérente, au regard de la relation $\delta = \frac{\epsilon\epsilon_0}{c}$, par une augmentation également linéaire de l'épaisseur du film. En revanche, après ce potentiel, l'inverse de la capacité chute brutalement au contraire de l'épaisseur du film. Ce changement de comportement pourrait être expliqué par une évolution de la constante diélectrique. Cette dernière pourrait être associée au changement de degré d'oxydation du chrome (III à VI) observé à partir du changement de pente de la charge Q.

Le caractère semi-conducteur, ainsi que le type de semi-conduction sont remis en question dans de nombreux articles. Cependant, il semble acquis qu'un film de Cr₂O₃ formé thermiquement serait de type *p* [60], tandis que les films formés en solution aqueuse montrent des comportements de type *p* et *n* : le comportement de type *p* est observé dans la région passive du matériau [45, 60, 61] et le comportement de type *n* sur le domaine transpassif [58, 62]. Néanmoins, Tsuchiya et al [63] ont trouvé un comportement de type *n* sur une large gamme de potentiel (0-600mV vs. Ag/AgCl) dans H₂SO₄, l'attribuant à une couche externe d'hydroxyde. Les travaux de Petrovic *et al.* [64] montrent également un comportement de type *n* en milieu acide sulfurique 0,5 mol.L⁻¹ et indique une couche d'appauvrissement proche de l'interface film/électrolyte.

Conclusion :

Les propriétés (notamment semi-conductrices) des oxydes formés sur le chrome ne paraissent pas clairement établies. Elles semblent cependant dépendre du potentiel de formation.

2.3.3 Propriétés des films passifs sur zirconium

Le zirconium possède une forte affinité pour l'oxygène et se recouvre spontanément, dans l'eau ou à l'air, d'un film d'oxyde protecteur qui, en fonction de l'état de surface et du mode de préparation du substrat (polissage mécanique, électrolytique, décapage), a une épaisseur comprise entre 4 et 6 nm [65, 66].

Dans le domaine passif, le courant d'oxydation est pratiquement indépendant du pH et du potentiel, ce qui suggère que la dissolution de l'oxyde est contrôlée par le transfert d'une espèce neutre à l'interface oxyde/solution comme par exemple ZrO₂, H₂O_{ads} -> ZrO(OH)₂ (aq). Notons que l'oxyde croît à l'interface métal-oxyde, car seuls les ions O⁻² migrent, le transport cationique étant nul. Cette propriété est spécifique du zirconium et du hafnium [67-69].

Schultze *et al.* [66] ont montré une variation linéaire de l'épaisseur de l'oxyde en fonction du potentiel. Selon le pH cette croissance varie de 2,6 nm/V (pH = 0,3) à 3,2 nm/V (pH = 14). Cette variation du taux de croissance peut indiquer une modification, en fonction du pH, de la structure des films anodiques formés sur le zirconium. Leach *et al.* [70] ont montré que l'incorporation d'anion venant de l'électrolyte est faible en milieu acide.

En ce qui concerne la structure cristallographique des films passifs obtenus sur le zirconium, des mesures photoélectrochimiques [71] (potentiel de formation 3 V/ENH) suggèrent que le film est fortement désordonné ou amorphe.

Draper et Harvey [72] montrent quant à eux une structure cubique pour les films fins de 40 nm formés en milieu H₂SO₄ ou HNO₃ 10% (25 V/ENH) et un mélange de structures cubique et monoclinique pour des films plus épais. On note néanmoins que ces films d'oxyde sont formés à des potentiels très élevés.

A température ambiante, Adam *et al.* [73] ont montré une structure monoclinique pour l'oxyde de zirconium.

En ce qui concerne la permittivité diélectrique du film ϵ , il y a aussi des divergences quant à sa valeur dans la littérature. Certains auteurs évoquent une possible influence milieu et notamment du pH sur cette constante comme le montre le tableau ci-dessous :

Tableau 5 : Synthèse de certaines propriétés physiques des couches d'oxyde formées sur zirconium

Référence (milieu d'étude, potentiel de formation, épaisseur de la couche)	Structure	ϵ	N ₀ (cm ⁻³)	Gap (eV)
Schultze (H ₂ SO ₄ 0,5M, 27nm) [66]	Amorphe	31	<10 ¹⁹	5 (direct) 2.8 (indirect)
Goossens (H ₃ PO ₄ 1M, 12V, 36.6nm) [74, 75]	Amorphe	31	4,8.10 ²⁰	4.8
Finne (H ₂ SO ₄ 0,5M, 340nm) [76]	/	20,8	/	/
Bataillon <i>et al.</i> [77]	Monoclinique	22	/	/
Patrino (pH 1,2) [67]	/	23	/	/

En ce qui concerne le type de conduction au sein du matériau, il est décrit comme un semi-conducteur de type *n* avec un faible nombre de porteurs de charge [66, 69, 75]. Les réactions de transfert de charges sont donc bloquées pour les potentiels supérieurs au potentiel de bandes plates. De plus, les réactions cathodiques peuvent se produire mais à des surtensions importantes et avec une faible vitesse de réaction.

Conclusion :

Les propriétés des oxydes formés sur zirconium (matériau constitutif de certains équipements de l'usine de traitement du combustible nucléaire usé) apparaissent un peu moins

controversées que sur acier inoxydable ou chrome. L'oxyde est un semi-conducteur de type *n*. Sa structure cristalline est dépendante de la texture du substrat et des conditions dans lesquelles l'oxyde a été formé. La valeur de la constante diélectrique de l'oxyde présente néanmoins une certaine dispersion selon les auteurs.

Plus simple que les aciers inoxydables, le zirconium constitue donc un système intéressant pour étudier dans un premier temps l'influence de la couche d'oxyde sur la cinétique de réduction d'un couple électrochimique mis en jeu.

3. CONCLUSION DE LA BIBLIOGRAPHIE ET DEMARCHE PROPOSEE POUR LA THESE

La cinétique de réduction de l'acide nitrique a été peu étudiée sur acier inoxydable et dans tous les cas de manière qualitative. Cette thèse a ainsi pour objectif de préciser les étapes du mécanisme réactionnel, de quantifier les constantes cinétiques de ces étapes et de proposer une modélisation de l'ensemble.

L'étude du système acide nitrique / acier inoxydable est *a priori* complexe. En effet, d'une part la réduction de l'acide nitrique implique de nombreuses espèces et réactions (adsorption, transfert de charge, autocatalyse), d'autre part la couche passive sur acier inoxydable peut évoluer au cours du temps.

Toutes les études présentées semblent conclure sur le fait que la cinétique de réduction de l'acide nitrique est fortement ralentie sur acier inoxydable à cause des propriétés de la couche passive. En effet, les propriétés physiques du film passif (mode de conduction électronique, épaisseur...) ont une influence directe sur les cinétiques d'oxydo-réduction des couples électrochimiques en solution. En particulier, les propriétés semi-conductrices apparaissent jouer un rôle essentiel. Or, les propriétés (notamment semi-conductrices) des oxydes formés en milieu acide nitrique sur les aciers inoxydables ne paraissent pas clairement établies.

Nous proposons une démarche progressive permettant de d'étudier plus spécifiquement certains aspects du système. Notre intérêt s'est porté dans un premier temps sur l'influence d'une couche passive sur l'étape de transfert de charge. Pour cela, le système Fe^{III}/Fe^{II} (transfert monoélectronique) a été choisi car son potentiel d'équilibre est dans le domaine passif de l'acier inoxydable étudié. De plus, sa cinétique est rapide sur électrode métallique sans film d'oxyde et ce système est souvent étudié dans la littérature [66, 78-81]. Dans ce même souci de simplification (de façon à tenter de découpler les différents effets), le zirconium passivé constitue un système intéressant pour étudier ce transfert de charge monoélectronique : sa couche passive n'est constituée que d'oxyde de zirconium (contrairement à la couche passive de l'acier qui contient plusieurs cations), ne se dissout pas et a des propriétés bien caractérisées (semi-conducteur de type *n*). De plus, il est possible de faire croître des couches d'oxyde de zirconium de différentes épaisseurs nanométriques et ainsi d'étudier l'influence de l'épaisseur sur le transfert de charge.

La cinétique de transfert de charge du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ sera ainsi successivement étudiée sur or (à titre de référence car matériau noble exempt de couche d'oxyde) et sur matériau passivé (zirconium puis acier inoxydable). Pour cela des techniques électrochimiques (voltammétrie, spectroscopie d'impédance électrochimique, courbes d'approches par SECM) seront essentiellement utilisées. Cette étude fait l'objet du chapitre 4.

Un fois ce travail sur l'influence d'une couche passive sur la cinétique de transfert de charge réalisé, l'étude du système d'intérêt (réduction de l'acide nitrique sur acier) sera réalisée dans le chapitre 5. Une première étape aura pour objectif d'identifier les différentes étapes des mécanismes en jeu. Une seconde cherchera à modéliser ce mécanisme. L'ajustement de la simulation sur les résultats expérimentaux permettra de quantifier les constantes cinétiques associées aux différentes étapes du mécanisme.

Au préalable, les techniques et les matériaux utilisés dans cette étude seront présentés dans le Chapitre 2. La méthode d'élaboration et la caractérisation des propriétés des films passifs formés sur zirconium et acier inoxydable seront décrites dans le Chapitre 3.

**CHAPITRE 2 : MATERIAUX, DISPOSITIF
EXPERIMENTAL ET TECHNIQUES D'ANALYSE**

Ce chapitre présente les matériaux étudiés, le dispositif expérimental et les techniques expérimentales (électrochimiques et d'analyse de surface) utilisées lors de cette étude.

1. MATERIAUX

1.1 Zirconium

Les échantillons sont préparés à partir d'une barre de zirconium 702 fournie par CEZUS qui a subi un traitement thermique à 1060°C pendant 18 min suivi d'une trempe sous atmosphère d'azote. La composition chimique du matériau donnée par le fournisseur est reportée dans le Tableau 6 et montre que le matériau est pur à plus de 98%, la principale impureté étant le hafnium ($\leq 1\%$).

Tableau 6 : Composition chimique du zirconium 702 donnée par le fournisseur

Zr + Hf (m%)	Hf (m%)	Fe+Cr (m%)	O (m%)	C (ppm)	Cu (ppm)	H (ppm)	N (ppm)	Ni (ppm)
≥ 99.2	≤ 1.0	≤ 0.1	≤ 0.135	≤ 58	≤ 10	≤ 25	≤ 29	≤ 18

1.2 Acier inoxydable (304L)

Les échantillons sont préparés à partir d'une plaque en acier inoxydable 304L de 10 mm d'épaisseur (N°coulée : 372048) laminée, fournie par la société Tonnetot et certifiée conforme à l'ancienne norme NF 35-574 et 575 devenue NF EN 10088-1. Cet acier inoxydable est hypertrempé : il a subi un refroidissement rapide après avoir été porté à 1000 – 1100°C afin d'obtenir une structure austénitique.

La composition du matériau donnée par le fournisseur et présentée dans le Tableau 7 est conforme à un acier inoxydable 304L standard.

Tableau 7 : Composition de l'acier inoxydable 304L en pourcentage massique des éléments

Fe	Cr (m%)	Ni (m%)	Mn (m%)	Si (m%)	Co (m%)	P (m%)	C (m%)	S (m%)
bal	18,6	9,0	1,48	0,42	0,10	0,023	0,015	0,001

1.3 Préparation des échantillons

Les matériaux ont été usinés de façon à obtenir des électrodes en forme de tête de vis comme illustré sur la Figure 24.

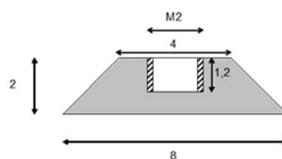


Figure 24 : Vue en coupe de l'électrode

Chaque éprouvette est insérée dans une pièce en téflon. Un système de vis / contre-écrou permet d'assurer l'étanchéité entre l'électrode et le téflon. L'éprouvette forme ainsi un disque de 0,4 cm de rayon soit une surface de 0,5 cm² en contact avec le milieu et peut également s'adapter à une électrode à disque tournant (Figure 25).

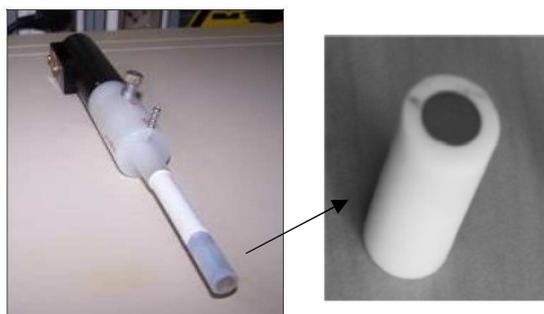


Figure 25 : Photographie de l'électrode adaptée à l'utilisation d'un mât fixe ou tournant.

Afin d'obtenir des états de surface maîtrisés et reproductibles, les échantillons ont été polis en utilisant quatre étapes successives jusqu' à une finition dite « poli miroir » qui consiste en deux polissages successifs avec des papiers abrasifs au carbure de silicium P2000 et P4000, puis sur un drap de polissage avec de la pâte diamantée (3 μm) et enfin à l'alumine (0,03 μm). Les éprouvettes sont ensuite rincées et dégraissées dans de l'éthanol 15 min dans un bain à ultrasons. En fonction des expériences à réaliser, les éprouvettes peuvent ensuite subir une étape de passivation dont les détails sont donnés dans le Chapitre 3.

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL : CELLULE ELECTROCHIMIQUE A TROIS ELECTRODES

La cellule utilisée pour les mesures électrochimiques est un réacteur en verre de 250 mL de contenance. Elle est munie d'une double-enveloppe permettant de réguler la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. La cellule est surmontée d'un couvercle en verre permettant d'adapter :

- une électrode de référence au sulfate mercureux (ESM : $E^0 = 0,658 \text{ V/ENH}$ à 25 °C), placée dans une allonge à trois compartiments contenant différentes solutions salines (KNO_3 et K_2SO_4 saturées) permettant d'une part de la protéger chimiquement de la solution étudiée et d'autre part, de maintenir l'électrode de référence à une température proche de la température ambiante en cas de chauffe du réacteur,
- une contre-électrode constituée d'un panier en platine,

- une électrode de travail (en or, zirconium ou acier inoxydable),
- un tuyau pour l'apport de gaz afin de travailler en atmosphère contrôlée,
- un thermocouple pour réguler la température de la cellule,
- un réfrigérant lorsque les températures du réacteur sont supérieures ou égales à 40 °C.

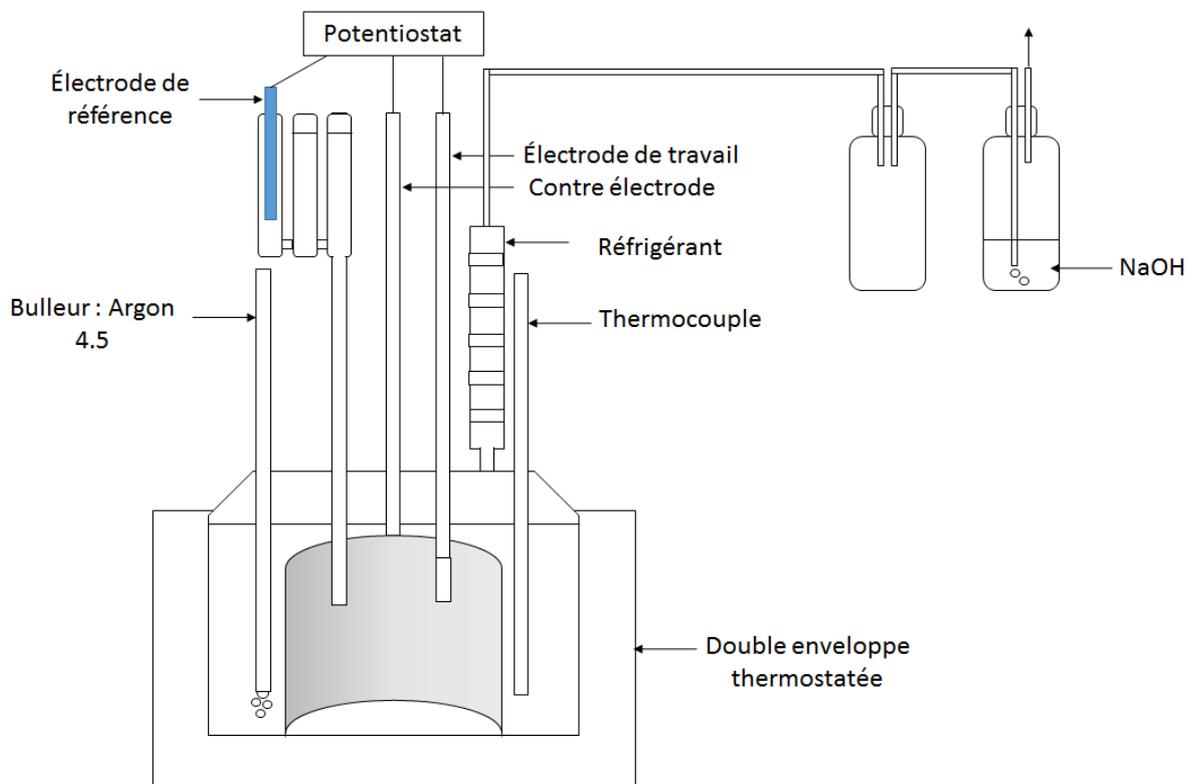


Figure 26 : Cellule utilisée pour les essais électrochimiques.

3. TECHNIQUES D'ANALYSE

Dans ce travail nous nous intéressons à des films passifs d'épaisseurs nanométriques. Nous avons cherché, dans un premier temps, à caractériser précisément ces films passifs (composition, épaisseur). La technique à notre disposition et qui a déjà été largement utilisée dans la littérature [82, 83] est la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). En effet, la profondeur d'analyse de cette technique est de l'ordre de 10 nm. Une autre approche consistera à utiliser la spectroscopie d'impédance électrochimique qui est également répandue pour la caractérisation des films minces d'oxyde [84, 85] ou de revêtements protecteurs [86].

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la cinétique de réduction de différents couples électrochimiques, sur ces films nanométriques. La détermination des processus élémentaires intervenant dans un mécanisme réactionnel en cinétique

électrochimique (transport de matière, réactions chimiques et électrochimiques) nécessite l'utilisation de techniques de régulation et d'analyse dynamique des grandeurs fixant l'état de l'interface électrode-électrolyte. Si dans le cas de processus simples une étude du régime stationnaire peut suffire, elle se révèle insuffisante lorsque le degré de complexité des processus mis en jeu et des couplages entre ces processus s'accroît. On a alors recours à des techniques non-stationnaires dites de relaxation ou de spectroscopie. Seules la spectroscopie d'impédance électrochimique et la microscopie électrochimique à balayage seront présentées ici.

3.1 La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Pour ce travail, les mesures XPS ont été effectuées avec un spectromètre de type Thermofisher Escalab 250 XI, utilisant une source monochromatique de rayons X de type Al- K_{α} ($E_{\text{incidente}} = 1486,6 \text{ eV}$) dont nous ne rappellerons que brièvement le principe de fonctionnement. Lorsque l'échantillon est irradié par les rayons X, une partie des photons interagit avec les électrons du matériau (effet photoélectrique). Si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron, celui-ci est éjecté de son orbitale avec une énergie cinétique E_c : il est appelé photoélectron. Un analyseur en sortie, mesure l'énergie cinétique de ce photoélectron.

La grandeur qui nous intéresse est l'énergie de liaison du photoélectron. En effet, cette dernière est la signature de chaque élément chimique. Or cette énergie est directement reliée à l'énergie cinétique par la relation de conservation de l'énergie :

$$E_l = h \nu - \phi_{\text{spec}} - E_{\text{cin.}} \quad \text{Equation 19}$$

Avec $h \nu$: énergie des photons incidents

ϕ_{spec} : fonction d'extraction du spectromètre

$E_{\text{cin.}}$: énergie cinétique des photoélectrons

ϕ_{spec} est calculé à partir de la calibration de l'appareil *via* un échantillon métallique de référence. Ici, l'instrument a été calibré en énergie avec le niveau de Fermi de l'argent (0 eV) et les niveaux de cœur $3d_{5/2}$ de l'argent métallique (368,3 eV).

Les spectres XPS représentent donc l'intensité de photoélectrons (nombres de coups par seconde) en fonction de leur énergie de liaison.

Les pics photoélectriques obtenus sont caractérisés par :

- leur position en énergie, permettant l'identification des éléments constituant la surface chimique mais également de déterminer l'état d'oxydation,
- leur largeur à mi-hauteur, qui dépend de la largeur naturelle de la raie excitatrice, de la résolution du spectromètre, de l'état chimique et de la conductivité électrique de l'espèce étudiée,
- leur intensité, qui dépend du nombre de photoélectrons reçus mais aussi d'un grand nombre de paramètres tels que la section efficace de photoionisation, le libre parcours moyen, ou le facteur de transmission de l'analyseur. L'aire des pics permet de faire une analyse semi-quantitative des espèces présentes avec une précision

d'une dizaine de pourcents (%atomique) mais également elle permet de déterminer des grandeurs telles que l'épaisseur des couches passives. La méthode est plus spécifiquement décrite dans le Chapitre 3.

Un autre paramètre à considérer est l'effet de charge. « *L'émission des photoélectrons laisse des charges positives résiduelles sur l'échantillon qui dans le cas des isolants ne s'écoulent pas et la surface de l'échantillon se charge alors positivement. Ce potentiel de surface ralentit les photoélectrons et déplace donc les énergies de liaison mesurées vers des valeurs plus élevées. Cet artefact induit des valeurs erronées de déplacements chimiques ESCA.* » [87, 88]. Ce possible effet de charge a été corrigé à l'aide du signal C-1s : la contribution du C-C/C-H du spectre C-1s a été fixé à 285 eV.

Le bruit de fond doit également être quantifié et traité. Celui-ci est dû aux pertes d'énergie inélastique des photoélectrons. Différentes méthodes de traitement existent, nous avons utilisé la plus courante qui est la fonction de Shirley [87, 88].

La zone analysée est un spot de 900 μm de diamètre. L'exploitation des données a été effectuée en utilisant le logiciel commercial Avantage.

3.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Pour ce travail, les mesures SIE ont été effectuées avec un potentiostat VMP (Biologic).

Cette technique consiste à appliquer une excitation (en courant ou en tension) périodique de faible amplitude à un système électrochimique puis à étudier la réponse du système à l'état stationnaire.

L'obtention des mesures d'impédance repose sur la stationnarité et la linéarité du système. Or, l'interface électrochimique est un système intrinsèquement non linéaire, en particulier parce que les constantes des réactions électrochimiques dépendent exponentiellement du potentiel [89]. Toutefois, le système peut être considéré comme linéaire au voisinage d'un point de polarisation en imposant une faible perturbation autour de ce point (Figure 27).

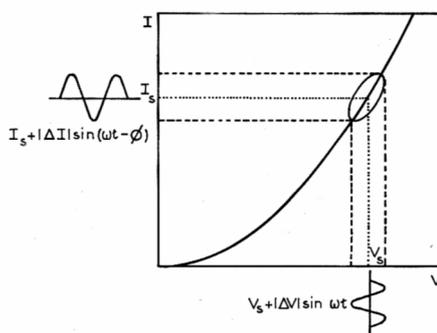


Figure 27 : Principe de l'analyse de petits signaux d'un système non-linéaire [89]

L'impédance ($Z = \Delta E / \Delta i$) du système est alors enregistrée pour différentes fréquences de perturbation. La représentation d'un diagramme d'impédance n'est pas unique (représentations de Bode, de Nyquist...), et la première étape consiste donc à choisir de façon judicieuse la représentation la plus adaptée à l'information recherchée ou que l'on souhaite

mettre en évidence. La représentation de Nyquist porte l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance. Chaque point correspond à une fréquence étudiée, c'est pourquoi il est également important de repérer quelques fréquences sur ces spectres. L'extrapolation à haute fréquence donne la valeur de la résistance d'électrolyte. L'avantage de cette représentation est de donner un aperçu rapide des mécanismes possibles (transfert de charge, diffusion). Néanmoins, cette représentation masque les petites valeurs d'impédance. La représentation de Bode permet de pallier cet inconvénient. En effet, elle porte le module et la phase de l'impédance en fonction de la fréquence (en général en échelle logarithmique).

L'exploitation des spectres obtenus sera détaillée dans les Chapitres 3, 4 et 5.

3.3 La microscopie électrochimique à balayage (SECM)

La microscopie électrochimique à balayage (SECM pour « scanning electrochemical microscopy ») est une microscopie à sonde locale, comme l'AFM (microscopie à force atomique) ou la STM (microscopie à effet tunnel), mais avec une résolution spatiale moins bonne.

Le principe de la SECM repose sur la mesure du courant de réduction (ou d'oxydation) d'une espèce au niveau de la microélectrode (sonde), proche d'un échantillon à analyser (le substrat). Le système électrochimique est constitué d'un montage à quatre électrodes avec la microélectrode, l'échantillon à analyser, l'électrode de référence, permettant le contrôle du potentiel appliqué à la microélectrode et la contre-électrode, permettant la mesure du courant. Le système est relié à un bipotentiostat permettant de contrôler indépendamment les potentiels du substrat et de la sonde. La sonde est positionnée dans la cellule grâce à un système de positionnement motorisé qui permet de la déplacer dans les trois directions de l'espace (x, y, z) grâce à des moteurs pas-à-pas (résolution dans les trois directions : 100 nm).

Lorsque la sonde s'approche du substrat, sa couche de diffusion hémisphérique interagit avec le substrat. Le courant mesuré sur la sonde est donc dépendant de la distance entre l'électrode et la surface, et de la réactivité (électro-) chimique de celle-ci. Le mode de fonctionnement utilisé dans cette étude est le mode « feedback ». La sonde génère une espèce électroactive qui diffuse vers le substrat et interagit avec celui-ci, l'espèce produite au niveau du substrat diffuse à son tour vers la sonde pour y être détectée.

En fonction de la nature et de la réactivité du substrat, deux cas limites peuvent être distingués :

- Le mode feedback négatif (Figure 28) :

Cet effet apparaît dans le cas d'un substrat isolant ou d'une réaction de réduction (ou d'oxydation) totalement irréversible sur un substrat conducteur. La diminution de la distance sonde-substrat forme une couche mince et le substrat bloque la diffusion de l'espèce électroactive vers la sonde. Etant donné que la réaction est limitée par le transport de matière de cette espèce, le courant de la sonde diminue.

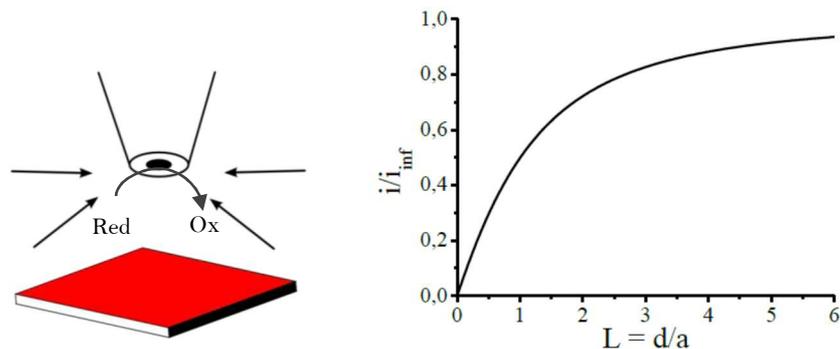


Figure 28 : Schéma de principe de l'interaction entre la couche de diffusion de la sonde et d'un substrat isolant et sa courbe d'approche théorique. [90]

- Le mode feedback positif (Figure 29) :

Cet effet apparaît dans le cas d'un substrat conducteur et d'une réaction réversible ou quasi-réversible au niveau du substrat. Dans ce cas, le même phénomène que sur un substrat isolant se produit, le substrat bloque la diffusion de l'espèce électroactive vers la sonde. Cependant, l'espèce électroactive est régénérée au niveau du substrat et peut donc diffuser vers la sonde. Le courant mesuré au niveau de la sonde est alors une mesure de la cinétique de la réaction se déroulant sur le substrat (Figure 29).

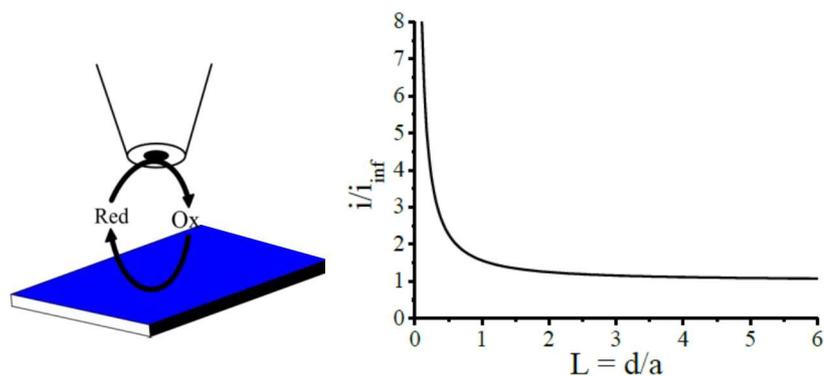


Figure 29 : Schéma de principe de l'interaction entre la couche de diffusion de la sonde et d'un substrat conducteur et sa courbe d'approche théorique. [90]

L'exploitation des courbes d'approche obtenues en fonction du potentiel de polarisation du substrat permet de déterminer la constante cinétique du couple sur le substrat. Elle sera décrite en détail dans le chapitre 4.

CHAPITRE 3 : PROPRIETES DES FILMS PASSIFS
ETUDIES

Ce chapitre a pour objectif de détailler la formation et la caractérisation des films passifs sur lesquels seront réalisées les études de cinétique de réduction du Fe^{3+} (Chapitre 4) et de HNO_3 (Chapitre 5). Elle traite successivement des films passifs formés sur zirconium et sur acier inoxydable.

1. PROPRIETES DES FILMS PASSIFS FORMES SUR ZIRCONIUM

Dans le cadre de notre étude sur le zirconium, nous avons travaillé d'une part sur des films passifs formés spontanément à l'air (dont la caractérisation est présentée dans le paragraphe 1.1) et d'autre part sur des films formés par anodisation (dont la formation et la caractérisation sont respectivement détaillées dans les paragraphes 1.2 et 1.3).

1.1 Caractérisation des films passifs natifs par XPS

Il a déjà été montré dans la littérature [66, 91] qu'un film passif de quelques nanomètres se forme spontanément sur du zirconium en contact avec l'air. Nous avons cherché à caractériser précisément son épaisseur par une méthode *ex situ* : l'XPS.

Les spectres XPS obtenus mettent en évidence, pour les électrons 3d du zirconium, une contribution associée au zirconium métallique (179,2 eV et 181,6 eV [92-95]) et une contribution associée au zirconium oxydé (183,2 eV et 185,6 eV [92-98]) (ZrO_2) (Figure 30). La présence de doublets pour les contributions oxydes et métal s'explique par le couplage spin-orbite.

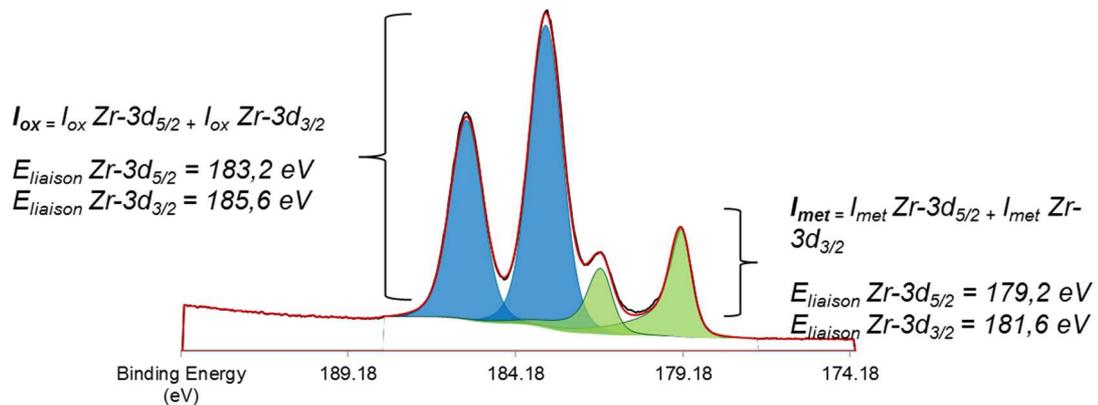


Figure 30 : Spectre XPS d'un échantillon de zirconium (électrons 3d3/2 et 3d5/2) recouvert d'une couche passive native

Afin d'exploiter ces spectres pour estimer l'épaisseur de la couche passive, il a été fait l'hypothèse que la contribution de l'oxyde est issue d'une couche parfaitement homogène et continue de ZrO_2 et que la contribution métallique résulte du métal sous-jacent (Figure 31).

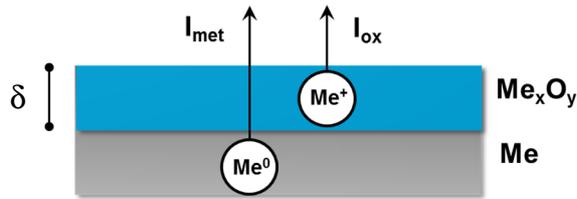


Figure 31 : Schéma du modèle utilisé pour exploiter les spectres XPS

L'estimation de l'épaisseur de la couche passive est alors donnée par l'expression suivante [99, 100] :

$$\delta = \lambda_{ox} \cos(\theta) \ln \left(\frac{N_{met} \lambda_{met} I_{ox}}{N_{ox} \lambda_{ox} I_{met}} + 1 \right) \quad \text{Equation 20}$$

Avec :

- I_{met} et I_{ox} : aires des niveaux électroniques de l'élément sous forme métallique et oxyde,
- λ_{met} et λ_{ox} : libres parcours moyen des photoélectrons dans le métal et l'oxyde (distance moyenne d'un électron entre deux collisions inélastiques dans le métal et dans l'oxyde),
- N_{met} et N_{ox} : nombres d'atomes par unité de volume,
- θ : angle compris entre le détecteur et la normale à la surface de l'échantillon (lors de nos expériences, $\cos(\theta) = 1$).

L'estimation de l'épaisseur du film par cette méthode est très dépendante de la valeur des libres parcours moyens considérés. Dans le cas du zirconium, une forte dispersion des valeurs relevées dans la littérature est observée. En effet, il existe différentes méthodes permettant d'estimer cette grandeur, ce qui nous a conduit à utiliser trois méthodes différentes : une méthode empirique, très souvent utilisée dans la littérature (Seah & Dench [101]) et deux méthodes, plus récentes, qui mettent en œuvre des calculs *ab initio* (TPP-2M [102] et G-1 [103]). Toutes ces méthodes sont décrites plus précisément en Annexe 0. Les valeurs ainsi calculées sont données dans le Tableau 8 et seront utilisées dans ce qui suit pour estimer l'épaisseur du film d'oxyde.

Tableau 8 : Valeurs des libres parcours moyens des électrons 3d du zirconium, dans le métal et dans l'oxyde calculés selon les différents modèles

	λ_{met} (nm)	λ_{ox} (nm)
SD modèle	2,3	4,9
TPP-2M modèle	2,6	2,3
G-1 modèle	3,1	2,4

La Figure 32 représente les spectres expérimentaux du niveau 3d du zirconium obtenus sur différentes électrodes après polissage. La ligne de base est volontairement décalée pour chaque échantillon afin de pouvoir facilement comparer et analyser les différents spectres.

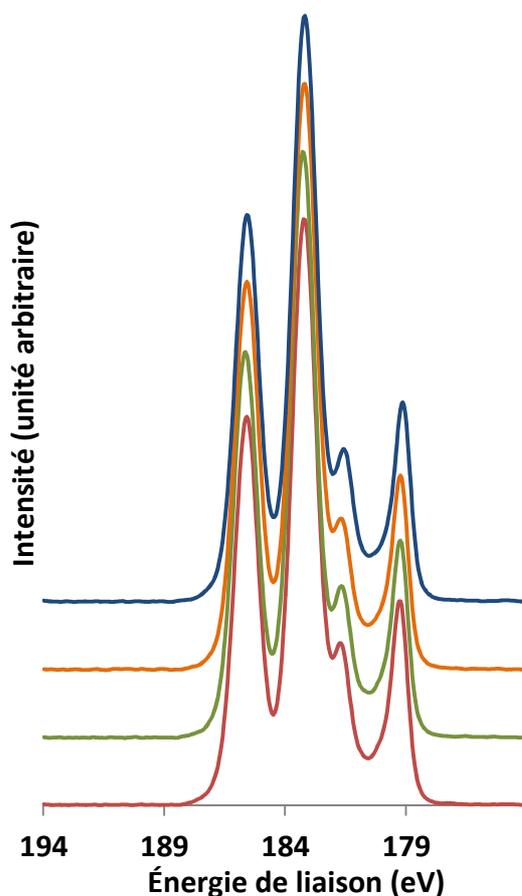


Figure 32 : Spectres XPS des électrons 3d du zirconium obtenus pour 4 échantillons de zirconium après polissage

Pour tous les échantillons, les rapports des aires des pics « oxyde » sur « métal » sont compris entre 2,9 et 3. Les valeurs des épaisseurs estimées à l'aide de l'Equation 20 à partir des différents modèles de calcul du libre parcours moyen sont rassemblées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Epaisseurs des films natifs déterminées par XPS en fonction des modèles considérés pour estimer les libres parcours moyens (Tableau 8)

I_{ox}/I_{met}	δ_{SD} (nm)	δ_{TPP-2M} (nm)	δ_{G-1} (nm)
2,9	4,2	3,3	3,7
2,9	4,2	3,3	3,7
3,0	4,3	3,4	3,8
2,9	4,2	3,3	3,7

Comme les épaisseurs obtenues sont identiques entre les échantillons, les résultats obtenus montrent une bonne reproductibilité de la procédure de préparation des échantillons. Cependant, la petite dispersion de la valeur de l'épaisseur du film, selon le modèle utilisé pour calculer les libres parcours moyen, ($\delta = 3,7 \pm 0,5$ nm) montre qu'il est difficile d'estimer mieux que 15% l'épaisseur du film d'oxyde. Notons que les valeurs d'épaisseurs déterminées ici peuvent être considérées comme des valeurs par excès. En effet, bien que nettoyées avec soin, les surfaces peuvent présenter une couche de pollution pouvant entraîner une surestimation des valeurs d'épaisseur.

Afin de comparer nos résultats à ceux d'autres études, des valeurs d'épaisseur relevées dans la littérature relatives aux couches d'oxyde natives de zirconium sont rassemblées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Valeurs d'épaisseurs de couches d'oxyde natives relevées dans la littérature

Références	δ (nm)	Prétraitement	Technique d'analyse
Schultze [66]	$5,4 \pm 30\%$	Polissage mécanique 3 μm	XPS λ_{met} (nm) 1,8 λ_{ox} (nm) 3,1
	$5,4 \pm 30\%$	Polissage mécanique 15 μm	
Patrino [67]	2,8	Polissage électrochimique	Ellipsométrie <i>ex situ</i>
Lohrengel [91]	1,7	/	/

Les ordres de grandeur de nos mesures sont globalement cohérents avec ceux de la littérature. La relative dispersion apparente de l'ensemble des résultats peut s'expliquer par des protocoles de préparation de surface et/ou des méthodes différentes de caractérisation de couche.

1.2 Croissance des films passifs par anodisation

Afin de travailler également sur des films passifs plus épais que le film natif, nous avons fait le choix de faire croître les couches d'oxyde par anodisation. La croissance des films passifs est obtenue par polarisation anodique à potentiel constant, dans une solution d'acide nitrique à 4 mol.L⁻¹ à 40 °C. Le choix du potentiel d'anodisation résulte d'un compromis :

- d'une part, il est choisi suffisamment élevé par rapport aux potentiels qui seront utilisés par la suite pour les essais sur la cinétique de réduction de couples électrochimiques, de manière à ce que le film n'évolue pas (ou de façon négligeable) pendant les expériences pour caractériser la cinétique de réduction de couples électrochimiques. En d'autres termes, les conditions d'anodisation sont choisies de telle manière que la couche formée soit plus épaisse que celle susceptible de se former pendant les conditions de mesures sur la cinétique de réduction de couples électrochimiques.

- d'autre part, le potentiel est choisi peu élevé de manière à former un film passif dense et adhérent. Il a en effet été montré dans la littérature [68] l'existence de deux domaines de potentiel dans le domaine anodique du zirconium. Aux plus bas potentiels, un film mince (de quelques nanomètres), dense et adhérent se forme selon un mécanisme sous champ fort (High Field Mechanism). Pour les potentiels plus élevés, un film plus épais (de quelques micromètres et plus), poreux et friable est alors formé selon un mécanisme différent. Ces deux domaines de potentiel se distinguent par le niveau des courants d'oxydation. Pour distinguer les deux domaines, une courbe de polarisation dynamique d'un échantillon de zirconium a été réalisée au préalable (Figure 33). Dans les conditions de température et de concentration en HNO_3 retenues, la transition de mécanisme de formation du film peut ainsi être située autour de 4 V/ESM.

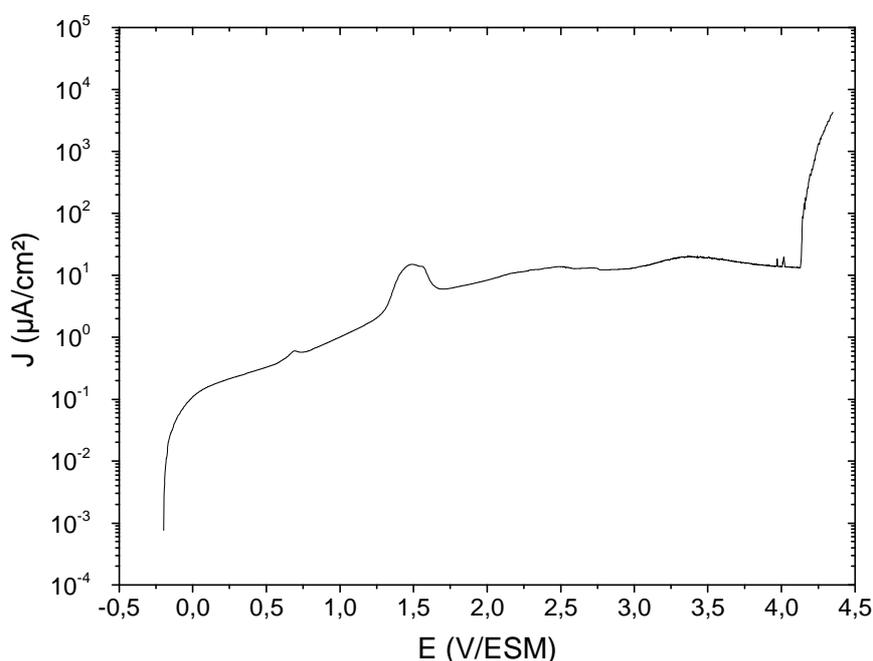


Figure 33 : Polarisation anodique d'un échantillon de zirconium oxydé dans HNO_3 4 mol.L⁻¹ 40 °C ($v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$)

Afin d'obtenir différentes épaisseurs de film passif, les paramètres temps et potentiel de polarisation ont été modifiés. Plus particulièrement, dans cette étude :

- deux potentiels d'anodisation ont arbitrairement été choisis (respectivement 0,5 V/ESM et 0,85 V/ESM) dans le domaine passif du zirconium.
- la polarisation a été stoppée après différents temps de polarisation.

La cinétique de croissance de couche a ainsi été étudiée, et la reproductibilité a été vérifiée.

Le Tableau 11 récapitule les différentes conditions de préparations des échantillons utilisées pour cette étude.

Tableau 11 : Conditions expérimentales pour générer les couches d'oxyde sur zirconium

Potentiel de croissance de couche (en V/ESM)	Temps de polarisation (en s)
0,5	~60
0,5	~940
0,5	~7200
0,85	~7200
0,85	~7200
0,85	~7200

Pour chacun des échantillons, un suivi chronoampérométrique (Figure 34) a été réalisé, durant lequel des mesures d'impédance électrochimique régulières (gamme de fréquence 150 kHz à 10 Hz) ont été effectuées pour suivre l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui se forme. L'allure du chronoampérogramme est typique d'une passivation d'un matériau valve. On observe un caractère de plus en plus protecteur au fur et à mesure que la couche d'oxyde croît. La représentation dans une échelle bi-logarithmique de la densité de courant en fonction du temps donne une droite de pente proche de -1 aux temps courts, ce qui est caractéristique d'un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde sous champ fort (High Field Mechanism) [91].

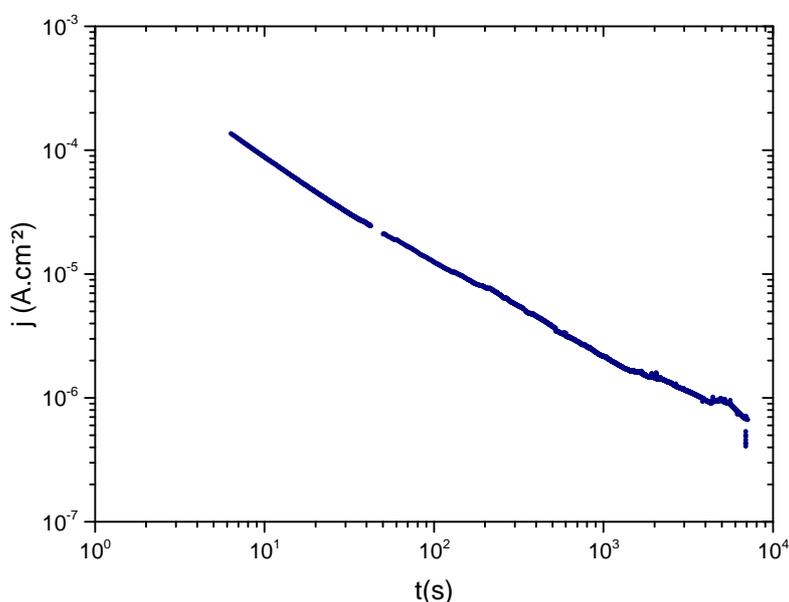


Figure 34 : Chronoampérogramme (en échelle log-log) obtenu lors de la croissance de la couche d'oxyde sur une électrode de zirconium polarisée pendant 7200 s à 0,85 V/ESM dans HNO_3 4M à 40°C

L'exploitation du chronoampérogramme devrait permettre de calculer l'accroissement de l'épaisseur du film formé par anodisation. En supposant que le courant mesuré corresponde

totalemment à la formation de l'oxyde, cet accroissement d'épaisseur se déduit de la loi de Faraday :

$$\Delta\delta = \frac{\Delta Q \cdot M}{n \cdot F \cdot S \cdot \rho} \quad \text{Equation 21}$$

Avec ΔQ : quantité de charge (C)

M : masse molaire de l'oxyde (123,22 g.mol⁻¹)

n : nombre d'électrons échangés (4)

ρ : masse volumique de l'oxyde (5,89 g.cm⁻³ [104])

Sous polarisation anodique, l'oxyde a tendance à croître et le courant anodique mesuré peut s'exprimer en prenant en compte différentes contributions $i = i_{ox} + i_{diss} + i_{O_2} + i_c$, qui correspondent respectivement à la formation de l'oxyde, à la dissolution, à l'oxydation de l'eau et au chargement des capacités d'interface [68]. Dans un premier temps la formation de l'oxyde sera considérée comme étant la contribution majoritaire.

Le Tableau 12 rassemble les épaisseurs de couche calculées à partir de cette équation. Lors de certaines oxydations, le courant en fin d'expérience étant fortement bruité, une extrapolation de celui-ci en supposant que la croissance suit le High Field Model a été effectuée.

Tableau 12 : Récapitulatif des épaisseurs de films calculées *via* l'équation de Faraday

Potentiel de croissance de couche (en V/ESM)	Temps de polarisation (en s)	$\Delta\delta$ (nm)
0,5	~60	1,1
0,5	~940	1,5
0,5	~7200	5,8
0,85	~7200	7,3
0,85	~7200	7,5
0,85	~7200	7,4

Les valeurs obtenues seront comparées à celles obtenues par impédance et XPS. Néanmoins il est nécessaire d'utiliser une technique différente afin d'obtenir l'épaisseur totale du film d'oxyde, car ce calcul ne donne accès qu'à l'accroissement du film formé par anodisation.

1.3 Caractérisation des films passifs formés par anodisation

L'épaisseur du film passif formé étant un paramètre important pour nos études, un soin particulier a été pris pour la caractériser à l'aide de différentes méthodes : la spectroscopie d'impédance électrochimique et la spectroscopie de photoélectrons X.

1.3.1 Détermination de l'épaisseur par SIE

La détermination de l'épaisseur d'un film passif *via* la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est usuellement utilisée dans la littérature [9, 84-86, 105]. Un exemple type de mesure SIE pendant l'anodisation d'un échantillon de zirconium est présenté sur la Figure 35 et la Figure 36.

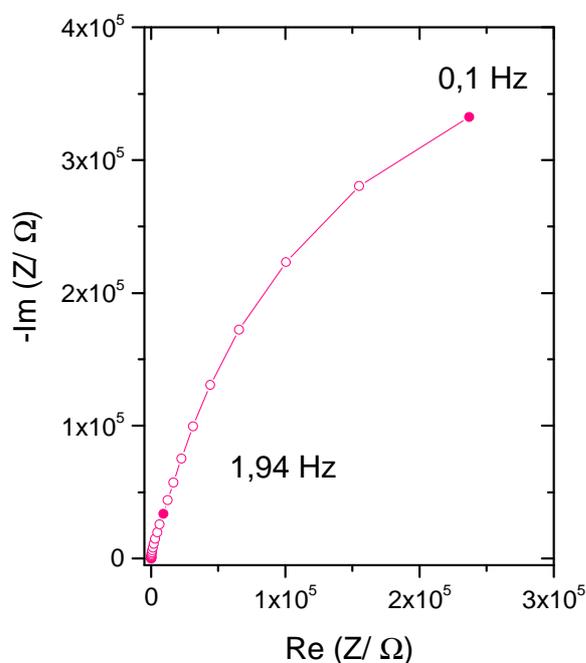


Figure 35 : Représentation de Nyquist d'un spectre d'impédance électrochimique obtenu lors de la croissance d'une couche d'oxyde - échantillon polarisé dans HNO_3 4 mol.L⁻¹ 40°C à 0,85 V/ESM pendant 7200 s

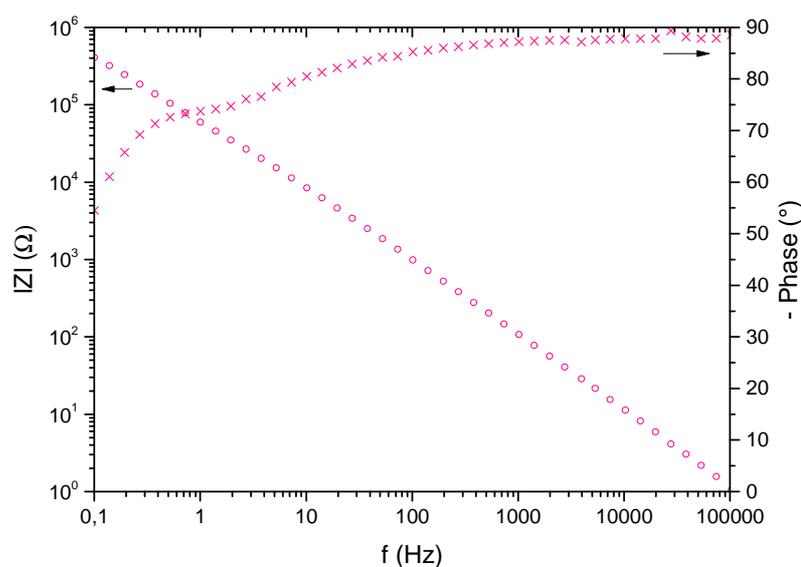
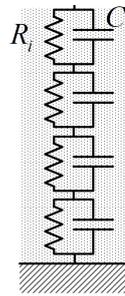


Figure 36 : Représentation de Bode (la phase est corrigée de la résistance d'électrolyte) d'un spectre d'impédance électrochimique obtenu lors de la croissance d'une d'oxyde - échantillon polarisé dans HNO_3 4 mol.L⁻¹ 40°C à 0,85 V/ESM pendant 7200 s

Comme le montre la représentation de Bode, corrigée de la résistance d'électrolyte (Figure 36), la valeur de la phase aux hautes fréquences s'approche de 90° , traduisant un comportement capacitif. Dans une première approche un ajustement des spectres expérimentaux à l'aide d'un circuit équivalent constitué d'une capacité en parallèle avec une résistance (C//R) a été proposé. Ce premier ajustement, permet d'obtenir une valeur de capacité de l'ordre du $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, ce qui est une valeur trop faible pour une capacité de double couche. Nous avons donc supposé que cette valeur de capacité correspondait à celle de la couche d'oxyde. Afin d'obtenir un meilleur ajustement, et compte tenu de l'écart à 90° de la phase, nous avons cherché des modèles plus élaborés. Il en existe plusieurs dans la littérature parmi lesquels le modèle en loi puissance [105] et le modèle de Young [106]. Ces deux modèles reposent sur des hypothèses très proches : les deux modèles considèrent la couche comme une succession de circuit R//C :



Dans les deux cas la permittivité est considérée comme une constante indépendante de la position (au sein de la couche) alors que la résistivité est une fonction de la position. Pour le modèle de Young la résistivité varie suivant une loi exponentielle avec la distance alors que le modèle loi puissance considère une variation donnée par l'Equation 22. Seul le power-law conduit à un CPE, le modèle de Young donne une phase qui varie constamment avec la fréquence. Pour les deux modèles il existe une fréquence pour laquelle toutes les résistances sont très grandes par rapport à l'impédance de la capacité qui leur est associée. Donc pour les fréquences supérieures à cette fréquence caractéristique, l'impédance correspond à une somme de capacités, c'est donc une capacité. Cette remarque est importante pour la suite, tous les modèles convergent pour dire que la limite haute fréquence de l'impédance d'une couche est une capacité pure. Ainsi pour expliquer les résultats Cole-Cole il n'est pas nécessaire d'accepter la théorie de Jonscher (Equation 29).

Le modèle loi puissance a été choisi du fait de la valeur constante de la phase sur une large gamme de fréquence. Ce modèle est caractérisé par l'expression présentée par l'Equation 23 traduisant une distribution de type loi puissance de la résistivité. On remarque deux fréquences f_0 et f_δ , caractéristiques des résistivités aux interfaces oxyde/solution et métal/oxyde (ρ_0 et ρ_δ). La valeur de la constante diélectrique est supposée homogène sur toute l'épaisseur du matériau.

$$\frac{\rho}{\rho_\delta} = \left(\frac{\rho_\delta}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_\delta}{\rho_0} \right) \xi^\gamma \right)^{-1} \quad \text{Equation 22}$$

Où ρ_0 et ρ_δ sont les valeurs limites de résistivité aux interfaces oxyde/solution et métal/oxyde, $\xi = \frac{x}{\delta}$ la distance adimensionnelle normale à la surface de l'électrode, $\gamma = \frac{1}{1-\alpha}$ et δ l'épaisseur du film

L'expression intégrale de l'impédance du film est décrite par l'Equation 23 :

$$Z_f(\omega) = \delta \int_0^1 \frac{\rho(\xi)}{1+j\omega\varepsilon\varepsilon_0\rho(\xi)} d\xi \quad \text{Equation 23}$$

La Figure 37 représente l'impédance de l'expression intégrale du powerlaw. Intéressons-nous à la représentation de la phase sur le diagramme de Bode. Au-dessus de f_δ jusqu'aux fréquences infinies, l'expression intégrale tend vers une valeur de capacité pure, tandis qu'aux basses fréquences ($f < f_0$), on obtient un comportement résistif. En revanche, la phase est constante sur un domaine de fréquence défini par $f_0 < f < f_\delta$. Usuellement, ce domaine de fréquence correspond à celui utilisé expérimentalement. C'est pourquoi, il a été introduit une expression analytique simplifiée du powerlaw [105], utilisable pour des fréquences inférieures à f_δ (Equation 24).

$$Z_f(\omega) = g \frac{\delta \rho_\delta^{1/\gamma}}{(\rho_0^{-1} + j\omega\varepsilon\varepsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} \quad \text{Equation 24}$$

$$g = 1 + 2,88\gamma^{-2,375} \quad \text{Equation 25}$$

Cette expression peut être reliée aux paramètres Q et α du CPE par l'Equation 26 et l'Equation 27, permettant d'utiliser un circuit équivalent afin d'ajuster plus facilement (avec les logiciels commerciaux) les spectres expérimentaux obtenus.

$$Q = \frac{(\varepsilon\varepsilon_0)^\alpha}{q\delta\rho_\delta^{1-\alpha}} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{\gamma-1}{\gamma} \quad \text{Equation 26 et Equation 27}$$

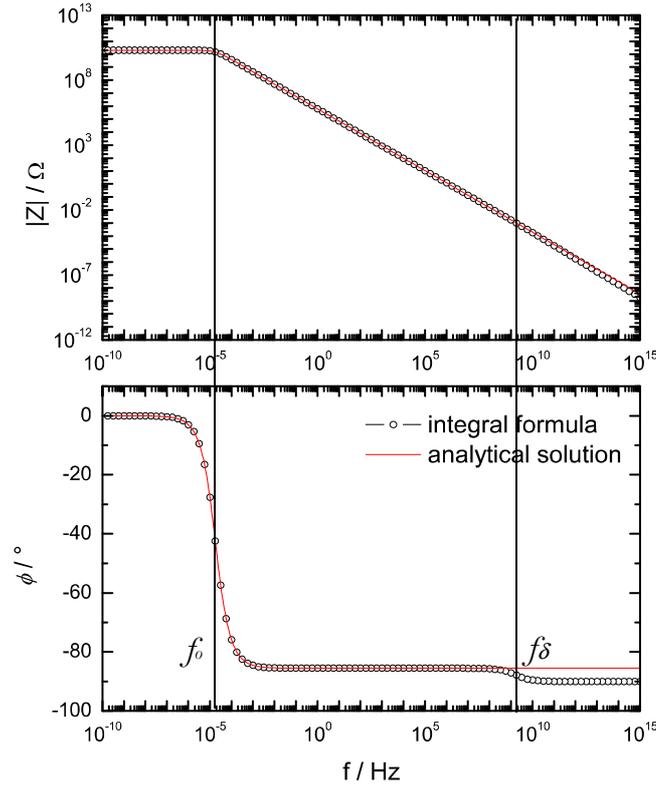


Figure 37 : Spectres d'impédance simulés avec la relation intégrale et la solution analytique du powerlaw. (Paramètres utilisés : $\rho_o=10^{16} \Omega.cm$, $\rho_\delta=10^2 \Omega.cm$, $\gamma=20$, $\epsilon=10$, et un film d'épaisseur 100 nm)

La courbe rouge de la Figure 37 représente l'impédance de l'expression analytique du powerlaw. On remarque une adéquation parfaite de l'expression analytique et de l'expression intégrale du powerlaw pour des valeurs de fréquences inférieures à la fréquence caractéristique f_δ . En revanche l'expression analytique ne permet pas de retrouver le comportement capacitif pur aux fréquences supérieures à f_δ . Or, la valeur de l'épaisseur du film d'oxyde (δ) n'est accessible qu'aux fréquences supérieures à f_δ , fréquences souvent inaccessibles expérimentalement. L'utilisation d'une autre technique pour déterminer l'un des deux paramètres est donc nécessaire. Seule l'expression intégrale du powerlaw permet d'extraire les valeurs de l'épaisseur et de la résistivité ρ_δ de façon indépendante sur une même expérience. Néanmoins, le fait d'obtenir une capacité pure pour des fréquences supérieures à f_δ permet d'obtenir une valeur d'épaisseur indépendamment du modèle utilisé pour analyser les plus basses fréquences. En effet, la valeur de capacité obtenue reflète les propriétés diélectriques du film d'oxyde indépendamment de l'origine physique de ses hétérogénéités. Dans le cas d'un comportement CPE, la représentation de Cole & Cole (Figure 38) permet de bien mettre en évidence les caractéristiques du système [107, 108]. Cette dernière consiste à tracer la partie imaginaire de la capacité complexe en fonction de sa partie réelle. Pour cela, il faut procéder à une transformation de l'impédance complexe selon la relation suivante :

$$C(\omega) = \frac{1}{j\omega \cdot (Z(\omega) - Re)} \quad \text{Equation 28}$$

Où Re est la résistance d'électrolyte (partie réelle de l'impédance mesurée dans le domaine des hautes fréquences).

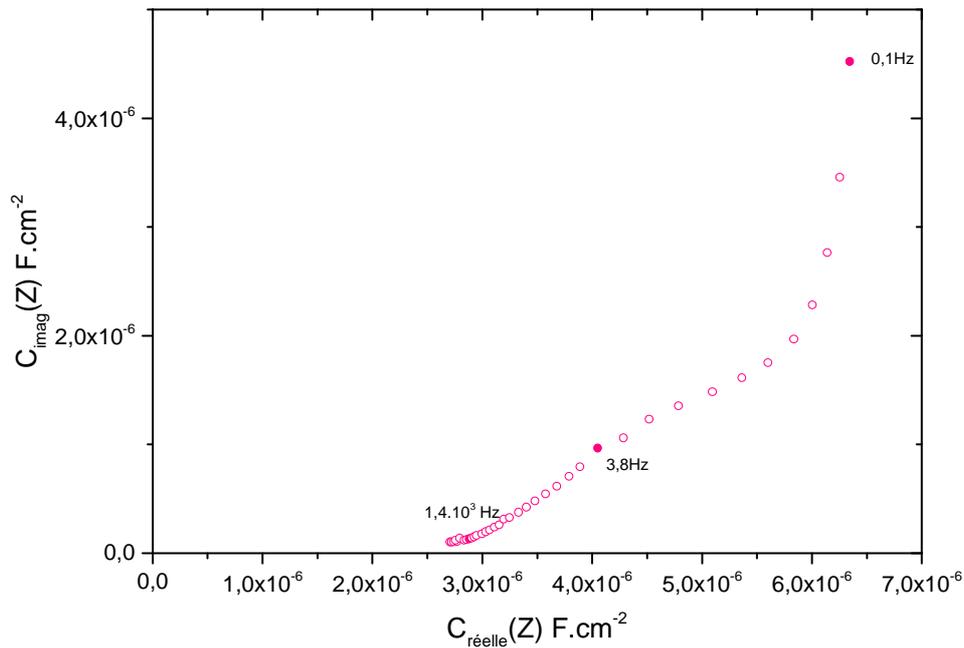


Figure 38 : Diagramme de Cole & Cole du spectre d'impédance présenté sur la Figure 36

A.K. Jonscher [47] a montré que les pertes diélectriques d'un matériau comme ZrO_2 sont dues aux mouvements des charges dans le matériau et conduisent à une capacité équivalente dépendante de la fréquence :

$$C(\omega) = C_{\infty} + \Delta C \cdot (j\omega)^{\alpha-1} \quad \text{Equation 29}$$

Où $0 < \alpha < 1$.

En particulier, cette relation montre que le terme C_{∞} peut être obtenu par extrapolation linéaire du diagramme de Cole & Cole (exprimant la partie imaginaire de la capacité complexe en fonction de sa partie réelle) dans le domaine des hautes fréquences (le terme $(j\omega)^{\alpha-1}$ tendant alors vers 0). Un exemple de spectre d'impédance électrochimique obtenu lors de la croissance de l'échantillon polarisé à 0,85 V/ESM 7200s est présenté Figure 36 et le diagramme Cole & Cole lui correspondant est présenté sur la Figure 38.

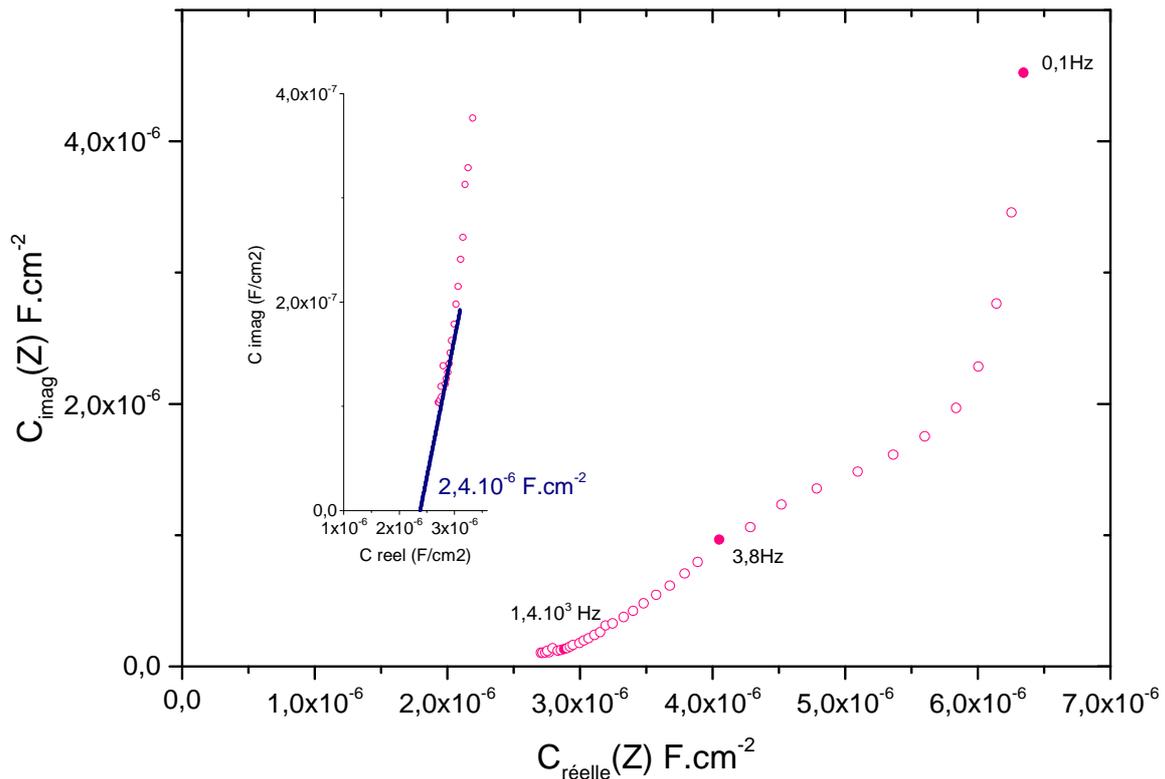


Figure 39 : Détermination du C_{∞}

L'épaisseur de la couche est ensuite calculée à partir de la valeur de la capacité infinie donnée par :

$$\delta = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{C_{\infty}} \quad \text{Equation 30}$$

Avec C_{∞} la capacité infinie représentant la couche d'oxyde sans défauts (ici $2,4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$).

Les valeurs d'épaisseurs pour chaque échantillon sont rassemblées sur la Figure 40. Il est important de noter que les valeurs d'épaisseurs déterminées par cette méthode peuvent être légèrement surestimées. En effet, nous ne prenons pas en compte l'effet de la capacité de double couche en série avec la capacité d'oxyde. Prenons l'exemple de l'échantillon présentant une épaisseur de 8,1 nm (soit une capacité de $2,4 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$). Supposons une valeur de capacité de double couche de $30 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$:

$$\frac{1}{C_{\infty}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{dl}} \quad \text{Equation 31}$$

soit : $C_{ox} = \frac{1}{\frac{1}{C_{\infty}} - \frac{1}{C_{dl}}} = 2,6 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $\delta_{ox} = 7,4 \text{ nm}$. L'épaisseur obtenue en prenant en

compte la capacité de double couche est donc sensiblement plus faible, ce qui permet d'estimer l'erreur faite sur ces mesures à environ 8%.

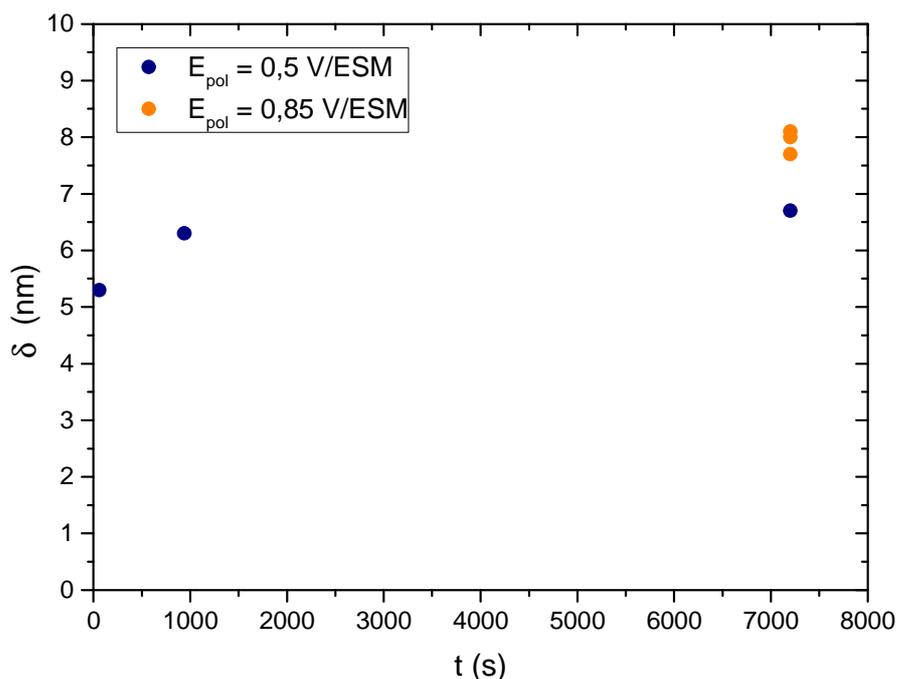


Figure 40 : Représentation de l'épaisseur des films passifs formés par anodisation en fonction du temps de polarisation de du potentiel de polarisation.

La durée de la polarisation ne semble pas avoir une grande influence sur la valeur de l'épaisseur contrairement au potentiel de polarisation. Pour un potentiel et un temps de polarisation similaires, une épaisseur de couche de l'ordre de 8 nm a été obtenue pour trois échantillons différents. En faisant varier le potentiel, des couches passives d'épaisseurs comprises entre 4 nm et 8 nm ont ainsi pu être obtenues. Ces valeurs d'épaisseurs ont été déterminées à partir de l'extrapolation de la représentation de Cole & Cole aux fréquences infinies. Il est important de noter que cette technique a l'avantage de n'utiliser aucune hypothèse sur les propriétés de la couche d'oxyde, en d'autres termes, elle ne nécessite pas de choisir un modèle qui rende compte du comportement électrique ou électrochimique de la couche sur l'ensemble du domaine de fréquences étudié.

1.3.2 Détermination de l'épaisseur par XPS

Les épaisseurs de ces différents films ont également été mesurées de manière *ex situ* après polarisation par spectroscopie de photoélectrons X. La même exploitation que celle utilisée pour les films natifs (§1.1) a été effectuée et les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 13. La valeur EIS déterminée pour le film de 3,7 nm a été déterminée en milieu sulfurique en présence du couple Fe^{III}/Fe^{II} .

Tableau 13 : Synthèse des valeurs d'épaisseurs déterminées par XPS

δ (nm) déterminée par EIS	δ (nm) déterminée par XPS (S&D)	δ (nm) déterminée par XPS (TPP-2M)	δ (nm) déterminée par XPS (G-1)
6,3	11,2	7,1	7,8
(3,7)	4,2	3,3	3,7
6,7	12	7,6	8,2
8,1	14,8	8,9	9,6

Ces épaisseurs sont comparées à celles obtenues par impédance électrochimique et par coulométrie sur la Figure 41.

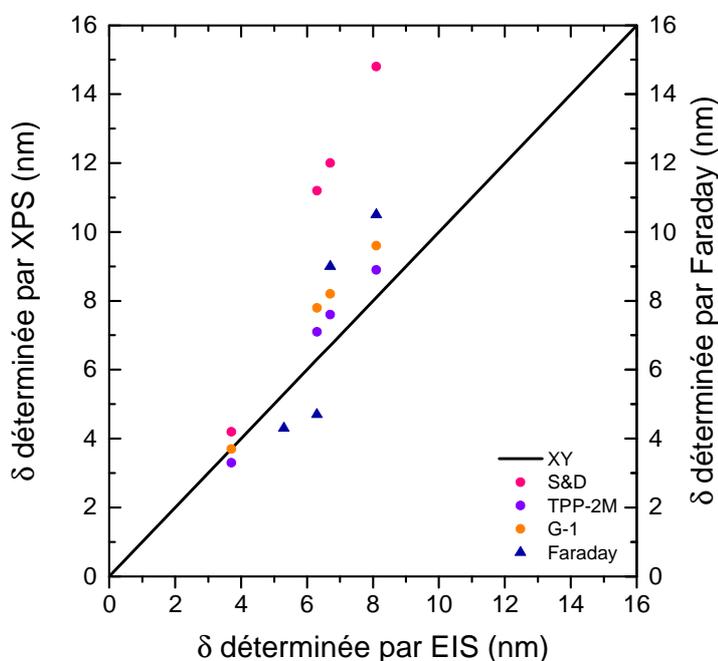


Figure 41 : Comparaison des valeurs d'épaisseurs des films passifs obtenues par EIS, par XPS et par coulométrie sur zirconium

Les trois techniques donnent des valeurs comparables. Notons tout de même que les mesures réalisées par impédance électrochimique sont plus proches de celles obtenues par XPS en considérant la méthode TPP-2M pour le calcul des libres parcours moyens.

Conclusion

Nous avons proposé un protocole pour élaborer des couches d'oxyde d'épaisseur nanométrique sur zirconium. L'épaisseur a été estimée de manière cohérente à l'aide de deux techniques (spectroscopie d'impédance électrochimique et XPS). Quatre échantillons avec une épaisseur d'oxyde comprise entre 3 et 8 nm, ont été préparés pour les études sur la cinétique de réduction.

2. PROPRIETES DES FILMS PASSIFS FORMES SUR ACIER INOXYDABLE

2.1 Passivation des électrodes d'acier inoxydable

La formation de la couche protectrice du matériau est différente dans le cas de l'acier inoxydable. En effet, un protocole de passivation similaire à celui effectué sur les matériaux de l'usine de La Hague a été suivi. L'échantillon est plongé dans un bain d'acide nitrique (4 mol.L^{-1} à 40 °C avec bullage d'argon) pendant 16 h environ. L'évolution de la passivation est suivie via le potentiel libre de l'électrode (Figure 42). Comme le montre la Figure 42, le potentiel libre des échantillons est globalement stable en fin de passivation. En revanche, on peut remarquer une dispersion des valeurs de potentiel atteintes (jusqu'à 60 mV) entre les différents échantillons. Une telle différence peut possiblement être associée à la tôle utilisée pour l'usinage des échantillons et est couramment rencontrée dans la littérature.

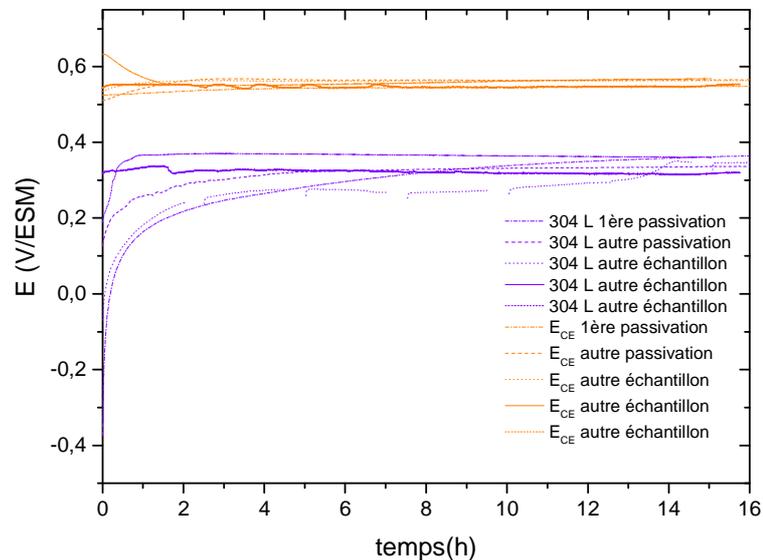


Figure 42 : Suivi du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable et du potentiel de la contre électrode lors de la passivation HNO_3 4 mol.L^{-1} 40 °C

Des mesures de SIE ont également été effectuées au cours de la passivation.

Les représentations de Bode (corrigées de la résistance d'électrolyte) et de Nyquist sont présentées sur la Figure 43. On observe une augmentation de la résistance de polarisation avec le temps, le système tend vers un comportement « bloquant » en fin de passivation, dû à la formation de la couche protectrice. Comme précédemment (1.3.1), l'estimation de l'épaisseur de la couche passive a été effectuée *via* la représentation de Cole & Cole (Figure 44). L'extrapolation à fréquence infinie permet d'obtenir la valeur de la capacité infinie ($3,7 \cdot 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$) et ainsi de remonter, à l'aide de l'Equation 30 (en supposant une valeur de la permittivité diélectrique de 12 [82, 105, 109-111]) à la valeur de l'épaisseur du film : 2,9 nm. Cette valeur est en accord avec la littérature pour un acier inoxydable austénitique passivé en milieu acide [3, 82]. Dans ce qui suit, cette valeur sera comparée à celle déterminée par mesure *ex situ* (XPS).

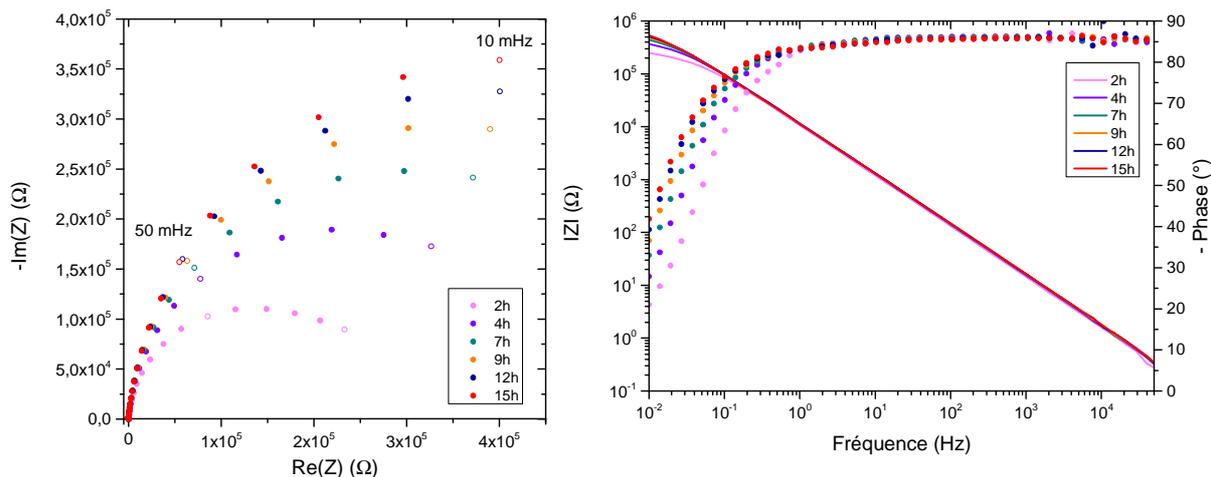


Figure 43 : Représentations de Nyquist et de Bode (corrigée de la résistance d'électrolyte) des spectres d'impédance électrochimique obtenus au cours de la passivation dans une solution de HNO_3 4 mol.L⁻¹ 40°C (bullage argon)

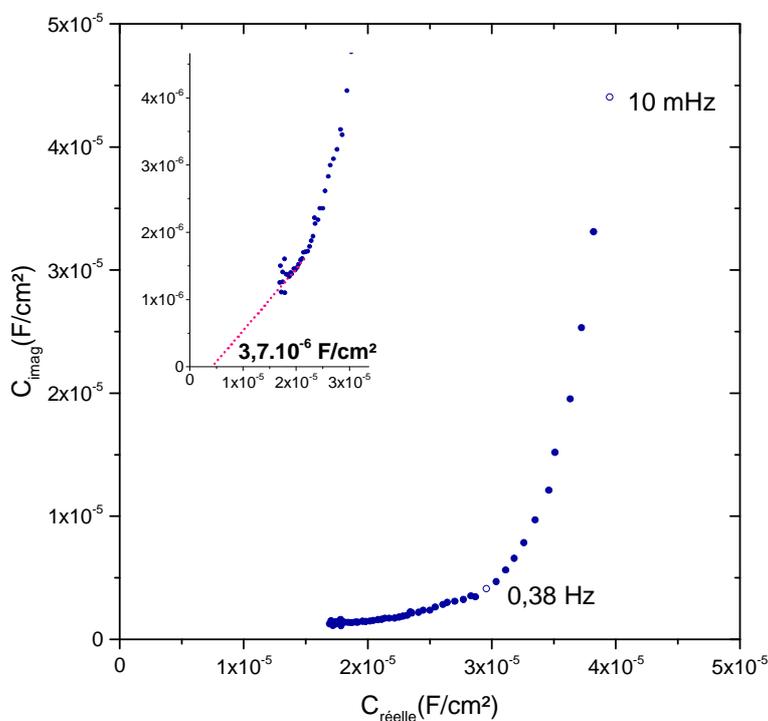


Figure 44 : Diagramme de Cole & Cole du spectre d'impédance à 15h de passivation dans une solution de HNO_3 4 mol.L⁻¹ 40°C (bullage argon) présenté sur la Figure 43

2.2 Caractérisation des films passifs par XPS

La technique XPS a également été utilisée dans cette étude pour déterminer l'épaisseur du film passif sur acier inoxydable. Néanmoins, la méthode proposée précédemment pour le zirconium ne peut être appliquée dans ce cas. En effet, le modèle est valable uniquement pour les systèmes dont la composition du métal et de la couche d'oxyde sont identiques. Or dans les conditions de passivation utilisées dans cette étude, la composition est différente (Figure 45).

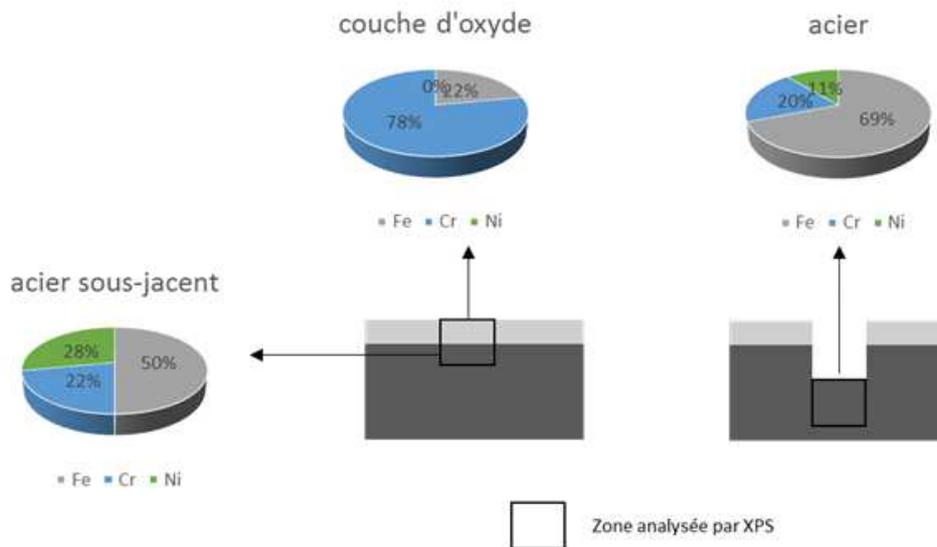


Figure 45 : Compositions atomiques des éléments majoritaires constituant l'acier inoxydable, le métal sous-jacent ainsi que la couche passive, déterminées par XPS

Une autre procédure, décrite par Jung *et al.* [112], sur la base d'autres travaux [113-116], est utilisée pour déterminer l'épaisseur de la couche passive. Celle-ci repose sur l'étude des pics métalliques seuls et de leur atténuation. L'analyse de l'échantillon est effectuée en deux temps (Figure 45).

Sur la Figure 46, les aires bleues correspondent aux composantes oxydes de l'échantillon, les aires vertes aux composantes métalliques. Comme attendu au regard de la littérature [50, 117], la composition chimique de l'acier inoxydable et de la couche d'oxyde sont différentes. Cette dernière est majoritairement composée d'oxyde de chrome III (80 %) et d'environ 20 % d'oxyde de fer à la valence III. Le nickel n'est pas présent dans la couche d'oxyde. Notons également que la composition du métal sous-jacent est différente de celle dans le volume, notamment en nickel pour lequel un enrichissement est observé à l'interface métal/oxyde [118]. La composante oxyde dans le cas du chrome III montre trois pics d'oxyde (576, 577 et 578 eV) en accord avec la décomposition proposée par Marchetti [119], mais afin de faciliter la lecture des spectres, elles ont été sommées. De cette analyse, les aires des pics métalliques (I_{Fe} , I_{Cr} , I_{Ni} , aires en vert sur les spectres) sont relevées (Tableau 14).

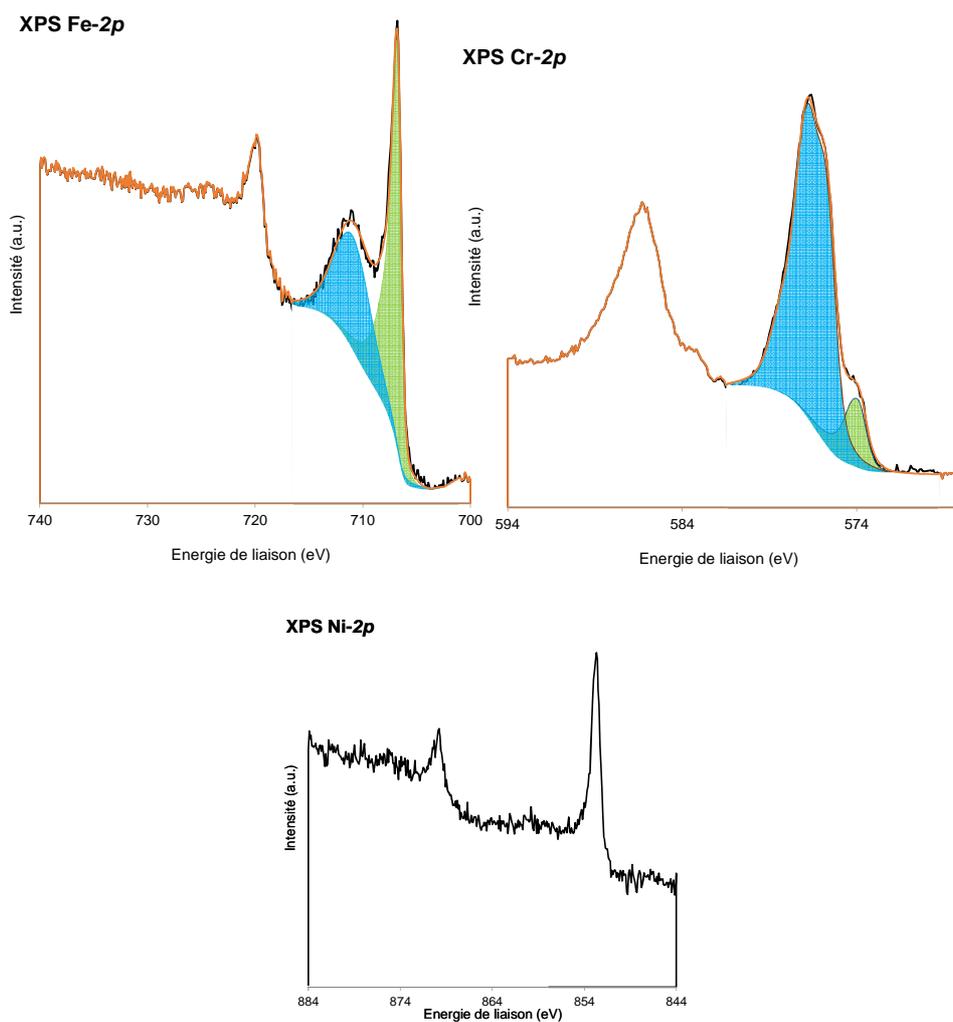


Figure 46 : Spectres et décompositions associées du Fe, du Cr et du Ni obtenus par XPS sur un échantillon d'acier inoxydable 304L passivé une nuit dans l'acide nitrique 4M 40°C

L'échantillon subit ensuite une abrasion par de l'argon, la couche passive ainsi que le métal sous-jacent sont ainsi éliminés. La composition de l'acier inoxydable obtenue après abrasion doit correspondre à celle donnée par le fournisseur de la tôle.

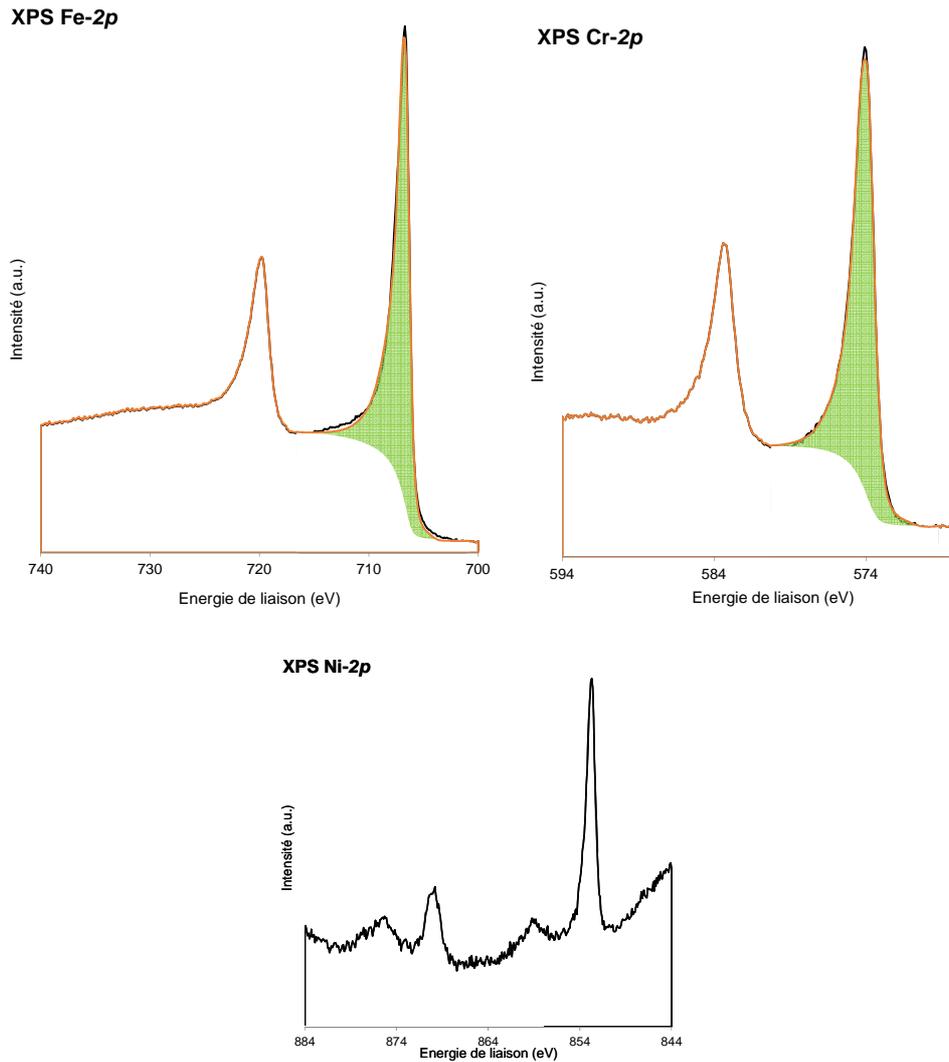


Figure 47 : Spectres et décompositions associées du Fe, du Cr et du Ni obtenus par XPS sur un échantillon d'acier inoxydable 304L après abrasion à l'argon.

Les aires des pics métalliques sont alors à nouveau mesurées (après abrasion de l'échantillon). On obtient ainsi I_{Fe}^{∞} , I_{Cr}^{∞} et I_{Ni}^{∞} (Tableau 14).

L'épaisseur est calculée à partir de la relation suivante [112] :

$$I_X = I_X^{\infty} e^{-\frac{\delta}{\lambda_{X,Cr_2O_3}}} \quad \text{Equation 32}$$

Où I_X est l'aire des niveaux électroniques de l'élément sous forme métallique mesurée sur l'échantillon passivé,

I_X^{∞} est l'aire des niveaux électroniques de l'élément sous forme métallique mesurée sur l'échantillon exempt de couche d'oxyde (après abrasion),

λ_{X,Cr_2O_3} est le libre parcours moyen des photoélectrons de l'élément dans la couche d'oxyde (considérée ici comme étant 100% Cr_2O_3), calculé avec la méthode TPP-2M [102] (cf. Annexe 1).

Cette relation traduit le fait que seule une partie des photoélectrons émis par les atomes métalliques peut traverser la couche d'oxyde.

Contrairement à Jung *et al.* [112] qui propose une estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde des aciers inoxydables uniquement à partir de la composante fer, nous avons choisi d'étendre l'étude aux autres éléments afin de vérifier la validité de la procédure (Tableau 14).

Tableau 14 : Calcul de l'épaisseur de la couche de l'acier inoxydable passivé pour chaque élément.

X	Fe	Cr	Ni
I_x	30659	9926	21801
I_x^∞	226700	49738	43571
δ (nm)	3,5	3,2	1,1

Comme le montre le Tableau 14, l'épaisseur de la couche passive est proche de la valeur obtenue par électrochimie, dans le cas du fer et du chrome. En revanche, la valeur obtenue dans le cas du nickel est très inférieure. Nous expliquons cette différence par l'enrichissement en nickel dans le métal sous-jacent. Le Tableau 15 rassemble les concentrations relatives (en % atomique) des éléments dans le métal sous-jacent (avant érosion) et dans le volume (après érosion). On remarque une nette différence de concentration en fer et nickel métalliques. Une correction de l'aire mesurée sur l'échantillon passivé est proposée, tenant compte de la composition du métal sous-jacent. Toutefois, pour effectuer cette correction, une composition homogène dans le métal sous-jacent est considérée.

$$I_{X,corr} = I_x^\infty \cdot \frac{[X]_{av \text{ érosion}}}{[X]_{ap \text{ érosion}}} \quad \text{Equation 33}$$

Les valeurs obtenues avec correction sont rassemblées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Concentrations relatives (en % atomique) des éléments dans le métal avant et après abrasion. Calcul des épaisseurs de couches pour chaque élément avec correction de la composition.

X	Fe	Cr	Ni
$[X_{met}]$ avant érosion (%at)	50	22	28
$[X_{met}]$ après érosion (%at)	69	20	11
$[X_{met}]$ fournisseur (%at)	69	20	8
$\delta_{corrégée}$ (nm)	3,0	3,4	2,5

L'épaisseur ainsi calculée devient plus cohérente pour les trois éléments et une valeur moyenne de $3,0 \pm 0,5$ nm est obtenue, ce qui est en adéquation avec la littérature (3 nm - 4 nm) [3, 82].

CHAPITRE 4 : INFLUENCE D'UNE COUCHE PASSIVE SUR LE TRANSFERT DE CHARGE

Dans l'objectif d'étudier à terme le processus de réduction de l'acide nitrique sur acier inoxydable, une démarche progressive a été proposée. Elle consiste à d'abord étudier des systèmes simples (à titre de référence) pour progressivement complexifier le système et tendre au final vers le système d'intérêt (acier inoxydable/acide nitrique). La cinétique de réduction étudiée dans ce chapitre sera d'abord celle d'un couple modèle ($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, échange électronique simple) dont le comportement est relativement bien décrit dans la littérature scientifique. Cette cinétique de réduction sera successivement étudiée sur différents substrats d'intérêt : l'or (à titre de référence puisque c'est un matériau exempt de couche d'oxyde dont le comportement en électrochimie est bien connu), le zirconium (matériau formant une couche d'oxyde monoélémentaire « simple » de type ZrO_2 qui ne se dissout pas en solution), et enfin l'acier inoxydable 304L qui se dissout en continu et forme une interface complexe avec la solution.

1. ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION DU Fe^{III} SUR OR

1.1 Activation de l'électrode d'or

Afin d'obtenir un état de surface reproductible à chaque essai, l'électrode subit un polissage mécanique léger (finition de type « miroir ») suivi d'un traitement électrochimique en milieu sulfurique désaéré. Ce traitement consiste à effectuer plusieurs balayages par voltammétrie cyclique ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) entre les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau (Figure 48). Les dégagements successifs de dihydrogène permettent de nettoyer la surface de toutes traces de polluants dues au polissage. Au cours des balayages, le pic de réduction s'intensifie, montrant ainsi que la surface active de l'or devient plus importante. Le balayage en potentiel est stoppé lorsque les cycles se superposent montrant ainsi la réversibilité du système.

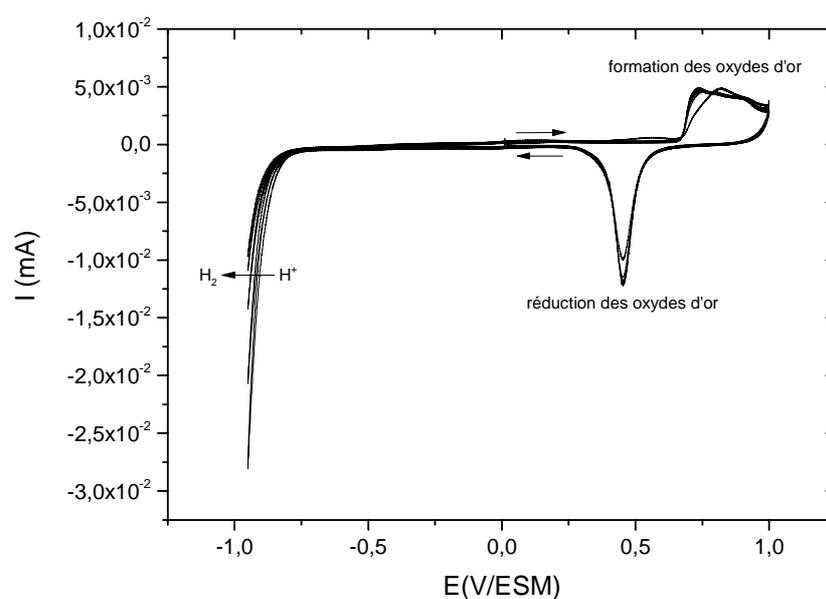


Figure 48 : Activation de l'électrode d'or ($\phi=0,4 \text{ cm}$) en milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

1.2 Etude cinétique de la réduction du Fe(III)

Trois types d'expériences ont été réalisés pour caractériser la cinétique de réduction sur or : des mesures de voltammétrie cyclique, de spectroscopie d'impédance électrochimique et des courbes d'approche *via* SCEM. Conscients que toute technique expérimentale possède son degré d'incertitude, nous avons fait le choix d'utiliser ces différentes techniques de manière à augmenter le degré de confiance sur le résultat obtenu.

1.2.3 La voltammétrie cyclique

L'influence de la vitesse de balayage a été étudiée. Les voltammogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 49. L'allure des voltammogrammes correspond à un échange monoélectronique d'un système quasi réversible. En effet, la différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique varie avec la vitesse de balayage.

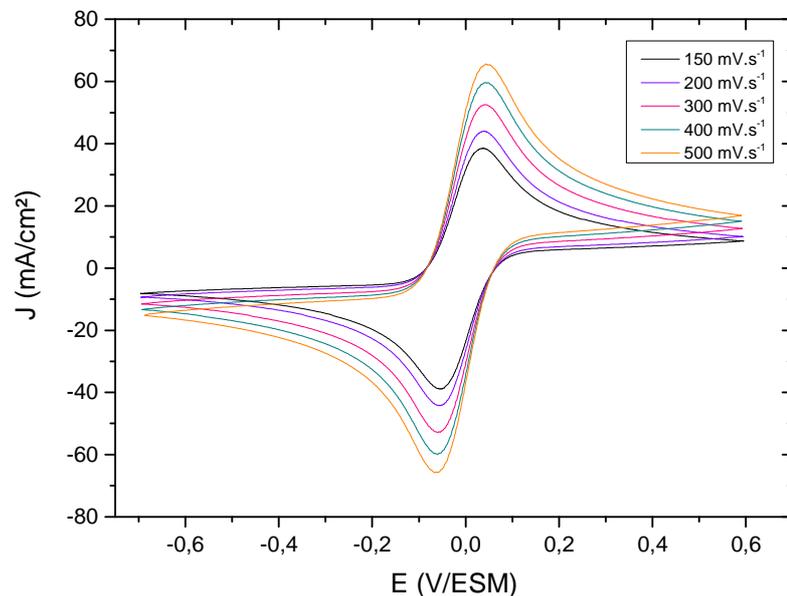


Figure 49 : Voltammogrammes obtenus sur électrode d'or en présence du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) à différentes vitesses de balayage, température ambiante.

L'exploitation a été effectuée en utilisant la méthode de Nicholson et Shain pour un système quasi-réversible [120]. Cette méthode introduit une fonction Ψ dépendant de l'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique ΔE_p , comme le montre la Figure 50. Connaissant Ψ , la constante cinétique est ensuite déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\Psi = \frac{k_c^\circ \cdot \left(\frac{D_{\text{ox}}}{D_{\text{red}}}\right)^{\alpha_c/2}}{\sqrt{\left[D_{\text{ox}} \cdot \pi \cdot \left(\frac{n \cdot F}{R \cdot T}\right) \cdot \nu\right]}} \quad \text{Equation 34}$$

Avec k_c° : constante cinétique

α_c : coefficient de transfert de charge cathodique

D_{ox} : coefficient de diffusion de l'espèce oxydante

D_{red} : coefficient de diffusion de l'espèce réductrice
 n : nombre d'électrons engagés dans le transfert de charge
 ν : vitesse de balayage

Les valeurs de constantes cinétiques déterminées par cette méthode sont rassemblées dans le Tableau 16. La valeur moyenne est de $9,3.10^{-3} \pm 0,5.10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ ⁽²⁾. La comparaison de cette valeur avec la littérature et les autres techniques utilisées dans ce travail sera présentée au paragraphe 1.2.6.

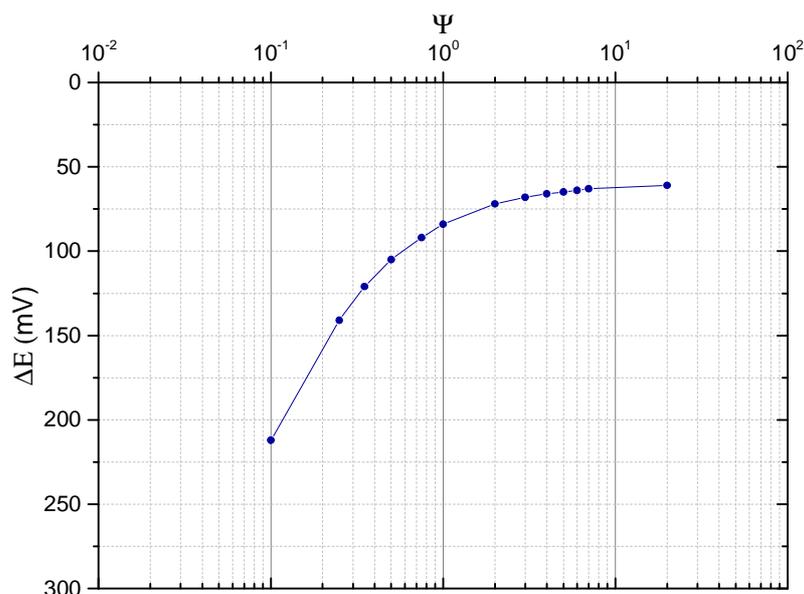


Figure 50 : Représentation de la fonction Ψ , établie par Nicholson et Shain

Tableau 16 : Valeurs des constantes cinétiques de réduction de Fe^{III} sur or déterminées par la méthode de Nicholson et Shain

ν (V.s^{-1})	ΔE_p (V)	Ψ (déterminé graphiquement)	k^0 (cm.s^{-1})
0,1	0,088	0,9	$8,2.10^{-3}$
0,15	0,090	0,8	$8,9.10^{-3}$
0,2	0,097	0,75	$9,6.10^{-3}$
0,3	0,099	0,6	$9,4.10^{-3}$
0,4	0,102	0,55	$9,9.10^{-3}$
0,5	0,111	0,45	$9,1.10^{-3}$

² Intervalle de confiance à 95% sur la valeur moyenne calculé à partir de la relation : $\frac{2s}{\sqrt{n}}$ avec s l'écart quadratique moyen calculé sur la base des n valeurs de constantes cinétiques.

1.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées à différents potentiels du domaine cathodique. La Figure 51 illustre l'évolution des diagrammes d'impédance en milieu $\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Fe}^{\text{II}}$ pour différentes polarisations cathodiques de l'électrode d'or. La forme des diagrammes est caractéristique d'un échange électronique impliquant une espèce en solution avec une limitation par le transport de matière en solution. La boucle haute fréquence correspond à la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche alors que la droite à 45° dans le domaine des basses fréquences correspond à la diffusion de Warburg pour des espèces en solution.

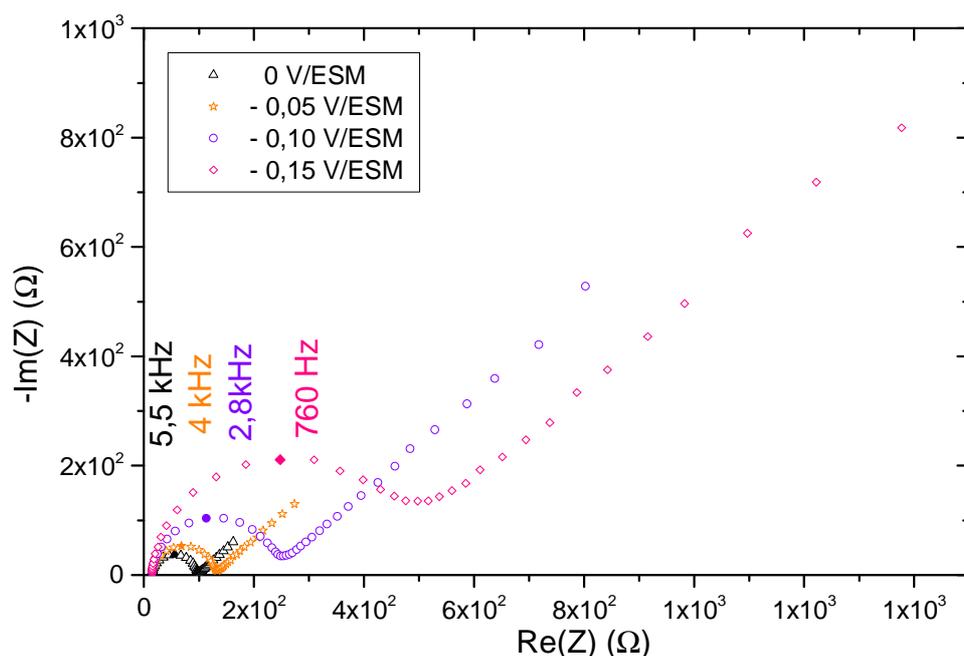


Figure 51 : Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'or pour le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) en milieu acide sulfurique ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) à différents potentiels, température ambiante

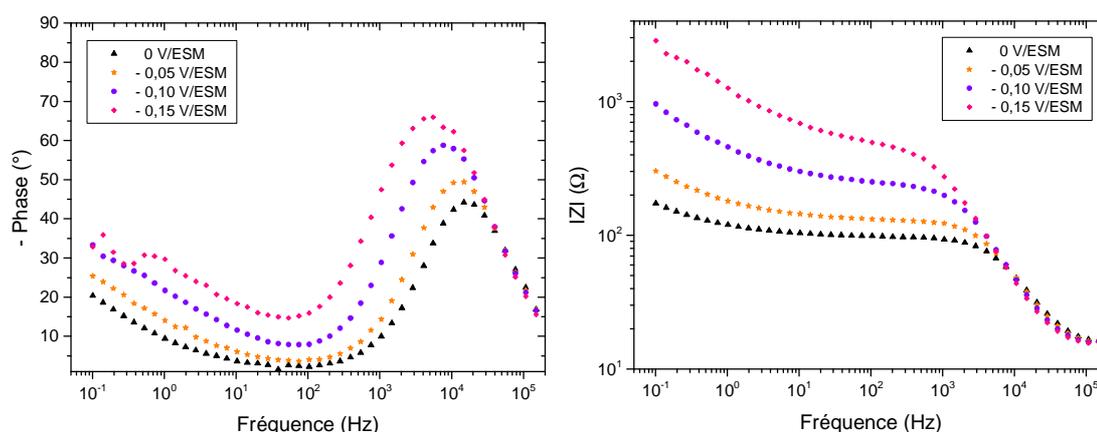


Figure 52 : Représentation de Bode des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'or pour le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) en milieu acide sulfurique ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) à différents potentiels

Le circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des diagrammes d'impédance présentés sur les Figure 51 et Figure 52 est représenté Figure 53.

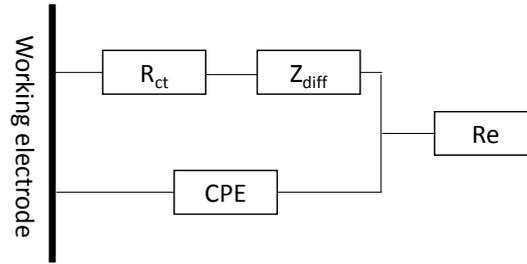


Figure 53 : Circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux présentés sur les Figure 51 et Figure 52

C'est le circuit classique de Randles, permettant de rendre compte du transfert de charge à l'interface et du phénomène de diffusion en solution. La capacité de double couche a été remplacée par un élément à phase constante (CPE) afin de rendre compte de l'aplatissement du demi-cercle observé en haute fréquence. Le caractère capacitif non idéal est associé à une distribution des constantes de temps caractéristiques à l'interface. L'impédance du CPE est exprimée à partir des deux paramètres Q et α selon la relation :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \text{Equation 35}$$

La distribution de constante de temps caractéristiques peut être surfacique (c'est-à-dire réparties sur la surface) ou normale à la surface (c'est-à-dire réparties dans l'épaisseur). Dans le cas de l'or, il paraît légitime de penser que l'on est dans le premier cas. Le modèle de Brug permet de modéliser cette distribution surfacique que l'on associe à la capacité de double couche (que l'on peut probablement lier à la distribution tertiaire du courant à une électrode disque plan). La capacité effective de l'interface peut alors être estimée par la formule :

$$C_{Brug} = Q^{1/\alpha} (R_e^{-1} + R_{ct}^{-1})^{(\alpha-1)/\alpha} \quad \text{Equation 36}$$

Un exemple de diagramme ajusté à l'aide du circuit équivalent (Figure 53) est présenté sur la Figure 54. On observe un bon accord entre le modèle proposé et les résultats expérimentaux. Seul le domaine des basses fréquences présente un faible écart qui s'explique probablement par la non parfaite stationnarité du système pendant la mesure.

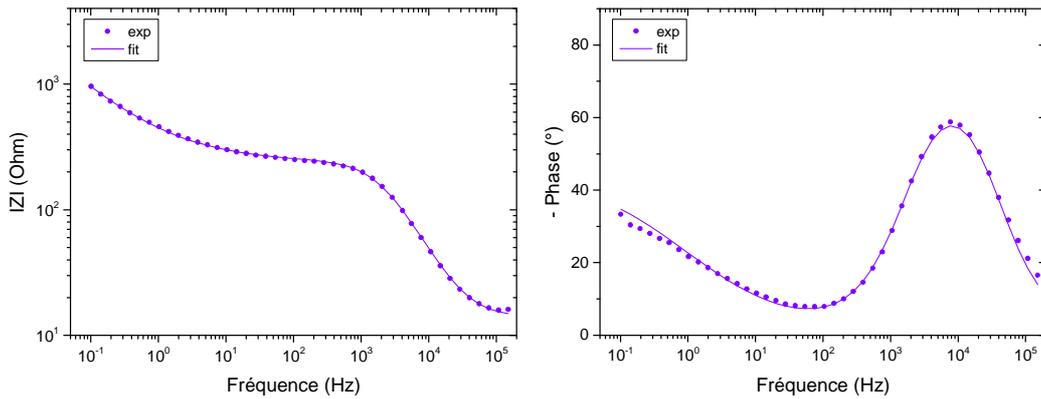
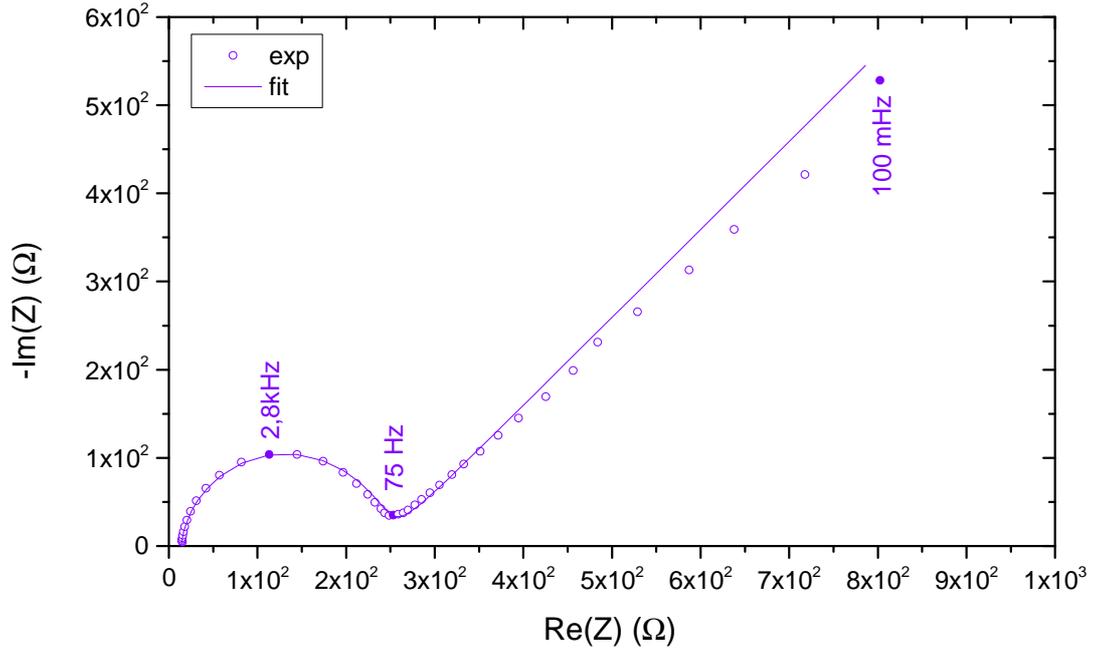


Figure 54 : Diagramme d'impédance expérimental mesuré à -0,1 V/ESM (symboles) et ajustement (ligne) réalisé avec le circuit électrique équivalent présenté Figure 53

Le Tableau 17 regroupe les paramètres obtenus à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance mesurés à différents potentiels.

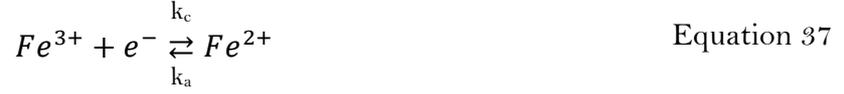
Tableau 17 : Paramètres obtenus à partir de l'ajustement des diagrammes expérimentaux présentés sur la Figure 51 et détermination de la capacité équivalente à partir de la relation de Brug

E (V/ESM)	Re (Ω)	R_{ct} (Ω)	Q (F.s^{α-1})	α	σ	C_{Brug} (F/cm²)
0	14,0	83,8	7,87.10 ⁻⁷	0,92	50,2	8,9.10 ⁻⁶
-0,05	14,0	115,9	7,29.10 ⁻⁷	0,93	111,4	9,5.10 ⁻⁶
-0,10	14,0	227,7	7,40.10 ⁻⁷	0,93	434,1	10.10 ⁻⁶
-0,15	13,9	459,9	8,03.10 ⁻⁷	0,93	1463	11.10 ⁻⁶

On observe logiquement que la résistance d'électrolyte (environ 14 Ω) est indépendante du potentiel. La capacité équivalente déduite du CPE mesuré varie légèrement

en fonction du potentiel entre 9 et 11 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, valeurs faibles mais compatibles avec celles qui sont habituellement observées pour une capacité de double couche. La dépendance en potentiel des valeurs de capacités avec la double couche a également été largement décrite dans la littérature en particulier dans le cas d'électrodes bloquantes [26].

La résistance de transfert de charge est une mesure de la cinétique du transfert électronique. Supposons que l'échange électronique du système $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ suive une loi de Butler-Volmer.



L'expression du courant faradique I_F est alors donnée par la loi de la cinétique hétérogène :

$$I_F(t) = nFS[-k_c C_{ox}(0, t) + k_a C_{red}(0, t)] \quad \text{Equation 38}$$

Où $C_{ox}(0, t)$ et $C_{red}(0, t)$ sont les concentrations en oxydant et réducteur à l'interface, et les constantes de réaction sont supposées égales à :

$$k_c = k_c^0 e^{-\frac{\alpha_c nF}{RT}(E-E^0)} \quad \text{et} \quad k_a = k_a^0 e^{\frac{(1-\alpha_c)nF}{RT}(E-E^0)} \quad \text{Equation 39}$$

$$k_c = k_c^0 e^{-\frac{\alpha_c nF}{RT}(E-E^0)} \quad \text{et} \quad k_a = k_a^0 e^{\frac{(1-\alpha_c)nF}{RT}(E-E^0)} \quad \text{Equation 40}$$

Où k_c^0 et k_a^0 sont des constantes indépendantes de E.

Comme une faible perturbation $\Delta E \exp(j\omega t)$ est appliquée au système, la réponse correspondante en courant, $\Delta I_F \exp(j\omega t)$ est obtenue en différenciant les équations exprimant le courant faradique (Equation 38) et la 2^{ème} loi de Fick, puis en éliminant les termes en $\exp(j\omega t)$ [89] :

$$\frac{\Delta I_F}{nFS} = \frac{\alpha_c nF}{RT} k_c \overline{C_{ox}(0)} \Delta E - k_c \Delta C_{ox}(0) + \frac{(1-\alpha_c)nF}{RT} k_a \overline{C_{red}(0)} \Delta E + k_a \Delta C_{red}(0) \quad \text{Equation 41}$$

$$j\omega \Delta C_i(z) = D_i \frac{\partial^2 \Delta C_i(z)}{\partial z^2} \quad \text{Equation 42}$$

Où $\Delta C_i(z)$ est une faible variation de C_i et i représente les indices Fe^{II} et Fe^{III} . $\overline{C}_i(z)$ est la concentration des espèces pour une polarisation continue, telle que :

$$C_i(z, t) = \overline{C}_i(z) + \Delta C_i(z) e^{-j\omega t} \quad \text{Equation 43}$$

Ces équations conduisent à la résistance de transfert de charges (R_{ct}) et à l'impédance de Warburg (W_a) :

$$\frac{1}{R_{ct}} = \left(\frac{\partial I_F}{\partial E} \right)_{C_i} = S \frac{n^2 F^2}{RT} [\alpha_c k_c \overline{C_{ox}} + (1-\alpha_c) k_a \overline{C_{red}}] \quad \text{Equation 44}$$

Où $\overline{C}_i = C_i(0, t \rightarrow \infty)$.

$$W_a = \frac{R_{ct}\lambda}{\sqrt{j\omega}} = \frac{\sigma\sqrt{2}}{\sqrt{j\omega}} \quad \text{Equation 45}$$

avec $\lambda = \frac{k_c(E)}{\sqrt{D_{ox}}} + \frac{k_a(E)}{\sqrt{D_{red}}}$

Pour simplifier l'analyse, la surtension cathodique est supposée suffisamment grande pour pouvoir négliger la contribution anodique.

Soit

$$\lambda = \frac{k_c^0 e^{-\frac{\alpha_c n F}{RT}(E-E^0)}}{\sqrt{D_{ox}}} \quad \text{Equation 46}$$

En reportant $\ln \lambda$ en fonction de la surtension, la valeur de k_c^0 est obtenue à partir de l'ordonnée à l'origine, soit $k_c^0 = 1,4 \cdot 10^{-3} \pm 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ⁽³⁾ (Figure 55).

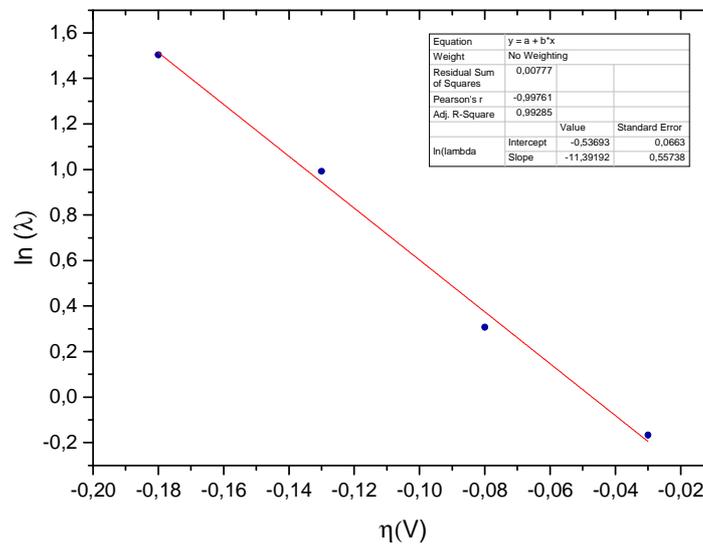


Figure 55 : Variation de $\ln \lambda$ en fonction de la surtension cathodique

1.2.5 Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

La dernière technique employée pour déterminer la constante cinétique est la microscopie électrochimique à balayage. En particulier, cette technique a été utilisée pour réaliser des courbes d'approche. Dans cette technique, deux électrodes de travail sont utilisées : la microélectrode (sonde) et le substrat (matériau d'étude). Le principe est de former, au niveau de la microélectrode (par polarisation de celle-ci), l'espèce que l'on souhaite réduire sur le substrat d'intérêt. Le substrat est quant à lui polarisé dans le domaine de réduction de l'espèce à étudier. Un rappel de la technique a été présenté dans le chapitre 2.

Dans le cas d'un substrat conducteur, la constante cinétique peut être déterminée, en réalisant des courbes d'approche à différents potentiels du domaine cathodique du substrat. Le feedback positif sera d'autant plus marqué que la surtension cathodique imposée au substrat sera importante.

³ Intervalle de confiance à 95% calculé à partir de l'erreur standard sur l'ordonnée à l'origine.

Dans notre cas, une solution de sulfate de Fe^{II} ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ est utilisée. Afin de déterminer le potentiel auquel sera polarisée la microélectrode, une voltammétrie cyclique est effectuée sur celle-ci, présentée en Figure 56. Cette courbe permet d'une part de caractériser la microélectrode (en particulier son rayon) et d'autre part de mettre en évidence le domaine de potentiel sur lequel la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion.

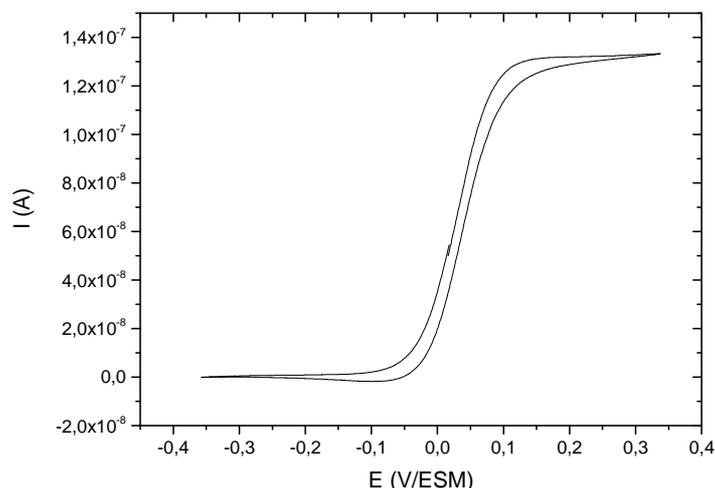


Figure 56 : Voltammogramme effectué sur la microélectrode d'or ($r=6,25 \mu\text{m}$) en présence de Fe^{II} ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, T ambiante

Pour effectuer les courbes d'approche, la microélectrode est polarisée à $0,200 \text{ V/ESM}$, sur le plateau de diffusion. Le substrat est successivement polarisé (avec un pas de $0,025 \text{ V}$) à différents potentiels compris entre le potentiel libre et $-0,500 \text{ V/ESM}$ afin d'étudier la réduction du Fe^{III} (généralisé au niveau de la microélectrode) sur celui-ci. Les courbes d'approche obtenues sur or sont présentées sur la Figure 57.

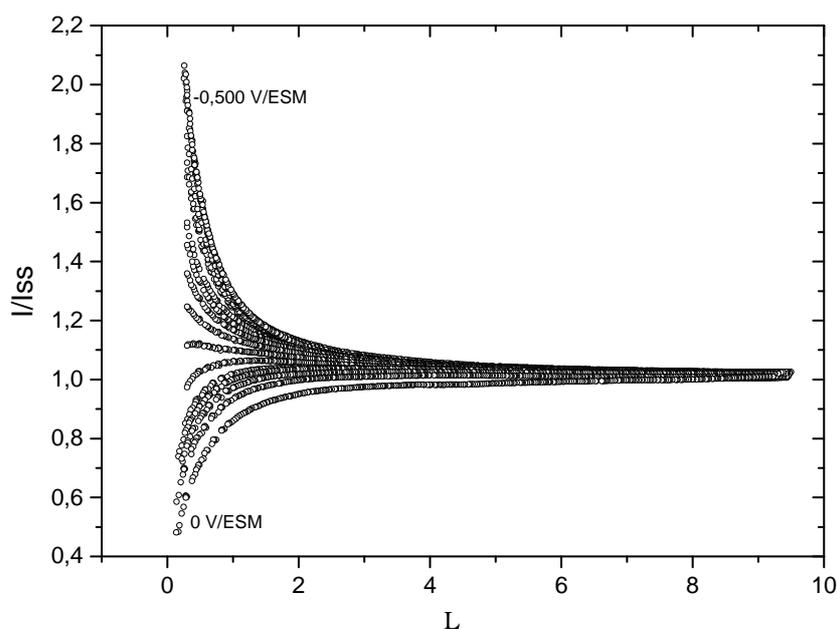


Figure 57 : Courbes d'approche expérimentales obtenues sur substrat d'or : $[\text{Fe}^{\text{II}}]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_{\text{sonde}}=0,200 \text{ V/ESM}$, $E_{\text{sub}}= 0$ à $-0,500 \text{ V/ESM}$ par pas de $0,025 \text{ V}$, T ambiante

Un comportement typique d'un substrat conducteur avec un système quasi-réversible est obtenu. Plus la surtension cathodique appliquée au substrat est importante, plus la réaction de réduction est favorisée sur celui-ci (positive feed-back).

L'exploitation de ces courbes a été effectuée en utilisant le modèle développé par Lefrou et Cornut [121] :

$$\begin{aligned}
 I_{sonde}(L, R_g, \kappa) &= I_{cond}\left(L + \frac{1}{\kappa}, R_g\right) \\
 &+ \frac{I_{ins}(L, R_g) - 1}{\left(1 + 2,47R_g^{0,31}L\kappa\right)\left(1 + L^{0,006R_g+0,113}\kappa^{-0,0236R_g+0,91}\right)}
 \end{aligned}
 \tag{Equation 47}$$

Avec les contributions « conducteur » et « isolant » :

$$\begin{aligned}
 I_{cond} &= \alpha(R_g) + \frac{1}{\beta(R_g)} \cdot \frac{\pi}{4\text{Arctan}(L)} \\
 &+ \left(1 - \alpha(R_g) - \frac{1}{2\beta(R_g)}\right) \frac{2}{\pi} \text{Arctan}(L) \\
 I_{ins} &= \left[\frac{2,08}{R_g^{0,358}} \left(L - \frac{0,145}{R_g}\right) \right. \\
 &\quad \left. + 1,585 \right] \cdot \left[\frac{2,08}{R_g^{0,358}} (L + 0,0023R_g) + 1,57 + \frac{\ln(R_g)}{L} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{2}{\pi R_g} \ln\left(1 + \frac{\pi R_g}{2L}\right) \right]^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{Equation 48}$$

$$\begin{aligned}
 &\quad \left. + \frac{2}{\pi R_g} \ln\left(1 + \frac{\pi R_g}{2L}\right) \right]^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{Equation 49}$$

Les constantes associées aux équations sont données par les relations suivantes :

$$\alpha = \ln(2) + \ln(2) \left(1 - \frac{2}{\pi} \text{Arccos} \frac{1}{R_g}\right) - \ln(2) \left[\left(1 - \frac{2}{\pi} \text{Arccos} \frac{1}{R_g}\right)^2\right]
 \tag{Equation 50}$$

$$\beta = 1 + \frac{0,23}{(R_g^3 - 0,81)^{0,36}}
 \tag{Equation 51}$$

$$\kappa = \frac{k_c a}{D_{red}}
 \tag{Equation 52}$$

Avec L : la distance microélectrode-substrat adimensionnelle

a : le rayon de la microélectrode

L'ajustement de ce modèle sur les courbes expérimentales (Figure 58) a été effectué en utilisant l'outil de codage python. On observe que le modèle décrit parfaitement nos courbes d'approche. Les constantes apparentes de réduction du Fe(III) sur le substrat k_c sont obtenues à partir de ces ajustements.

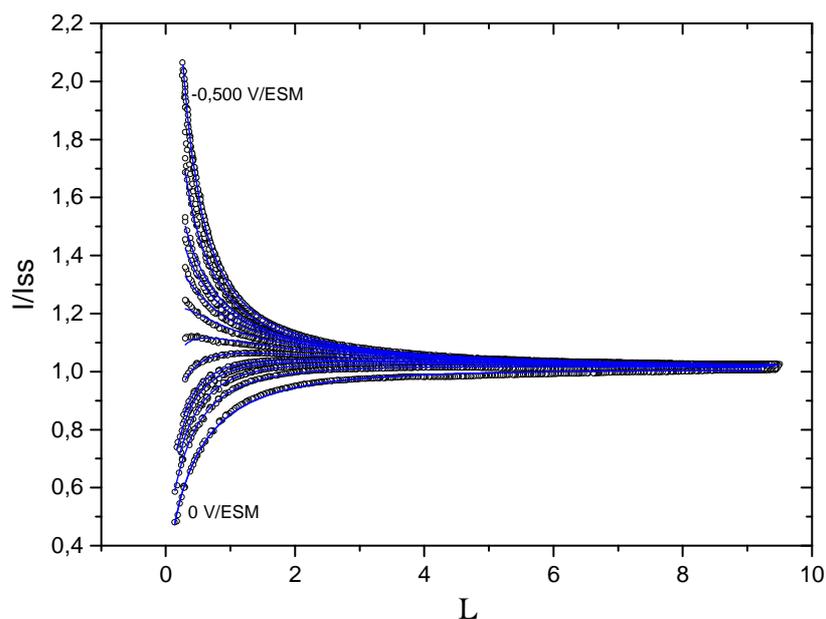


Figure 58 : Courbes d'approche expérimentales (o) et simulées (-), obtenues sur substrat d'or : $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_{\text{sonde}} = 0,200 \text{ V/ESM}$, $E_{\text{sub}} = 0 \text{ à } -0,500 \text{ V/ESM}$ (par pas de 25 mV), T ambiante

En traçant le logarithme népérien de ces constantes apparentes k_c en fonction du potentiel (Figure 59), on obtient une valeur de constante cinétique k_c^0 de $1,0 \cdot 10^{-3} \pm 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ ⁽⁴⁾ (Equation 39). La comparaison avec la littérature et les autres valeurs déterminées précédemment est discutée dans le paragraphe suivant.

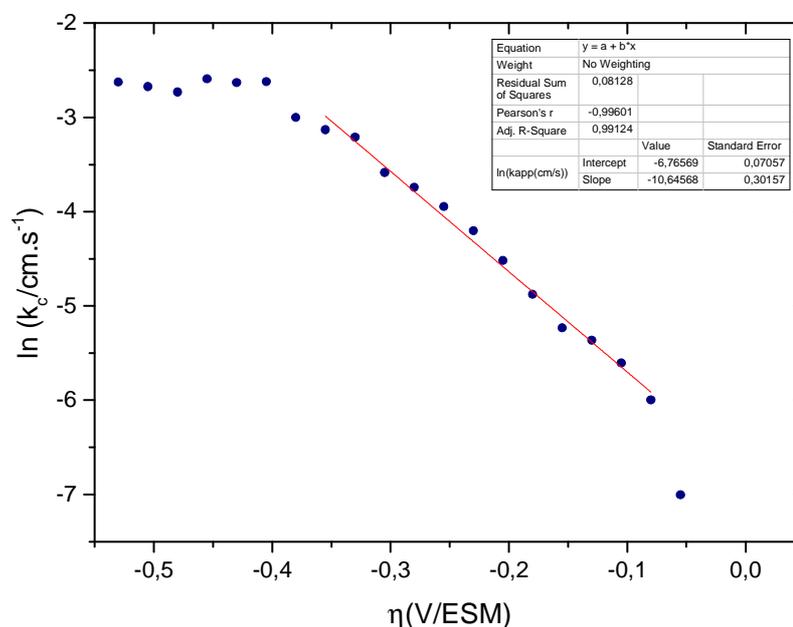


Figure 59 : Représentation de la variation de k_c déterminée par ajustement des courbes d'approche en fonction du potentiel

⁴ Intervalle de confiance à 95% calculé à partir de l'erreur standard sur l'ordonnée à l'origine.

1.2.6 Comparaison des résultats

Le Tableau 18 rassemble les constantes cinétiques obtenues par les différentes techniques pour la réduction du Fe^{III} sur or. De façon satisfaisante, les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur ce qui permet d'avoir confiance dans le résultat obtenu. Mais on remarque cependant une valeur sensiblement plus grande dans le cas de la voltammétrie cyclique. L'écart observé peut être dû à différentes facteurs :

- pour la voltammétrie cyclique, l'estimation de la constante de réaction résulte de la détermination graphique de l'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique. Dans le cas présent, cette détermination graphique peut être entachée d'incertitude compte-tenu du fait que les écarts mesurés entre les pics sont relativement faibles. Le résultat serait plus précis pour des systèmes plus lents, pour lesquels la différence de potentiel entre les pics serait plus importante.
- Les courants mesurés en voltammétrie cyclique sont de l'ordre de la dizaine de mA entraînant probablement une forte chute ohmique non prise en compte dans le calcul. Cet effet n'est pas présent dans le cas des techniques EIS et SECM.

A titre de comparaison, le Tableau 20 rassemble différentes valeurs issues de la littérature, de constante cinétique de réduction du Fe^{III} en milieu acide sur matériau noble (or ou platine). Selon les auteurs, les constantes cinétiques peuvent différer de plusieurs ordres de grandeur et sont globalement comprises dans l'intervalle $10^{-5} - 10^{-2}$ cm.s⁻¹. Cette forte variabilité du résultat légitime notre approche qui a consisté à mesurer la constante cinétique à l'aide de différentes techniques. Il apparaît au final que les constantes cinétiques mesurées dans ce travail sont de l'ordre de $10^{-3} - 10^{-2}$ cm.s⁻¹ ce qui est en bon accord avec l'intervalle mentionné ci-dessus.

La cinétique de réduction du Fe^{III} est ainsi quantifiée avec fiabilité sur matériau noble (or), exempt de couche d'oxyde. L'objectif est maintenant d'étudier en quoi la présence d'une couche d'oxyde va modifier cette cinétique. Ceci sera fait successivement sur zirconium passivé (§ 2) et sur acier inoxydable passivé (§ 3).

Tableau 18 : Valeurs des constantes cinétiques de réduction du Fe^{III} sur or obtenues pour chaque technique expérimentale

technique électrochimique	k^o (cm.s ⁻¹)
Voltammétrie	$9,3.10^{-3} \pm 0,5.10^{-3}$
SIE	$1,4. 10^{-3} \pm 0,2.10^{-3}$
SECM	$1,0. 10^{-3} \pm 0,1.10^{-3}$

Tableau 19 : Valeurs des constantes cinétiques (issues de la littérature) pour la réduction du Fe^{III} sur matériau inerte (Au/Pt)

valeurs littérature	WE	α	électrolyte	C (mol/L)	k^0 (cm/s)
Morrison Striebel Ross [122]	Pt/RDE	0,5	0,5M H ₂ SO ₄	0,05	1,23.10 ⁻³
Angell Dickinson[123]	Pt	0,5	0,5M H ₂ SO ₄	0,01	7.10 ⁻³
Angell Dickinson[123]	Au	0,5	0,5M H ₂ SO ₄	0,01	1,0.10 ⁻²
Agarwal[124]	Pt	0,58	0,5M H ₂ SO ₄	/	3,30.10 ⁻³
Jordan & Javick[125]	Pt	/	HClO ₄ 0,1M	/	1,1.10 ⁻²
Curtiss <i>et al.</i> [126]	Au	0,59	HClO ₄ 0,5M	/	2,2.10 ⁻⁵
Smith, Su [127]	Au	/	Milieu sulfate	0,1M	7,5.10 ⁻⁴
Hromadova[128]	Au (single crystal)	0,58-0,96	HClO ₄ 0,1M	2,6.10 ⁻³	7,0.10 ⁻⁶ - 1,8.10 ⁻³
Weber <i>et al.</i> [129]	Au	/	0,5M H ₂ SO ₄	2,7.10 ⁻³	1.10 ⁻²

2. ÉTUDE CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION DE TRANSFERT DE CHARGE SUR FILM PASSIF « SIMPLE » : ZIRCONIUM PASSIVE

L'objectif de cette partie est d'étudier la cinétique de réduction du Fe^{III} sur zirconium préalablement passivé (la procédure est décrite dans le Chapitre 3). On rappelle que des couches passives de différentes épaisseurs ont pu être obtenues. L'étude cinétique a été effectuée sur chacun des échantillons par voltammétrie cyclique, spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE) et microscopie électrochimique à balayage (SECM) avec ce même objectif de pouvoir fournir des résultats avec une relative confiance.

2.1 Voltammétrie

Afin d'étudier spécifiquement la réduction du Fe^{III} , nous avons choisi de limiter le domaine d'étude au-dessus de $-1,1 \text{ V/ESM}$ pour que la réduction du proton n'interfère pas dans les résultats obtenus (Figure 60). De plus, nous limitons ainsi la possible formation d'hydrures métalliques [66].

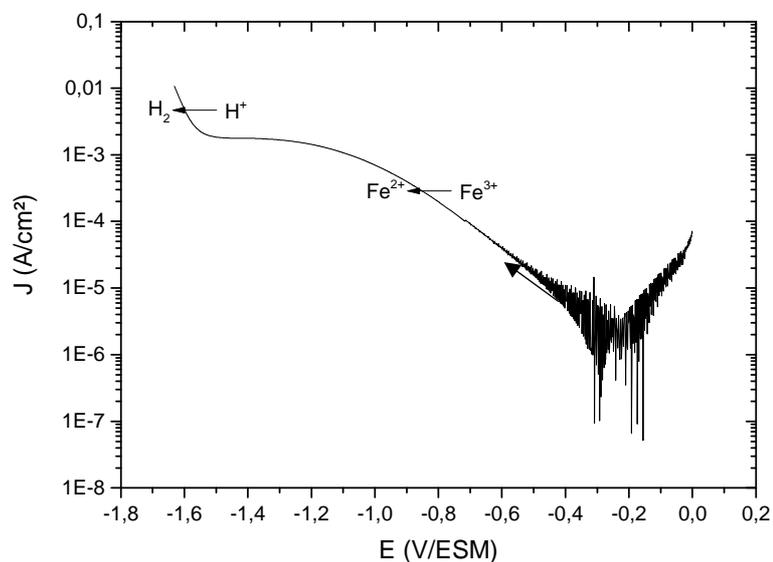


Figure 60 : Voltammogramme obtenu sur électrode de zirconium en présence du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) en présence d'un bullage d'argon continu, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, T ambiante

Dans le domaine de potentiel étudié, il apparaît que le transport de masse est rapide devant la vitesse du transfert électronique. Cela se traduit par une absence d'influence de la rotation sur le courant mesuré comme le montre la Figure 61. La vitesse globale de la réaction correspond à la vitesse de transfert d'électron.

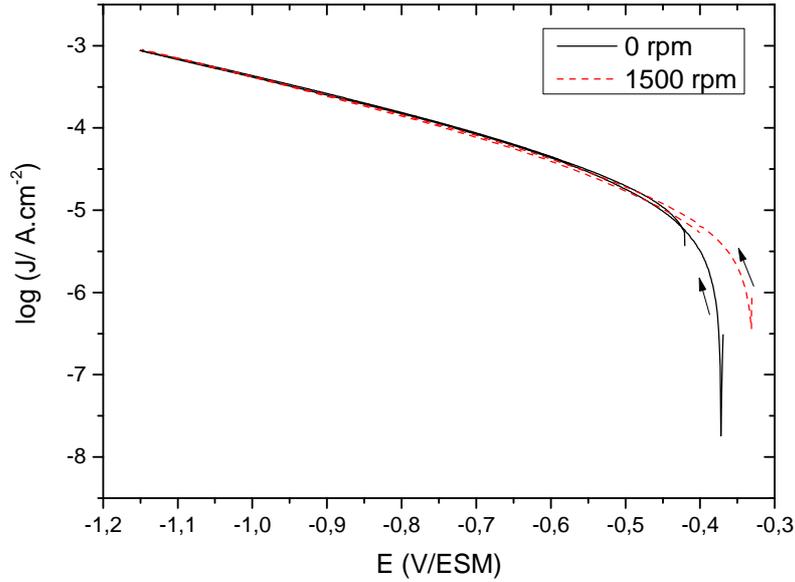


Figure 61 : Influence de la rotation sur la courbe de polarisation d'une électrode tournante de zirconium (film passif de 3,7 nm) dans $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 0,1 mol.L⁻¹ H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, $\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$

La constante cinétique est ainsi calculée *via* l'approximation de Tafel (Equation 53), par ajustement de la partie linéaire. L'ordonnée à l'origine permet d'obtenir la constante cinétique k^0 . Le coefficient de transfert de charge est obtenu à partir de la pente.

$$\log I = \log(FSk_c^0 C^*) - \frac{\alpha_c F}{2,3RT} (E - E^0) \quad \text{Equation 53}$$

Avec C^* la concentration au sein de la solution.

Les analyses des résultats de voltammétrie cyclique nous permettent d'obtenir une valeur de constante cinétique k^0 variant de $10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}$ à $10^{-9} \text{ cm.s}^{-1}$ selon l'épaisseur de la couche. Le Tableau 20 rassemble l'évolution de ces constantes cinétiques en fonction de l'épaisseur du film passif. Ces résultats seront discutés dans 2.4.

Tableau 20 : Evolution de la constante cinétique déterminée par voltammétrie en fonction de l'épaisseur des films passifs

δ (nm)	k^0 (cm.s ⁻¹)	α
3,7	$1,0.10^{-7} \pm 0,4.10^{-7}$	0,14
5,3	$2,4.10^{-9} \pm 0,8.10^{-9}$	0,16
6,3	$2,5.10^{-9} \pm 1.10^{-9}$	0,20
6,7	$1,1.10^{-9} \pm 0,2.10^{-9}$	0,20
7,7	$9,3.10^{-10} \pm 4.10^{-10}$	0,18
8,1	$6,7.10^{-10} \pm 0,5.10^{-10}$	0,20

2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour chaque film passif formé sur zirconium, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été successivement réalisées à différents potentiels compris entre le potentiel libre et $-0,65$ V/ESM.

2.2.1 Description des diagrammes d'impédance

Les Figure 62 et Figure 63 illustrent l'évolution des diagrammes d'impédance en milieu $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ pour différentes polarisations cathodiques de l'électrode de zirconium passivée (épaisseur film passif : 6,5 nm). On constate la présence de deux boucles capacitives (Figure 62). La boucle haute fréquence n'évolue pas avec le potentiel, nous avons donc fait dans un premier temps l'hypothèse qu'elle est caractéristique de la couche d'oxyde [82]. En effet, il est attendu que celle-ci ne doit pas évoluer dans ces conditions d'étude, les potentiels de croissance de couche (Chapitre 3) ayant été volontairement choisis très supérieurs aux potentiels choisis pour l'étude de la réduction. Les propriétés de la couche d'oxyde peuvent donc être obtenues à partir de l'analyse des diagrammes d'impédance dans le domaine des hautes fréquences.

La seconde boucle capacitive en basse fréquence évolue quant à elle avec le potentiel (Figure 63). Nous avons donc supposé qu'elle représente l'échange électronique impliquant le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$.

Dans ce qui suit, nous proposons :

- une extrapolation à fréquence infinie de ces spectres de manière à estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde (§ 2.2.2)
- une analyse de ces spectres d'impédance à l'aide de circuits équivalents (§ 2.2.3 et 2.2.4).

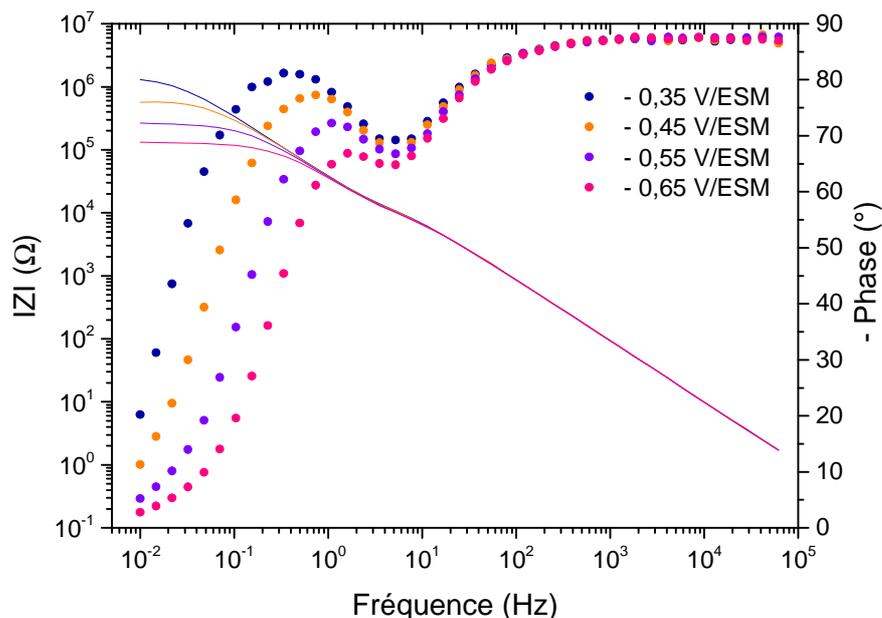


Figure 62 : Représentation de Bode (corrigée de la résistance d'électrolyte) des spectres d'impédance obtenus sur le film passif de 6,5 nm avec le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) pour différents potentiels, T ambiante

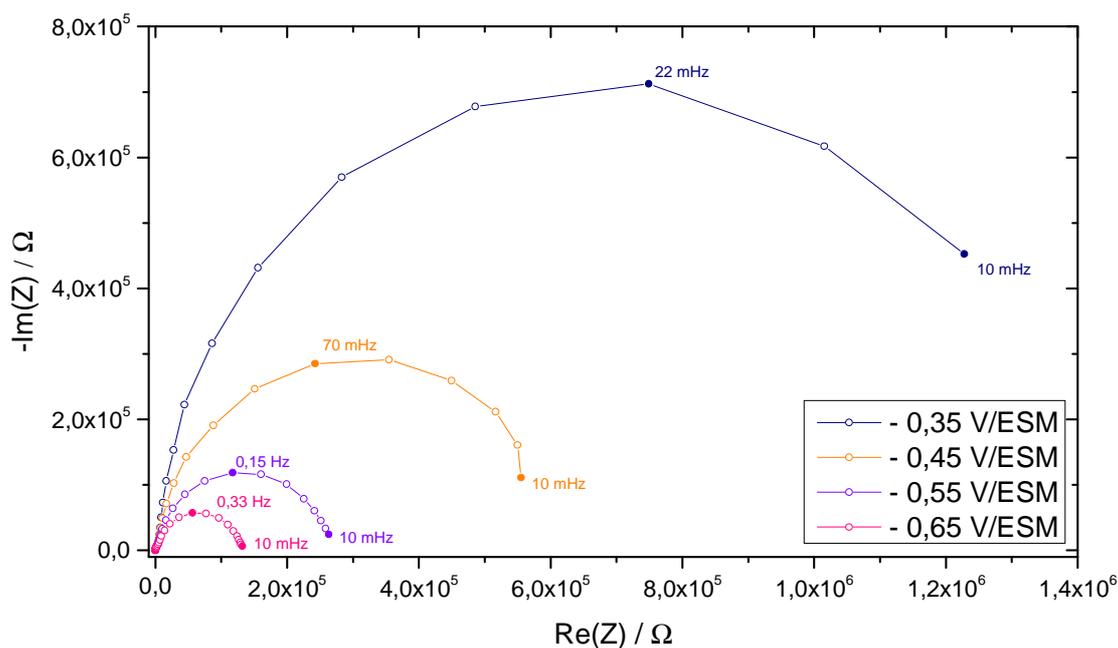


Figure 63 : Représentation de Nyquist des spectres d'impédance obtenus sur le film passif de 6,5 nm avec le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) pour différents potentiels, T ambiante

2.2.2 Détermination de l'épaisseur des couches d'oxyde

Une première étape a été d'estimer la valeur de l'épaisseur de la couche d'oxyde et de la comparer à celle estimée lors de la croissance de couche. Nous avons donc procédé comme décrit dans le Chapitre 3, l'évaluation de la capacité infinie C_∞ pour chaque spectre de chaque

film passif étudié. Un récapitulatif des épaisseurs de films obtenues pour les différents échantillons est présenté dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Epaisseurs de films obtenues par SIE pour chaque échantillon

Potentiel de croissance de couche (V/ESM)	Temps de polarisation (s)	δ déterminée dans l'acide nitrique lors de la croissance (nm)	δ déterminée en présence du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ (nm)
0,50	940	6,3	6,4
	couche d'oxyde native		3,4
0,50	7200	6,7	6,4
0,85	7200	8,1	7,7

Les valeurs d'épaisseur obtenues pendant les essais de réduction du Fe^{III} sont en bon accord avec celles déterminées lors de la croissance de couche. Ceci permet d'augmenter encore de degré de confiance de la mesure des épaisseurs de couche, mais également de montrer que l'épaisseur de la couche d'oxyde n'a pas évolué pendant les mesures de réduction du Fe^{III} .

2.2.3 Proposition de circuits équivalents

Ce paragraphe a pour objectif de proposer les circuits équivalents les plus probables pour exploiter les résultats expérimentaux. Pour cela, nous avons tenté d'analyser finement les résultats expérimentaux afin d'identifier les différents composants pour le circuit équivalent. Les représentations de Nyquist (Figure 63) et Bode (Figure 62) ne nous paraissant pas suffisantes pour mettre en évidence les processus en parallèle, nous avons choisi une analyse basée sur la représentation des mesures d'impédance en termes de capacité complexe (Figure 64). Nous avons ainsi reporté sur la Figure 64, le logarithme des parties réelle et imaginaire de la capacité complexe (cf Chapitre 3) en fonction du logarithme de la fréquence.

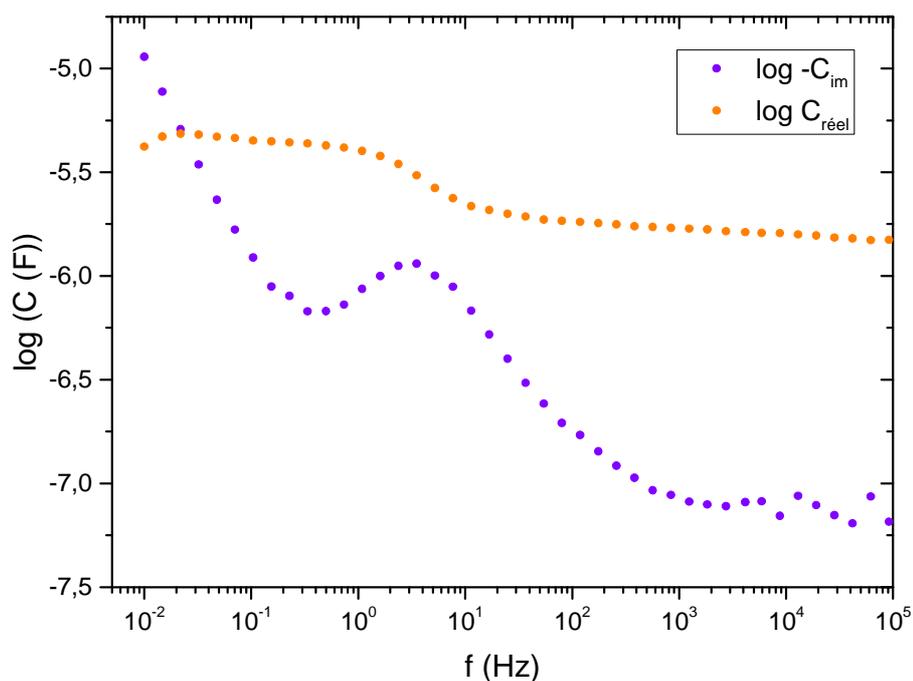


Figure 64 : représentation en capacité complexe (corrigée de la résistance d'électrolyte) du spectre d'impédance obtenu sur le film passif de 6,5 nm avec le couple Fe^{III}/Fe^{II} , $E = -0,35$ V/ESM.

Dans cette représentation, une résistance est caractérisée par une droite de pente -1 pour la partie imaginaire de la capacité complexe, alors qu'une capacité est représentée par une valeur constante de la partie réelle de la capacité complexe (Tableau 22, Figure 64, et Figure 65).

Tableau 22 : Expression en capacité complexe des éléments électriques

élément électrique	expression de l'impédance	expression en capacité complexe
R	R	$\frac{1}{j\omega R}$
C	$\frac{1}{j\omega C}$	C
CPE	$\frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$	$Q(j\omega)^{\alpha-1}$

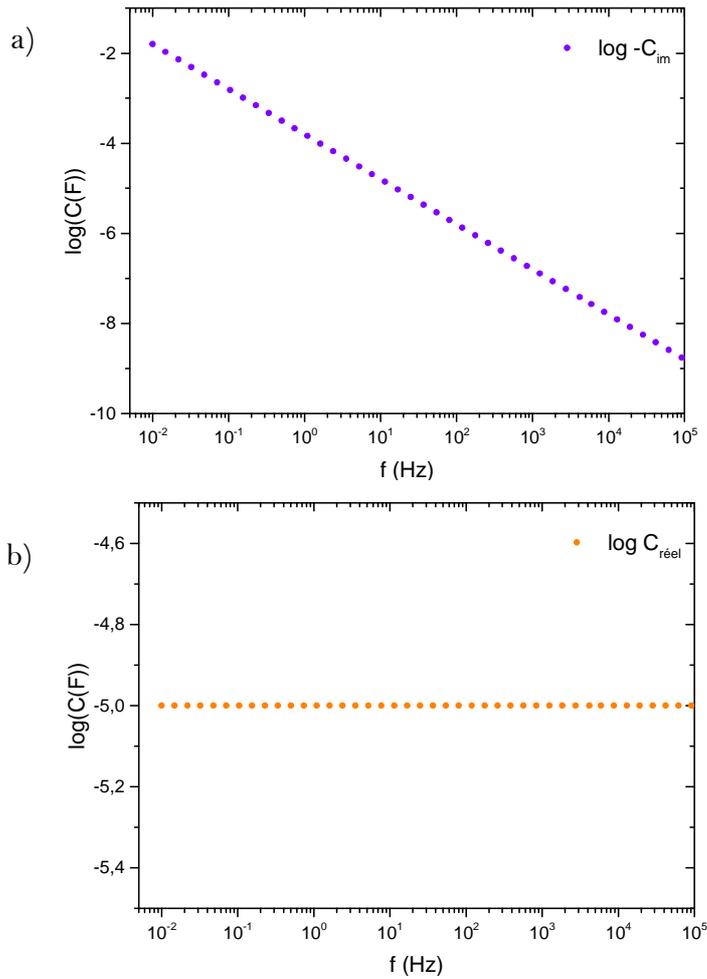


Figure 65 : représentation en capacité complexe d'une résistance (a) et d'une capacité (b).

Les parties réelle et imaginaire de la capacité complexe d'un CPE sont caractérisées par deux droites parallèles (Figure 66).

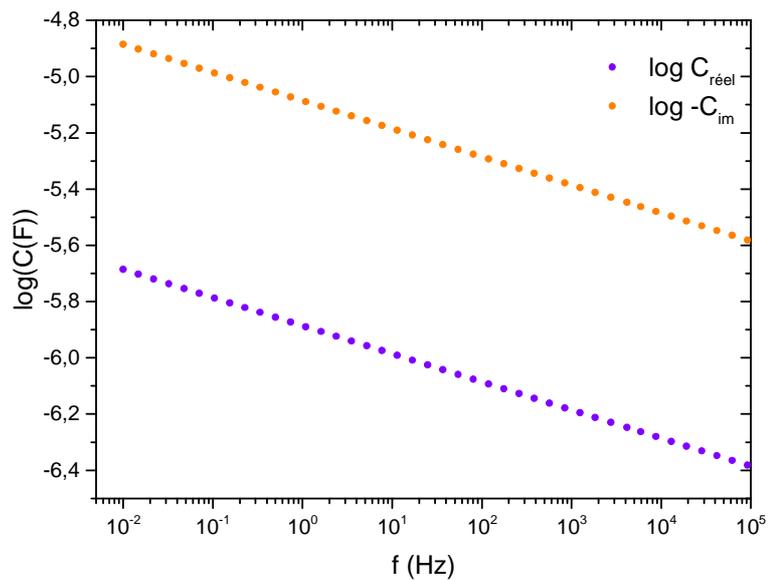


Figure 66 : représentation d'un CPE en capacité complexe, $Q = 1.10^{-5}$ $\alpha = 0,9$

Sur la base de ces considérations, l'analyse des spectres d'impédances comme celui de la Figure 64 peut être réalisée. Dans le domaine des hautes fréquences, les parties réelle et imaginaire de la capacité complexe sont des droites parallèles : on déduit donc un comportement CPE. On remarque également la présence de deux parties linéaires en deux endroits différents sur la partie imaginaire de la capacité complexe : deux résistances apparaissent donc nécessaires pour simuler cette impédance. En basses fréquences, une valeur constante de la partie réelle de la capacité complexe est observée, que l'on associe à une capacité pure.

Cette analyse a permis de sélectionner deux circuits électriques équivalents (Figure 67) parmi ceux proposés dans la littérature [82, 130].

Le circuit (a) de la Figure 67 a notamment été proposé par Marcelin *et al.* [82] dans le cadre d'une étude d'un acier inoxydable dans une solution de NaCl + Na₂SO₄ aérée mais également par Boissy *et al.* [130] pour l'étude d'un acier inoxydable 316L dans une solution acide à différents pH. Dans cette publication, le système considéré est similaire : une couche d'oxyde à l'interface de laquelle un transfert de charge est opéré. On note cependant que la capacité interfaciale est remplacée par un CPE associé à la double couche. Notons également que ce circuit est aussi utilisé dans la littérature pour décrire le cas de couches poreuses [131-133].

Le circuit (b) a également été proposé dans la littérature, pour décrire des couches d'oxyde ou hydroxyde [130, 131, 134].

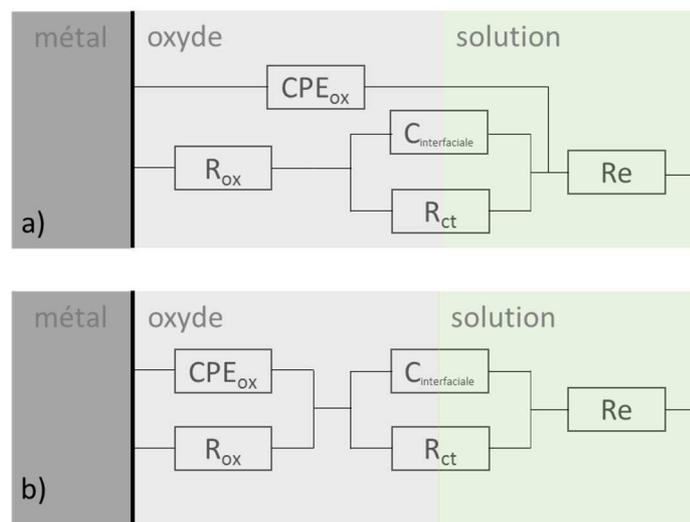


Figure 67 : Circuits électriques équivalents utilisés pour ajuster les résultats expérimentaux

La combinaison CPE_{ox}/R_{ox} caractérise les propriétés de la couche d'oxyde. En effet, comme il a été montré dans le Chapitre 3, la couche d'oxyde présente un caractère capacitif non idéal (CPE). La résistance R_{ox} ajoutée en parallèle traduit le caractère résistif de la couche d'oxyde. La combinaison $C_{interfaciale}/R_{ct}$ correspond quant à elle aux phénomènes à l'interface oxyde / solution. R_{ct} caractérise le transfert de charge. En ce qui concerne la capacité interfaciale, deux significations physiques peuvent être proposées. Selon que la chute de potentiel à l'interface est plutôt située côté oxyde ou solution, cette capacité d'interface peut

soit correspondre à une capacité de charge d'espace ou à une capacité de double couche, respectivement (Chapitre 1). Pour distinguer ces deux types de capacité l'une de l'autre, deux critères peuvent être regardés. D'une part, les ordres de grandeurs des valeurs de capacité obtenus peuvent orienter le choix (on connaît en particulier les ordres de grandeurs caractéristiques d'une capacité de double couche). D'autre part, il peut être vérifié si l'évolution de la capacité mesurée en fonction du potentiel suit la loi de Mott-Schottky (ce qui doit être le cas pour une capacité de charge d'espace).

Il est montré que les deux circuits équivalents (a) (cf. Annexe 2) et (b) proposés permettent tous les deux d'ajuster correctement les résultats expérimentaux. Sur la base de la description communément admise des interfaces, nous avons choisi le circuit (b). En effet dans ce circuit, les « capacités » liées à l'oxyde (CPE_{ox}) et à l'interface oxyde/solution ($C_{interfaciale}$) sont en série. Or, comme cela a été discuté dans la littérature, il apparaît « physiquement » plus réaliste que les capacités correspondant aux capacités de double couche, de charge d'espace ou d'oxyde soient des éléments en série.

2.2.4 Ajustement du circuit équivalent sur les résultats expérimentaux

Le circuit équivalent a été utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux pour toutes les couches d'oxyde et tous les potentiels étudiés. Des exemples d'ajustement des spectres sont présentés sur la Figure 68 et Figure 69 dans le cas de l'épaisseur de couche de 6,5 nm. Les valeurs de paramètres ajustés sont rassemblées dans le Tableau 23.

L'ajustement du circuit équivalent sur les résultats expérimentaux est très satisfaisant, comme l'attestent les valeurs de χ obtenues (Tableau 23). Les valeurs des paramètres obtenues et notamment leur évolution en fonction du potentiel sont discutées dans les paragraphes suivants.

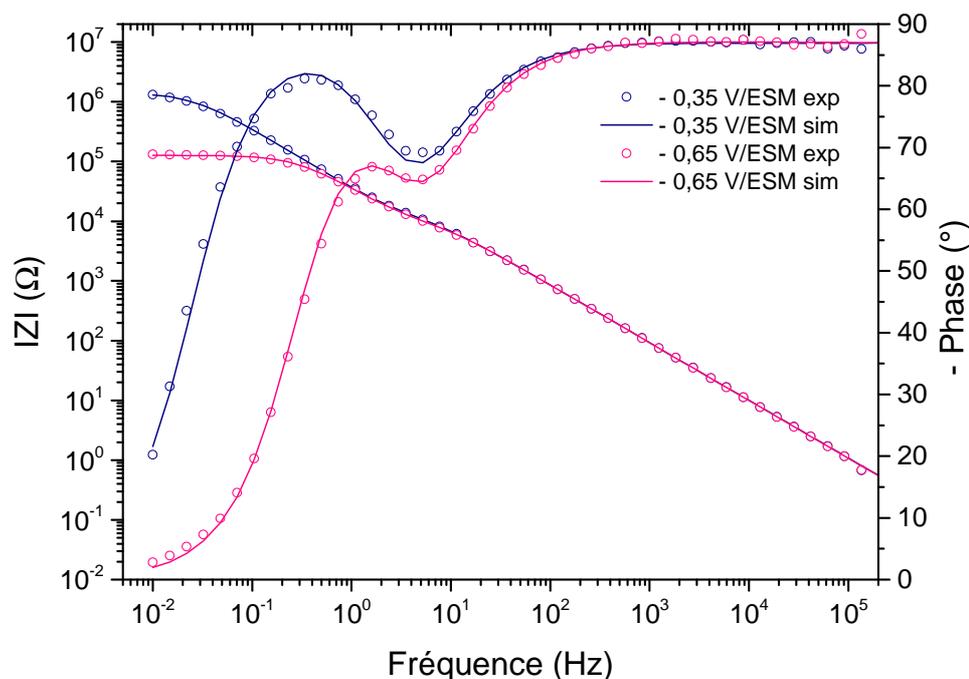


Figure 68 : représentation de Bode des diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes d'impédance ajustés avec le circuit b (-), obtenus sur le film passif de 6,5 nm avec le couple Fe^{III}/Fe^{II} (0,1 mol.L⁻¹) dans H_2SO_4 (0,5 mol.L⁻¹) T ambiante

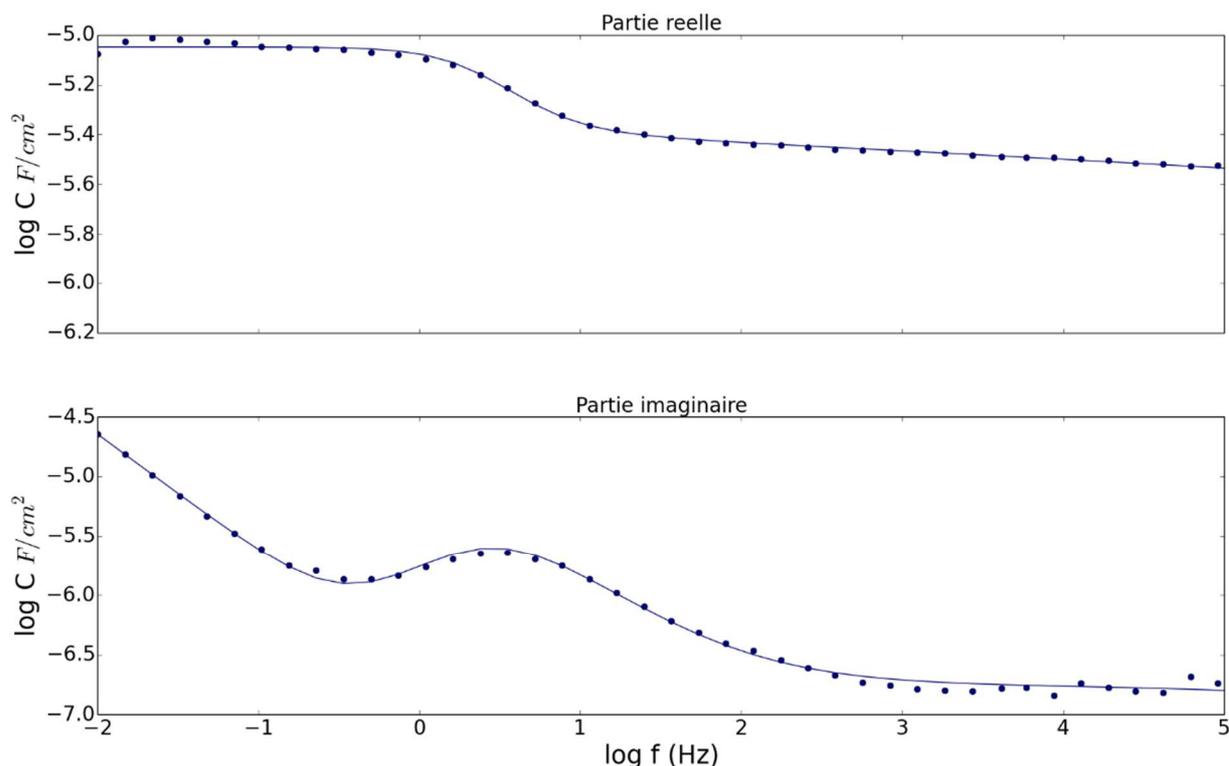


Figure 69 : représentation en capacité complexe des diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes d'impédance ajustés circuit b (-), obtenu sur le film passif de 6,5 nm avec le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) T ambiante, $-0,35 \text{ V/ESM}$.

Tableau 23 : paramètres ajustés avec le circuit (b) dans le cas de l'échantillon de zirconium au film passif de 6,5 nm

E (V/ESM)	χ	Re (Ω)	Q_{ox} ($\text{F.s}^{(\alpha-1)}$)	α_{ox}	R_{ox} (Ω)	R_{ct} (Ω)	$C_{\text{interfaciale}}$ (F)
-0,35	1,76	3,11	$4,39.10^{-6}$	0,94	$6,97.10^3$	$1,40.10^6$	$4,51.10^{-6}$
-0,45	1,67	3,12	$4,25.10^{-6}$	0,95	$6,65.10^3$	$5,82.10^5$	$4,51.10^{-6}$
-0,55	1,52	3,10	$4,27.10^{-6}$	0,95	$6,18.10^3$	$2,48.10^5$	$4,58.10^{-6}$
-0,65	1,34	3,12	$4,14.10^{-6}$	0,95	$6,01.10^3$	$1,21.10^5$	$4,67.10^{-6}$

2.2.4.1 Exploitation de la résistance R_{ox}

En supposant que la résistance introduite corresponde uniquement au comportement résistif de la couche d'oxyde, nous avons calculé à partir des valeurs de R_{ox} obtenues *via* l'ajustement, une résistivité correspondant à l'interface oxyde/solution.

$$\rho = \frac{R_{\text{ox}}S}{\delta} \quad \text{Equation 54}$$

Les valeurs moyennes pour chaque échantillon sont reportées Figure 70.

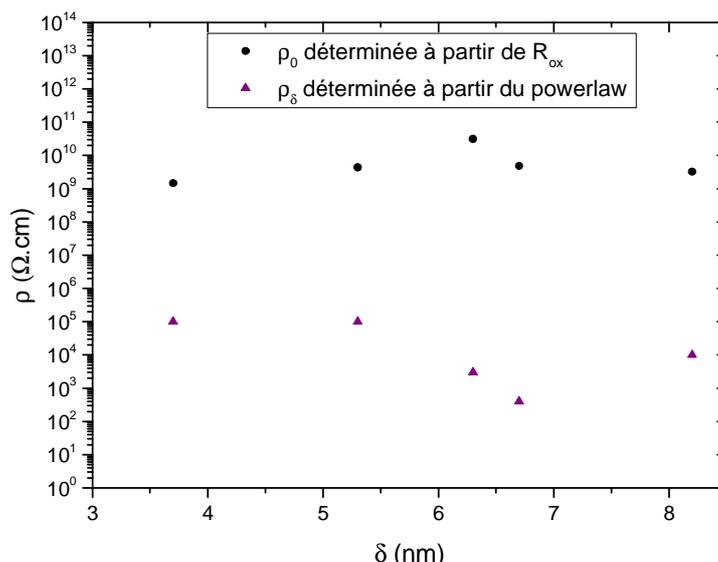


Figure 70 : résistivités aux interfaces oxyde/solution et métal/oxyde en fonction de l'épaisseur des films (obtenues à partir des paramètres de l'ajustement numérique avec le circuit b).

La résistivité ρ_0 ne dépend pas de l'épaisseur des films d'oxyde et sa valeur (10^9 - 10^{10} $\Omega.cm$) correspond à la valeur d'une résistivité proche de celle d'un matériau isolant.

A partir des paramètres CPE et de la valeur de l'épaisseur de couche déterminée sur un diagramme de Cole & Cole, la résistivité ρ_δ a été déterminée en utilisant l'expression du powerlaw [105] :

$$Q = \frac{(\epsilon\epsilon_0)^\alpha}{q\delta\rho_\delta^{1-\alpha}} \quad \text{Equation 55}$$

On obtient des résistivités comprises entre 10^3 et 10^6 sans corrélation *a priori* avec l'épaisseur du film. Ces valeurs sont comprises dans l'intervalle des valeurs de résistivités caractéristiques d'un semi-conducteur (1.10^{-3} $\Omega.cm$ – 10^6 $\Omega.cm$).

Une exploitation plus rigoureuse avec le powerlaw est proposée pour décrire la première boucle capacitive. Bien que le circuit équivalent proposé précédemment décrive correctement les diagrammes expérimentaux obtenus, une erreur est commise sur l'utilisation de l'expression simplifiée du CPE. En effet, bien que le domaine de fréquence expérimental soit sous la fréquence de coupure f_δ , il semble qu'il s'étende sous la deuxième fréquence de coupure f_c . Il est donc intéressant de comparer les résultats obtenus avec le circuit équivalent (b) et avec le circuit (c) proposé Figure 71. Dans ce circuit on remplace le système CPE// R_{ox} par l'expression intégrale du powerlaw permettant une exploitation des résultats plus rigoureuse.

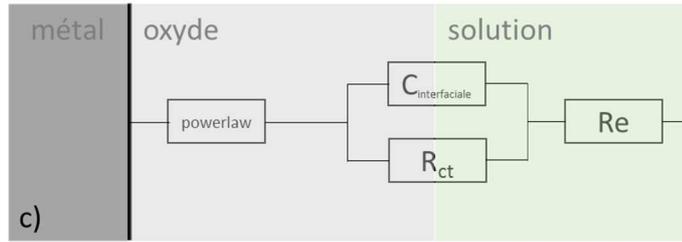


Figure 71 : circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux

Cet ajustement nécessite l'utilisation de la valeur de l'épaisseur déterminée dans le Chapitre 3 par la représentation de Cole & Cole. Les résultats obtenus dans le cas de l'échantillon d'épaisseur 6,5 nm sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : paramètres ajustés du circuit c dans le cas de l'échantillon ZrM105

E (V/ESM)	Re (Ω)	ρ_o ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_δ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	γ	R _{ct} (Ω)	C _{interfaciale} (F/cm^2)
-0,35	3,09	$1,25 \cdot 10^{10}$	$1,55 \cdot 10^3$	17,4	$1,40 \cdot 10^6$	$8,90 \cdot 10^{-6}$
-0,45	3,10	$1,17 \cdot 10^{10}$	$8,1 \cdot 10^2$	18,6	$5,82 \cdot 10^5$	$8,90 \cdot 10^{-6}$
-0,55	3,09	$1,08 \cdot 10^{10}$	$7,4 \cdot 10^2$	18,6	$2,48 \cdot 10^5$	$9,10 \cdot 10^{-6}$
-0,65	3,11	$1,02 \cdot 10^{10}$	$7,5 \cdot 10^2$	19,0	$1,21 \cdot 10^5$	$9,24 \cdot 10^{-6}$

Les valeurs de résistivités obtenues avec ce circuit équivalent correspondent aux valeurs calculées à partir de la résistance R_{ox} du circuit (b), cela justifie notre exploitation précédente.

2.2.4.2 Exploitation de la capacité d'interface

Les valeurs de capacité d'interface obtenues en parallèle de la résistance de transfert de charge varient légèrement en fonction du potentiel, et de façon assez importante avec l'épaisseur de la couche d'oxyde. Elles sont comprises entre 8 et 27 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans le cas des oxydes formés anodiquement et de 60 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans le cas de l'échantillon recouvert d'un film d'oxyde natif. Ces résultats suggèrent un comportement différent selon l'épaisseur de la couche.

L'hypothèse de départ est que la capacité totale du système est une contribution de trois capacités : l'oxyde, la double couche, ainsi que la charge d'espace. Toutes trois étant en série, on peut exprimer la capacité totale selon :

$$\frac{1}{C_{totale}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{dl}} + \frac{1}{C_{sc}} \quad \text{Equation 56}$$

Pour un semi-conducteur massif (avec peu de porteurs de charge) la capacité de double couche étant très supérieure à la capacité de charge d'espace, son inverse est négligeable. Dans le cas des films passifs (nombre de porteurs de charge élevé), les deux capacités sont du même

ordre de grandeur [54]. La première boucle capacitive ayant été attribuée à la capacité d'oxyde, celle-ci n'a plus été considérée.

Afin de vérifier si la capacité d'interface pouvait être associée à une capacité de charge d'espace, nous avons tenté de vérifier que la variation de la capacité d'interface en fonction du potentiel suit bien la relation de Mott-Schottky. Pour cela, l'inverse de la capacité d'interface au carré a été reporté en fonction du potentiel (Figure 72). Pour les trois potentiels les plus cathodiques étudiés, des droites sont obtenues avec des coefficients de corrélation de 0,99. En utilisant les valeurs des pentes (Figure 72), d'après l'équation de Mott-Schottky (paragraphe 2.2.3), un nombre de porteurs de charge est calculé pour chaque film d'oxyde (Figure 73). Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs données dans la littérature ($N_0 \leq 3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour un film de 23 nm [66], $4,8.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour un film de 36,6 nm [74]).

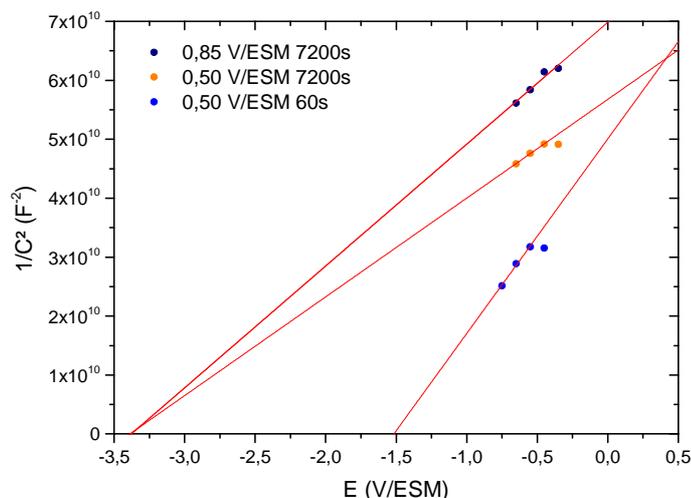


Figure 72 : Extrapolation des droites de Mott-Schottky pour chaque film d'oxyde

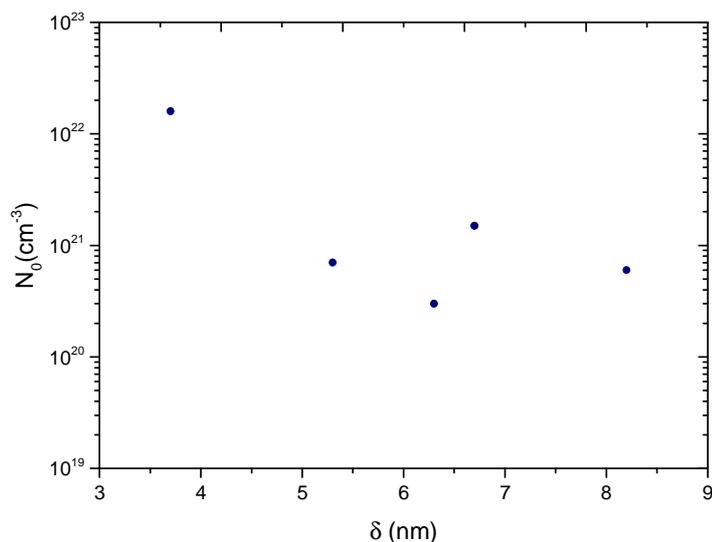


Figure 73 : Nombre de porteurs de charge en fonction de l'épaisseur des films.

Cependant, selon la relation de Mott-Schottky, l'extrapolation de ces droites (Figure 72) doit permettre de déterminer le potentiel de bandes plates. On observe une grande dispersion des résultats : les valeurs vont de -3,3 à -1,5 V/ESM. Néanmoins, la loi de Mott-

Schottky n'est strictement vérifiée (c'est-à-dire une droite passant par le potentiel de bande plate), que dans le cas de monocristaux avec un seul niveau de donneurs conduisant à un transfert d'électrons direct de la bande de conduction vers la solution. Dans la plupart des expériences, l'existence de plusieurs niveaux de donneurs et d'états de surface conduisent à des transferts d'électrons indirects par effet tunnel à travers la couche d'oxyde [135]. Schultze *et al.* [66] ont montré par des mesures de photoélectrochimie, la présence du gap direct de 5 eV ainsi que la présence d'un gap indirect de 2,8 eV. Ils obtiennent également des potentiels de bandes plates compris entre -1,4 V/ESM et -2,1 V/ESM, la valeur communément admise étant -1,8 V/ESM [74].

Goossens *et al.* [74] ont montré que le potentiel de bandes plates était fortement décalé vers les potentiels cathodiques (-197,6 V/ECS dans leur cas). L'explication apportée dans ce cas est la présence de la capacité de couche d'oxyde en série avec la capacité de charge d'espace, leur expérience étant effectuée dans le domaine anodique, ils effectuent donc une correction de l'équation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C_{interfaciale}^2} = \frac{1}{C_{ox}^2} + \frac{1}{C_{sc}^2} \quad \text{Equation 57}$$

Hakiki *et al.* [54] ont quant à eux considéré la présence de la capacité de double couche en série avec la capacité de charge d'espace :

$$\frac{1}{C_{interfaciale}^2} = \frac{1}{C_{dl}^2} + \frac{1}{C_{sc}^2} \quad \text{Equation 58}$$

La démonstration conduisant à négliger les termes croisés $\frac{2}{C_{sc}C_{ox}}$ et $\frac{2}{C_{sc}C_{dl}}$ est proposée dans l'article de De Gryse *et al.* [136].

Ainsi une valeur de potentiel de bandes plates peut être calculée selon la relation suivante :

$$E_{FB} = E_{intersec} - \frac{k_B T}{q_e} + \frac{\varepsilon \varepsilon_0 q_e N_0 S^2}{2C_{sc}^2} \quad \text{Equation 59}$$

Où $E_{intersec}$ est le potentiel relevé à l'intersection de la droite de Mott-Schottky avec l'axe des abscisses

On peut ainsi expliquer raisonnablement les valeurs de potentiels de bandes plates obtenues pour les échantillons ayant une épaisseur comprise entre 6 et 8 nm. En effet, en considérant une valeur de capacité de double couche du même ordre de grandeur que la capacité de charge d'espace, la correction du potentiel de bande plate donne des valeurs de $-1,85 \pm 0,2$ V/ESM. Les valeurs corrigées sont alors en adéquation avec la valeur communément admise de -1,8 V/ESM, et le potentiel de bandes plates (-1,5 V/ESM) obtenu dans le cas du film passif de 5,3 nm peut être considéré comme une valeur comprise dans l'incertitude de mesure.

La présence d'une couche de charge d'espace est basée sur la théorie des semi-conducteurs. Elle ne peut donc a priori qu'être contenue dans le film d'oxyde. Il est ainsi

physiquement irréaliste que l'épaisseur de la couche de charge d'espace soit supérieure à celle de l'oxyde. Nous avons donc cherché à déterminer l'épaisseur de la couche de charges d'espace afin de vérifier la cohérence des résultats. Celle-ci est calculée avec la formule :

$$L_{SC} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0}{q_e N_0} (E - E_{FB})} \quad \text{Equation 60}$$

Les épaisseurs de couche de charge d'espace calculées (pour les films d'épaisseur comprise entre 6 et 8 nm) sont de l'ordre de 1,7 nm. Ces valeurs sont ainsi plus faibles que l'épaisseur des films passifs, ce qui est bien physiquement réaliste.

En revanche, la valeur du potentiel de bandes plates obtenue dans le cas de la couche native est très faible (-0,7 V/ESM). Si on prend également en compte que les valeurs de capacité d'interface sont élevées (de l'ordre de 60 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$), il est raisonnable de penser que la capacité d'interface obtenue est une capacité de double couche.

2.2.4.3 Détermination de k_c^0 et α

On discute ici des valeurs de résistance de transfert de charge obtenues par ajustement.

Pour simplifier l'analyse, la surtension cathodique sera supposée suffisamment grande pour pouvoir négliger la contribution anodique. La résistance de transfert de charge est définie par :

$$\frac{1}{R_{ct}} = nFS \left(\frac{\alpha nF}{RT} k_c^0 C_{ox}(0) e^{\frac{-\alpha_c nF}{RT} (E - E^0)} \right) \quad \text{Equation 61}$$

En reportant le logarithme népérien de la résistance de transfert de charge en fonction du potentiel, une droite est obtenue (Figure 74) dont la pente permet de déterminer α_c et l'ordonnée à l'origine donne accès à la valeur de la constante cinétique k_c^0 .

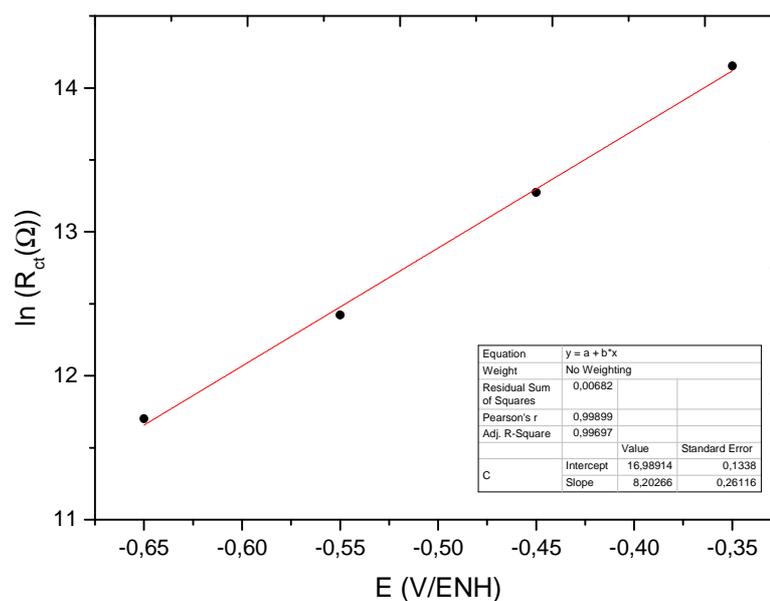


Figure 74 : Détermination de la constante cinétique k_c^0 . (Exemple du circuit b)

Les valeurs des constantes cinétiques ainsi déterminées sont discutées dans le paragraphe 2.4.

2.3 Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

De façon à déterminer les constantes cinétiques de réduction du Fe(III) par une autre technique, des courbes d'approche ont été effectuées sur zirconium (comme sur le substrat d'or,). La microélectrode est polarisée à 0,20 V/ESM, sur le plateau de diffusion. Le substrat est polarisé successivement par pas de 0,05 V à des potentiels de plus en plus cathodiques par rapport au potentiel libre à -0,750 V/ESM afin d'étudier la réduction du Fe^{III} sur celui-ci. Les courbes d'approche obtenues sur zirconium sont présentées sur la Figure 75.

Les courbes présentent un feedback négatif qui évolue très peu sur toute la plage de potentiel. Cela correspond à un comportement typique d'un substrat isolant. L'exploitation de ces courbes a été tentée en utilisant les expressions analytiques développées par C. Lefrou et R. Cornut [121] mais n'a pas abouti. En effet, le caractère isolant du matériau donne un poids plus important à la composante I_{ins} (Equation 49), composante indépendante de la constante cinétique.

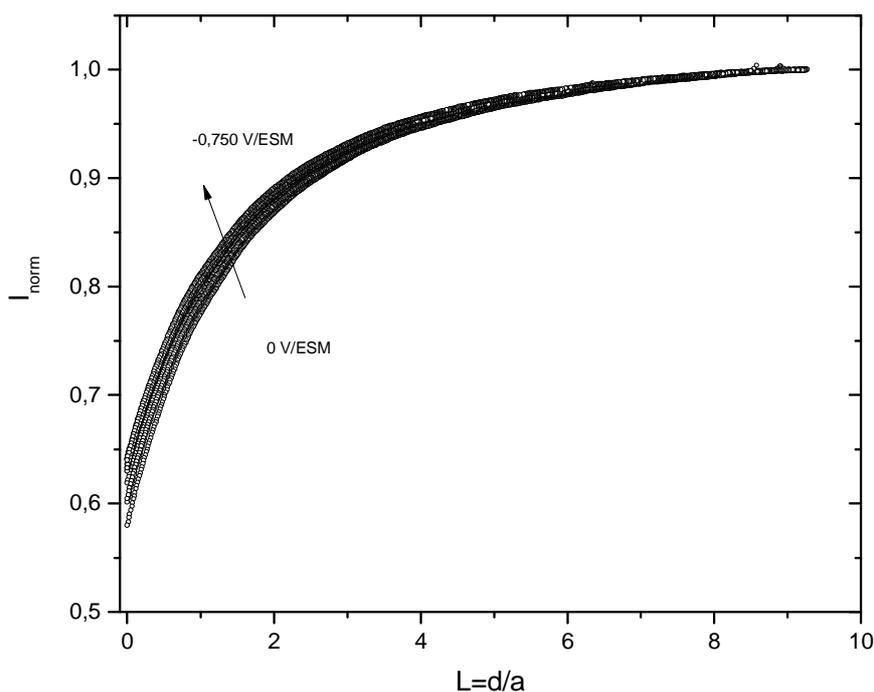


Figure 75 : Courbes d'approche expérimentales, obtenues sur zirconium passivé (8,2 nm). Système Fe^{III}/Fe^{II} ($[Fe^{II}] = 0,1$ M) $E_{tip} = 0,2$ V/ESM, $E_{sub} = 0$ à -0,75 V/ESM (pas de 0,05 V)

Il nous a paru important de pouvoir montrer cela par la simulation et de pouvoir estimer une valeur seuil de la constante cinétique au-delà de laquelle elle sera quantifiable par cette technique.

Pour cela, nous avons réalisé des simulations de courbes d'approche (selon la même méthode présentée au-dessus) représentatives des systèmes étudiés, en faisant varier la valeur

de la constante cinétique. De manière enveloppe, nous avons choisi de faire la simulation au potentiel le plus cathodique de nos essais (-0,75 V/ESM). Les résultats des simulations sont donnés sur la Figure 76. Une valeur seuil de la constante cinétique comprise entre 10^{-5} et 10^{-4} cm.s⁻¹ semble nécessaire pour qu'un feedback positif soit observé. Pour des valeurs en deçà de 10^{-6} cm.s⁻¹, il sera difficile de voir expérimentalement une évolution exploitable des courbes d'approche en fonction du potentiel (étant donné que la simulation est réalisée volontairement pour le potentiel le plus cathodique). On peut donc s'attendre à ce que dans le cas du zirconium passivé, la constante de temps soit au plus de cet ordre-là.

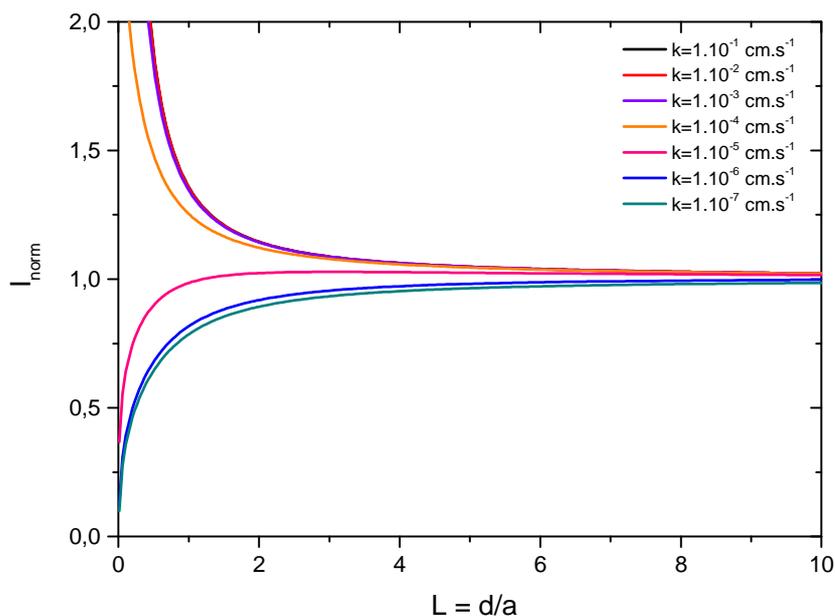


Figure 76 : Courbes d'approche simulées pour $E_{sub} = -0,75V/ESM$ pour différentes valeurs de constante cinétique

2.4 Comparaison des constantes cinétiques

Les valeurs des constantes cinétiques de réduction du Fe(III) déterminées selon les différentes méthodes sont données sur la Figure 77 en fonction de l'épaisseur de la couche de ZrO₂ sur laquelle la réaction a lieu. De façon satisfaisante, les résultats donnés par les deux techniques sont similaires. De plus, les ordres grandeurs sont cohérents avec ceux obtenus par d'autres auteurs dans des conditions similaires (Tableau 25).

En comparant avec les résultats obtenus sur or (§ 1.2.6), il apparaît que les valeurs de constante cinétique sont diminuées d'environ 6 ordres de grandeur sur zirconium oxydé. Cette différence s'explique par la présence de la couche d'oxyde de zirconium dont les propriétés semi-conductrices sont de celles d'un matériau isolant (band gap important de l'ordre 5 eV [66, 91]).

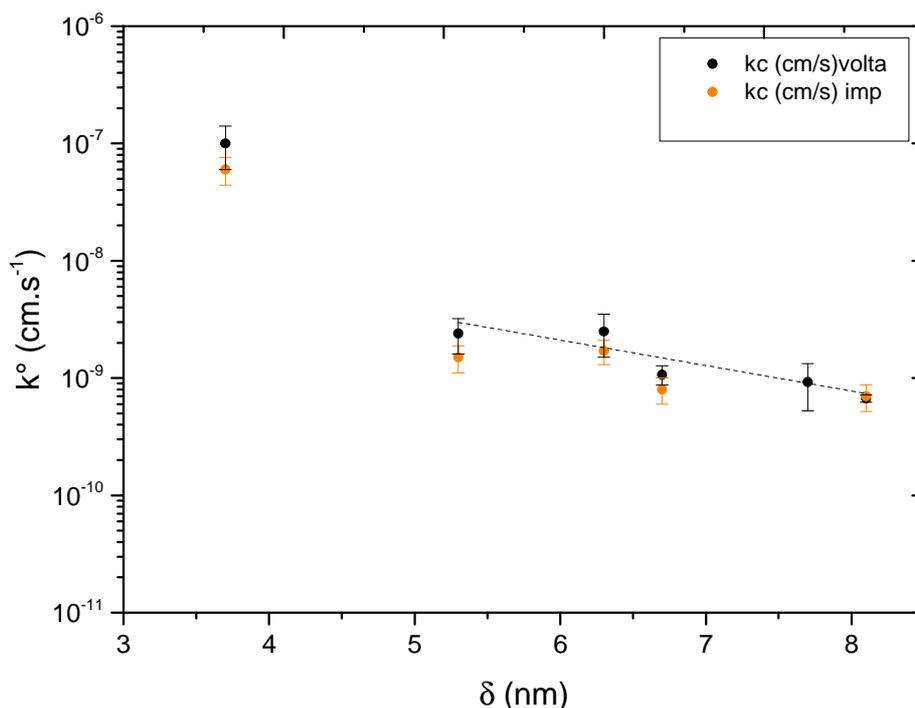


Figure 77 : Comparaison des constantes cinétiques obtenues par impédance et par voltammétrie cyclique.

Tableau 25 : valeurs de courants d'échange et constantes cinétique pour différentes épaisseurs de films passifs formés sur zirconium, relevées dans la littérature [66]. Couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 0,1 mol.L⁻¹ dans H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹

δ (nm)	α_c	i_0 (A.cm ⁻²)	k_c^0 (cm.s ⁻¹)
5	0,11	$0,16 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$
8	0,12	$0,13 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$
10	0,18	$0,2 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-11}$

Sur la Figure 77, il apparait que la constante cinétique suit globalement une décroissance exponentielle en fonction de l'épaisseur du film. Ces résultats rejoignent qualitativement ceux de Schultze *et al.* [2] qui ont montré une réactivité moindre des films d'oxyde de zirconium lorsqu'ils étaient plus épais. Mais ils n'ont pas plus discuté cette évolution.

Des travaux de Moffat *et al.* [137] portant sur un matériau (l'oxyde de chrome), ont quant à eux établi une évolution de la constante cinétique similaire à celle que nous observons en fonction de l'épaisseur. Ils proposent la relation suivante pour ajuster leurs résultats expérimentaux :

$$k^{\circ} = A \exp(-\beta \delta) \quad \text{Equation 62}$$

Où A et β sont des constantes. Dans le cas d'un transfert élastique par effet tunnel à travers une barrière homogène, la constante β définit le caractère bloquant du film passif [137-139]. Néanmoins, les couches passives étudiées ont des épaisseurs inférieures à 3 nm. Et

d'après l'analyse bibliographique du Chapitre 1, il semble que pour des films d'épaisseur supérieure à 4-5 nm, la théorie des bandes soit plus cohérente. En revanche, si on considère la constante cinétique et la grande valeur de capacité interfaciale de l'échantillon avec le film passif natif (3,4 nm), on peut remarquer qu'il s'écarte de la tendance observée (Figure 77). Cet écart peut s'expliquer par le fait que l'épaisseur du film passif est faible, et permet donc partiellement un transfert d'électron par effet tunnel. En conclusion, il paraît possible que les deux effets (effet tunnel et théorie des bandes) soient probables, l'un l'emportant sans doute dans le cas des films de faible épaisseur.

Conclusion :

Des essais de voltammétrie cyclique et spectrométrie d'impédance électrochimique ont permis de quantifier de manière confortée (résultats cohérents entre les deux méthodes expérimentales) la cinétique de réduction du Fe^{III} en Fe^{II} sur zirconium oxydé. La proposition d'une méthodologie élaborée pour exploiter les spectres d'impédance a également permis d'obtenir des informations sur les propriétés de la couche d'oxyde formée (épaisseur, propriétés semi-conductrices). Cette démarche ayant été réalisée sur différentes épaisseurs de couche, il a pu être montré que la constante cinétique diminue avec l'épaisseur de la couche d'oxyde.

3. ÉTUDE CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION DE TRANSFERT DE CHARGE SUR ACIER INOXYDABLE PASSIVE

Dans cette partie, la cinétique de réduction du $\text{Fe}(\text{III})$ est maintenant étudiée sur acier inoxydable 304L passivé préalablement en milieu acide nitrique (Chapitre 3). Comme pour le zirconium (§2), la cinétique de cette réaction est caractérisée par voltammétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et microscopie électrochimique à balayage. De plus, nous souhaitons nous assurer que l'acier inoxydable reste passif pour étudier la cinétique de réduction. Le domaine d'étude a donc été limité au domaine de potentiel correspondant au domaine de passivité de l'acier inoxydable, soit de 0,3 V/ENH à 1,1 V/ENH en milieu nitrique et sulfurique (Figure 78 et Figure 79) [3].

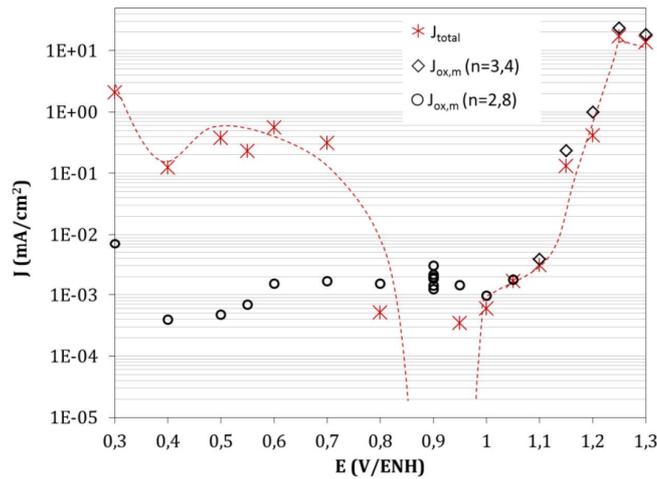


Figure 78 : densité de courant total (les pointillés rouge correspondent à un lissage manuel des symboles rouge) et densité de courant d'oxydation déduite de la perte de masse à l'état stationnaire en fonction du potentiel [3]

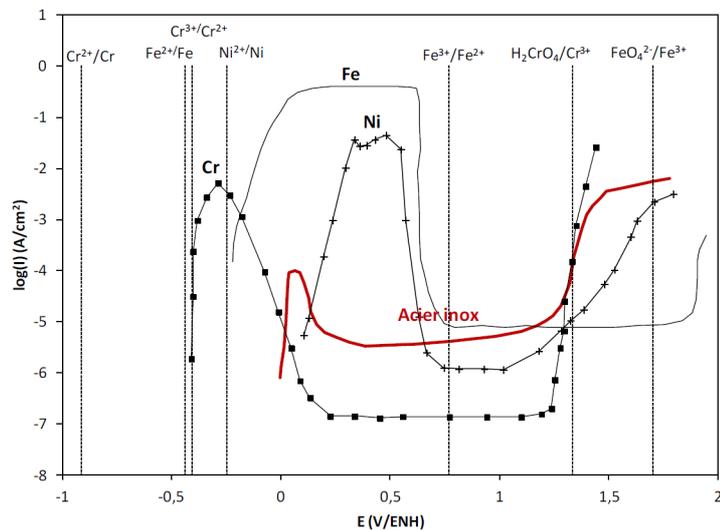


Figure 79 : courbes de polarisation anodique du fer, du chrome, du nickel et d'un acier inoxydable austénitique dans H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ à 25°C (courbes obtenues à l'état stationnaire) [140]. Les potentiels redox des couples du fer, du chrome et du nickel à 25°C et à pH=0 d'après [13] sont reportés sur cette figure [3]

3.1 Voltammétrie

Dans le domaine de potentiel étudié, une absence d'influence de la rotation sur le courant mesuré est observé (Figure 80). La vitesse de transport de masse est donc plus rapide que la vitesse de transfert électronique. La vitesse globale de la réaction est ainsi déterminée par la vitesse de transfert d'électron.

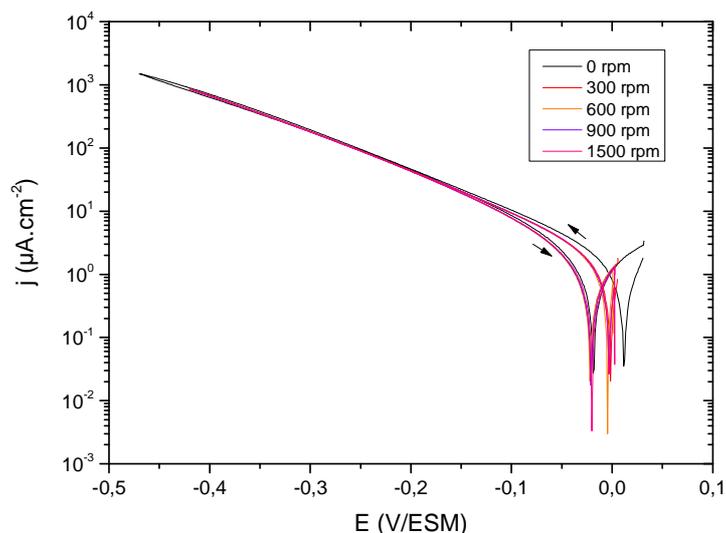


Figure 80 : Voltammogrammes sur acier inoxydable passivé fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Système $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 0,1 M dans H_2SO_4 0,5 M, $\nu = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

La constante cinétique peut donc être calculée comme dans le cas du zirconium *via* la relation de Tafel (Equation 53). L'exploitation des courbes courant-tension permet d'obtenir une valeur de constante cinétique k^0 de $1.10^{-7} \pm 0,2.10^{-7} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $\alpha_c = 0,38$. Ces valeurs seront discutées dans le paragraphe 3.4.

3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les Figure 81 et Figure 82 illustrent l'évolution des diagrammes d'impédance en milieu sulfurique en présence du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ pour différentes surtensions cathodiques de l'électrode d'acier inoxydable passivée dans l'acide nitrique. Une seule boucle capacitive évoluant avec le potentiel est observée. Aucun phénomène de diffusion n'apparaît sur les spectres, en cohérence avec les voltampérogrammes obtenus à différentes vitesses de rotation (Figure 80).

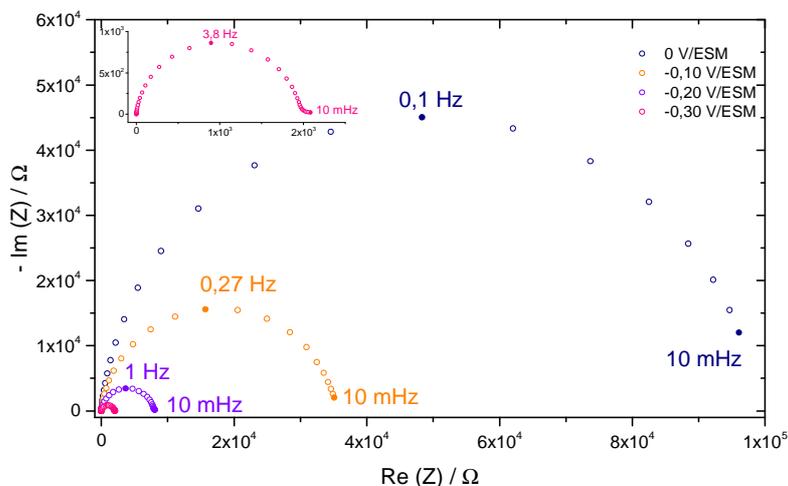


Figure 81 : Représentation de Nyquist (corrigée de la résistance d'électrolyte) des spectres d'impédance obtenus sur acier inoxydable 304L (passivé dans l'acide nitrique) avec le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ pour différentes surtensions cathodiques

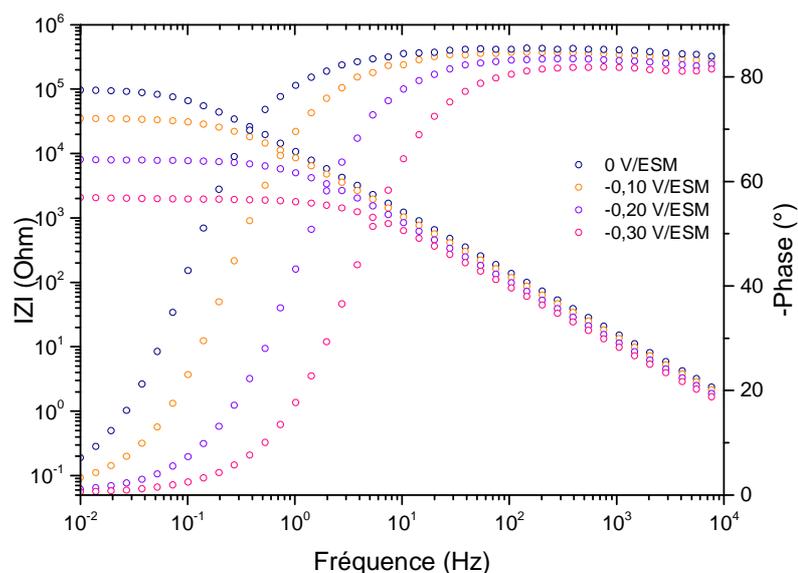


Figure 82 : Représentation de Bode (corrigée de la résistance d'électrolyte) des spectres d'impédance obtenus sur acier inoxydable 304L, passivé dans l'acide nitrique, avec le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ pour différentes surtensions cathodiques

A haute fréquence, le comportement capacitif de l'interface est prédominant. A priori, celui-ci peut résulter de la combinaison de trois types de capacité : celle de l'oxyde, celle de la double couche, ainsi que celle de la charge d'espace. Toutes trois sont en série (Equation 56). Néanmoins, il est raisonnable de penser que la capacité d'oxyde prédomine à fréquence infinie. L'épaisseur du film a donc été déterminée selon la méthode détaillée dans le chapitre 3. Celle-ci est calculée *via* la représentation de Cole & Cole (Figure 83). L'extrapolation à fréquence infinie permet d'obtenir la valeur de la capacité ($C_{\infty} = 3,8.10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$) et ainsi d'obtenir la valeur de l'épaisseur du film : 2,8 nm, valeur cohérente avec celle déterminée dans le chapitre 3 en milieu acide nitrique.

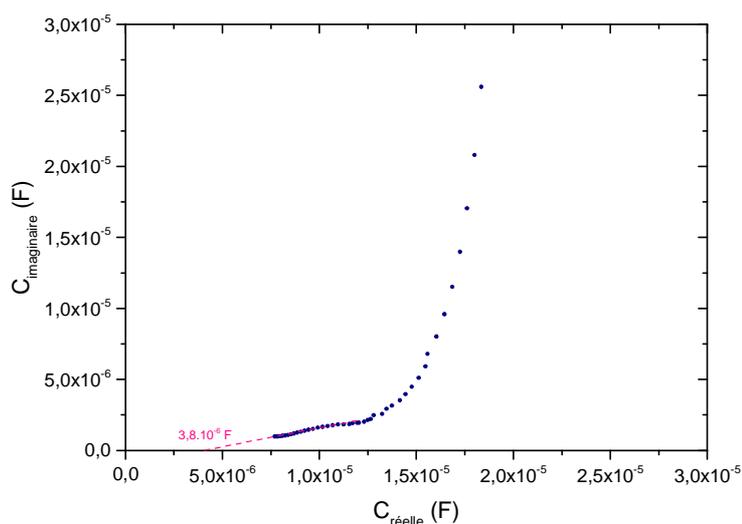


Figure 83 : Représentation Cole & Cole du diagramme d'impédance à -0,10 V/ESM présenté Figure 81.

Pour les différents potentiels, la phase (Figure 82) est constante sur un large domaine de fréquence et légèrement inférieure à 90° . Un élément à phase constante sera donc utilisé pour l'ajustement. L'impédance faradique est quant à elle caractérisée par une simple résistance de transfert de charge. Le circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des diagrammes d'impédance présentés sur les Figure 81 et Figure 82 est représenté Figure 84. Il comporte la résistance d'électrolyte, une résistance de transfert de charge ainsi qu'un élément à phase constante (CPE) qui représente le comportement capacitif lié à l'interface oxyde / solution.

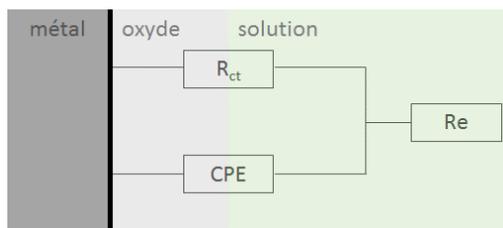


Figure 84 : Circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux présentés sur les Figure 81 et Figure 82.

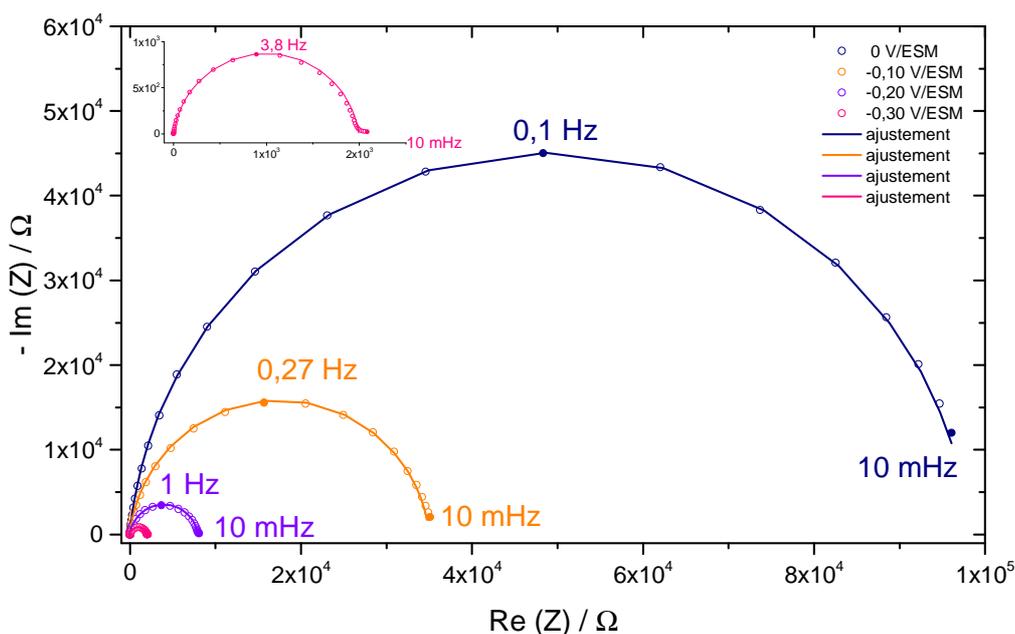


Figure 85 : Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes d'impédance ajustés avec le circuit équivalent (-), obtenus sur électrode d'acier inoxydable passivé avec le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$

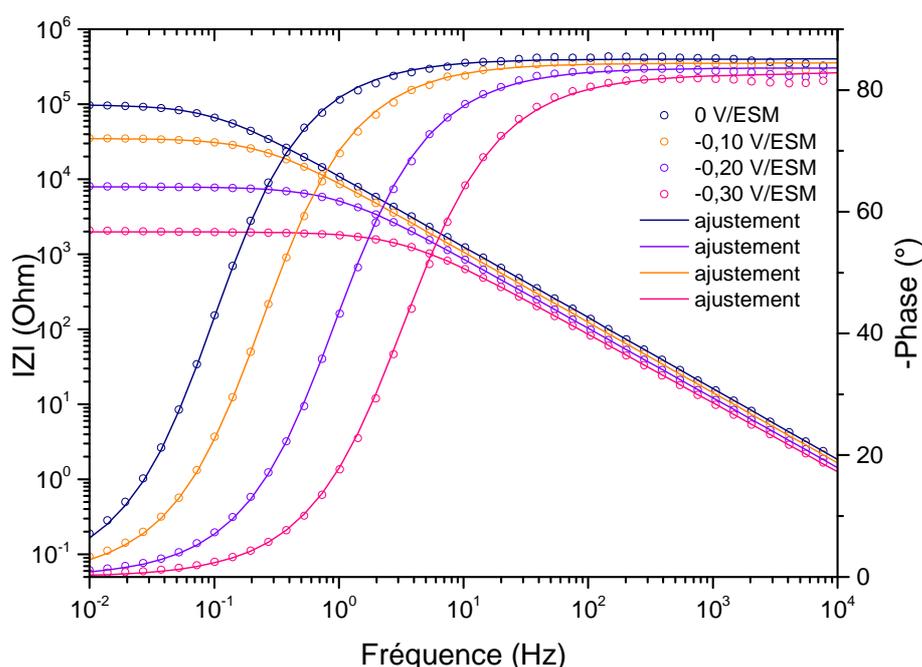


Figure 86 : Représentation de Bode des diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes d'impédances ajustés avec le circuit équivalent (-), obtenus sur électrode d'acier inoxydable passivé avec le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$

Les valeurs des différents éléments ajustés sont rassemblées dans le Tableau 26.

La constante cinétique est obtenue à partir de l'évolution de la résistance de transfert de charge en fonction du potentiel, en appliquant l'Equation 61. La valeur obtenue est $9,6 \cdot 10^{-8} \pm 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$ avec $\alpha_c = 0,93$. Ces valeurs seront discutées et comparées aux résultats des autres techniques dans le paragraphe 3.4.

Tableau 26 : Paramètres obtenus à partir de l'ajustement des diagrammes expérimentaux présentés sur la Figure 81 et détermination de la capacité équivalente à partir de la relation de Brug

E (V/ESM)	Re (Ω)	Q ($\text{F.s}^{(\alpha-1)}$)	α	R_{ct} (Ω)	C_{brug} (F/cm^2)
0	2,85	$1,58 \cdot 10^{-5}$	0,95	$9,82 \cdot 10^4$	$17,8 \cdot 10^{-6}$
-0,1	2,85	$1,92 \cdot 10^{-5}$	0,94	$3,50 \cdot 10^4$	$20 \cdot 10^{-6}$
-0,2	2,86	$2,44 \cdot 10^{-5}$	0,93	$7,89 \cdot 10^3$	$23,5 \cdot 10^{-6}$
-0,3	2,87	$3,12 \cdot 10^{-5}$	0,92	$1,97 \cdot 10^3$	$27,2 \cdot 10^{-6}$

De façon à estimer une capacité équivalente à partir des paramètres CPE, ceux-ci sont exploités avec la formule de Brug. En effet, nous faisons l'hypothèse que le caractère non idéal du comportement capacitif vient d'une distribution surfacique de constantes de temps. La

capacité équivalente obtenue est considérée physiquement comme une combinaison de la capacité de double couche et de la capacité de charge d'espace.

La capacité équivalente déduite du CPE mesuré varie en fonction du potentiel entre 18 et 27 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les valeurs sont du même ordre de grandeur que celles relevées dans la littérature pour le même acier inoxydable en milieu sulfurique [51, 59, 64, 141]. Ces auteurs associent ce comportement capacitif aux propriétés semi-conductrices de la couche. Par cohérence avec ces résultats, nous négligerons pour la suite la capacité de double couche. Nous sommes cependant conscients que les valeurs de capacité mesurées ne sont pas si différentes de celles d'une double couche. Il est donc possible que la capacité de double couche puisse avoir une influence sur le résultat.

L'inverse de la capacité au carré a donc été reporté en fonction du potentiel. Une droite est obtenue (Figure 87). La loi de Mott-Schottky semble donc vérifiée. La valeur de la pente permet d'obtenir un nombre de porteurs de charge de $1,9\cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$, valeur cohérente avec les valeurs observées dans la littérature (Tableau 27).

Tableau 27 : Valeurs de constantes cinétiques relevées dans la littérature pour la réduction Fe^{III} sur acier inoxydable passivé et chrome

Références	matériau/milieu	N_0 (cm^{-3})
Harrington <i>et al.</i> [141]	Alloy C22/ tampon borate pH 8,4	$3,3\cdot 10^{20}$
	Cr/ tampon borate pH 8,4	$4,1\cdot 10^{20}$
Carmezim <i>et al.</i> [51]	AISI 304/ H_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹	$3,3\cdot 10^{21}$
Di Paola [36]	AISI 304 / H_2SO_4 1N	$3,8\cdot 10^{21}$
Hakiki <i>et al.</i> [142]	Fe-17% Cr/ tampon borate pH 9,2	$2,3\cdot 10^{20}$
Petrovic <i>et al.</i> [64]	Cr/ H_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹	$1,8\cdot 10^{20}$
Montemor <i>et al.</i>	316L / pH 8	$0,9\cdot 10^{20}$

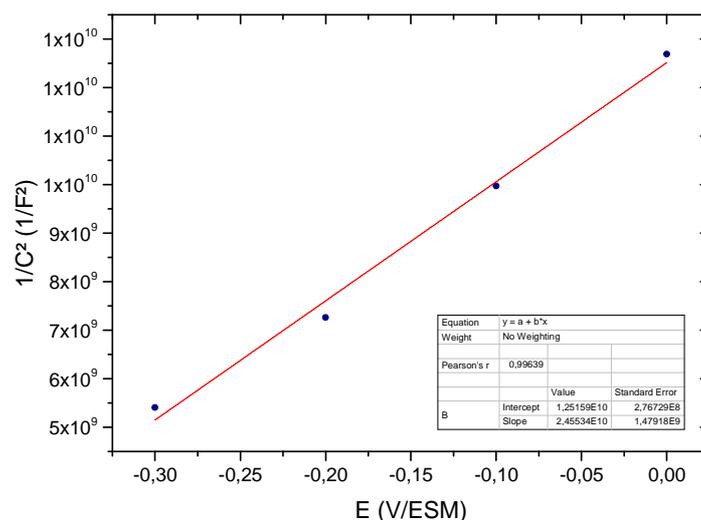


Figure 87 : Représentation de Mott-Schottky de la capacité équivalente déterminée sur acier inoxydable

Le potentiel de bandes plates est déterminé à partir de la représentation de Mott-Schottky. La valeur obtenue (-0,51 V/ESM) est proche de celles observées dans la littérature (de -0,65 à -0,40 V/ESM) [51, 64]. Compte-tenu de la cohérence des résultats avec la relation de Mott-Schottky (linéarité) et avec les constantes physiques qui en découlent (nombre de porteur de charges et potentiel de bandes plates), nous pouvons être confiants sur le fait que la capacité équivalente mesurée correspond bien à une capacité de charge d'espace.

Afin de compléter cette étude, il est proposé de déterminer l'épaisseur de la couche de charges d'espace afin de vérifier la cohérence des résultats. Celle-ci est déterminée par l'Equation 60, en utilisant une valeur de constante diélectrique de 12, valeur majoritairement utilisée dans la littérature pour les oxydes de chrome et de fer [51, 105, 109-111, 143, 144].

La Figure 88 représente la variation de l'épaisseur de la couche de charge d'espace avec le potentiel appliqué.

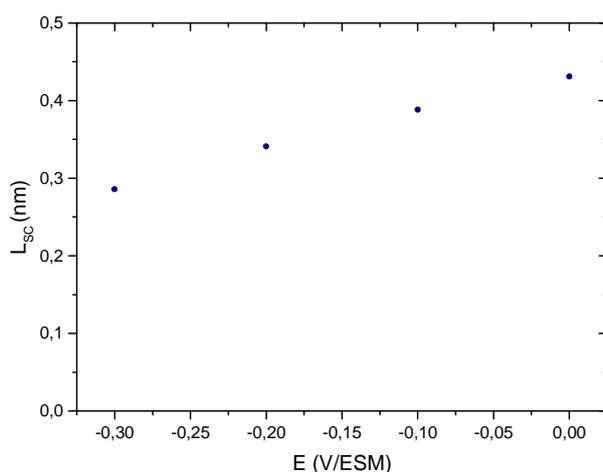


Figure 88 : Représentation de l'épaisseur de la couche de charge d'espace en fonction du potentiel appliqué.

Les valeurs obtenues sont cohérentes avec une épaisseur de film passif de l'ordre de 3 nm (cf Chapitre 3), et en accord avec une faible valeur de capacité de charge d'espace devant

la capacité de l'oxyde. On obtient un rapport de 5 entre l'épaisseur du film passif et l'épaisseur de la couche de charge d'espace, validant ainsi d'après Khan et Schmickler [47, 48] (Chapitre 1 §2.2.4) l'utilisation de la relation de Mott-Schottky sur les films minces. Ces valeurs d'épaisseur de charge d'espace seront comparées à celles obtenus en milieu nitrique dans le Chapitre 5.

3.3 Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

De façon à quantifier par une autre méthode, la cinétique de réduction du Fe(III) sur acier inoxydable passivé, des courbes d'approche ont été effectuées. La microélectrode est polarisée à 0,20 V/ESM, sur le plateau de diffusion. Le substrat est polarisé par pas successifs de 0,025 V, du potentiel libre à -0,400 V/ESM afin d'étudier la réduction du FeIII sur celui-ci. Les courbes d'approche obtenues sur acier inoxydable sont présentées en Figure 89.

Un feedback négatif est observé sur toute la plage de potentiels. Cependant, une petite évolution de l'allure des courbes d'approche est observée en fonction du potentiel, ce que nous allons tenter de quantifier pour en tirer des données quantitatives sur la cinétique de réduction.

L'exploitation de ces courbes a été effectuée en utilisant les expressions analytiques développées par C. Lefrou et R. Cornut [121]. Bien qu'en limite d'utilisation de la technique pour nos mesures (cf Figure 76), les constantes cinétiques apparentes ajustées ont été déterminées et sont reportées en fonction du potentiel sur la Figure 90. Une constante cinétique de $2,3 \cdot 10^{-7} \pm 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}$ est obtenue, valeur en adéquation avec les autres méthodes.

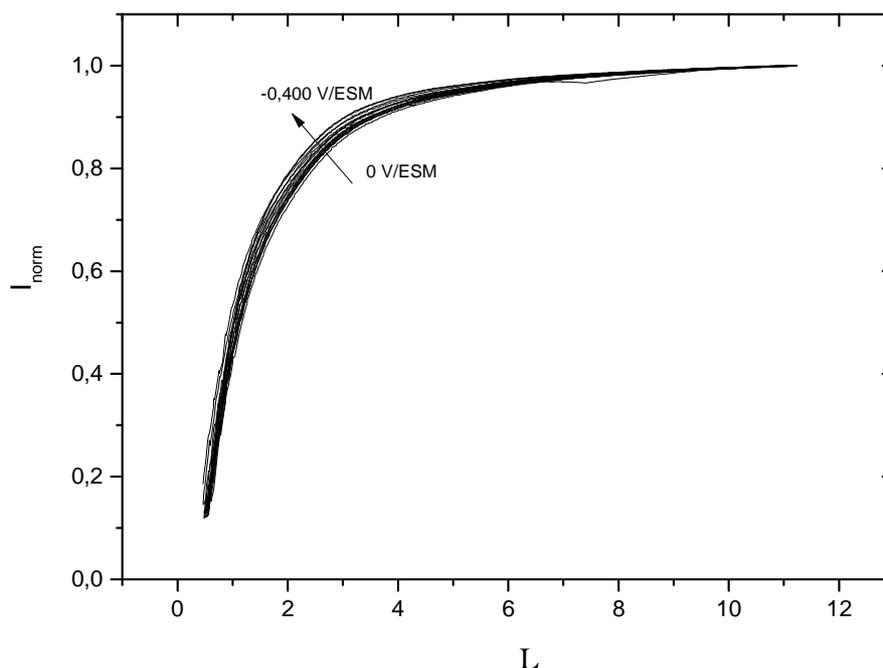


Figure 89 : Courbes d'approche expérimentales, obtenues sur substrat d'acier inoxydable passivé, pour différents potentiels. Système $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($[\text{Fe}^{\text{II}}]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) $E_{\text{tip}} = 0,2 \text{ V/ESM}$, $E_{\text{sub}} = 0 \text{ à } -0,4 \text{ V/ESM}$ (pas de 0,025 V)

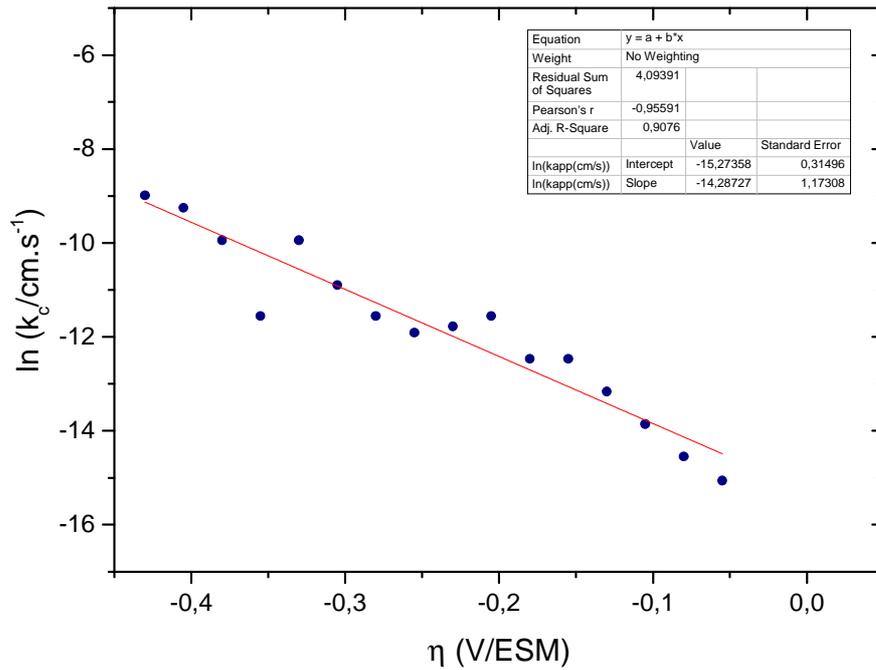


Figure 90 : Représentation de la variation de k_{app} déterminée par ajustement des courbes d'approche en fonction du potentiel

3.4 Comparaison des constantes cinétiques

Le Tableau 28 rassemble les constantes cinétiques pour la réduction du Fe^{III} sur acier inoxydable passivé obtenues par les différentes techniques. Les valeurs obtenues montrent une très bonne cohérence entre elles. Pour des conditions équivalentes, les constantes cinétiques de la littérature montrent une certaine dispersion dans l'intervalle 2.10^{-9} et 2.10^{-6} $cm.s^{-1}$ (Tableau 29). On note que nos résultats sont bien compris dans cet intervalle. Les différences entre tous ces résultats peuvent s'expliquer par la composition du film passif, le matériau et la passivation étant différentes selon les articles.

En comparant avec les résultats obtenus sur or (§ 1.2.6), il apparaît que les valeurs de constante cinétique sont diminuées d'environ 4 ordres de grandeur sur acier inoxydable passivé. Cette différence s'explique par la présence du film passif dont les propriétés électroniques sont celles d'un matériau semi-conducteur. Il semble donc que, comme dans le cas du zirconium passivé (pour $\delta < 5$ nm), le transfert de charge ait lieu par deux mécanismes : l'effet tunnel et *via* la bande de conduction.

Tableau 28 : Valeurs de constantes cinétiques obtenues pour la réduction Fe^{III} sur acier inoxydable passivé pour chaque technique expérimentale

technique électrochimique	k^o ($cm.s^{-1}$)
Voltammétrie	$1.10^{-7} \pm 0,2.10^{-7}$
SIE	$9,6.10^{-8} \pm 1,3.10^{-8}$
SECM	$2,3. 10^{-7} \pm 1,4.10^{-7}$

Tableau 29 : Valeurs de constantes cinétiques relevées dans la littérature pour la réduction Fe^{III} sur acier inoxydable passivé

Référence	Conditions expérimentales	Passivation	k° (cm.s ⁻¹) calculée
Piotrows <i>et al.</i> [145]	0,25M Fe ^{III} , 0,0025M Fe ^{II} , 1N H ₂ SO ₄ sur Fe-CR alloy	passivé jusqu'à E _{corr} constant	2,7.10 ⁻⁸
Stern [79]	Fe ^{III} 0,25 M/ Fe ^{II} 0,0025 M H ₂ O 304L	100 h à E _{corr}	1,9.10 ⁻⁹
Bui <i>et al.</i> [78]	Fe ^{III} 0,05 M/ Fe ^{II} 0,05 M MgSO ₄ 1M +0,1 M H ₂ SO ₄ 304L	24 h à E _{corr}	2.10 ⁻⁸
Makrides [80]	Fe ^{III} 0,05 M/ Fe ^{II} 0,05 M H ₂ SO ₄ Fer	traitement cathodique non précisé	2.10 ⁻⁶
Makrides [146]	Fe ^{III} 10 ⁻³ M/ Fe ^{II} 0,014 M H ₂ SO ₄ Fe-Cr	24 h à E _{corr}	3.10 ⁻⁷

4. SYNTHÈSE DES RESULTATS OBTENUS SUR LES TROIS ELECTRODES

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier l'influence d'une couche passive sur la cinétique d'un transfert de charge cathodique simple. Pour cela, la cinétique de réduction du Fe^{III} a été successivement étudiée sur or, sur zirconium passivé et acier inoxydable passivé. La constante cinétique de réduction a été indépendamment mesurée à l'aide de différentes méthodes électrochimiques : la voltammétrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique et les courbes d'approches par SECM. Pour les trois substrats, ces trois techniques ont donné des résultats concordants, ce qui permet d'être confiant sur les valeurs obtenues. Il a néanmoins été montré que la technique des courbes d'approche est en limite d'applicabilité pour les substrats passivés (la cinétique est trop lente pour être exploitée).

En accord avec la littérature, la réduction du Fe^{III} sur électrode d'or est une réaction rapide, limitée aux faibles surtensions par le transfert de charge et aux fortes surtensions par la diffusion des espèces en solution. La cinétique de réduction du Fe^{III} est considérablement ralentie sur électrodes de zirconium et d'acier inoxydable passivées : la constante cinétique de réduction du Fe^{III} est diminuée de 4 à 5 ordres de grandeur pour l'acier inoxydable et de 4 à 7 ordres de grandeur pour le zirconium. Cette diminution est à attribuer à la présence d'un film passif dont certaines propriétés physiques ont pu être caractérisées : son épaisseur, le profil de résistivité à travers celle-ci et son nombre de porteurs de charges. Dans le cas particulier du zirconium (pour lequel il a été possible de travailler sur différentes épaisseurs de couche), nous avons montré un lien apparent entre l'épaisseur de la couche d'oxyde et la constante cinétique de transfert de charge.

**CHAPITRE 5 : ETUDE CINETIQUE DE LA REDUCTION
DE L'ACIDE NITRIQUE SUR ACIER INOXYDABLE**

Le chapitre bibliographique a montré que l'étude du mécanisme de réduction de l'acide nitrique et la quantification des constantes cinétiques associées sont relativement abouties sur des matériaux inertes comme l'or ou le platine (cf. Chapitre 1). En revanche, les études similaires de la réduction de l'acide nitrique sur acier inoxydable restent encore assez incomplètes. L'objectif de ce chapitre est de poursuivre ce travail sur acier inoxydable. Une première partie aura pour objectif de caractériser le ou les mécanismes mis en jeu. Une fois le mécanisme identifié, une modélisation de celui-ci sera proposée dans une seconde partie. L'objectif principal de la modélisation sera de pouvoir ajuster le modèle sur les résultats expérimentaux pour en déterminer les constantes cinétiques.

1. RECHERCHE DU MECANISME DE REDUCTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR ACIER INOXYDABLE : ETUDE EXPERIMENTALE

L'étude bibliographique a montré que le mécanisme sur acier inoxydable a été investigué par différents auteurs [4, 6, 23-25]. Il a globalement été observé que le mécanisme de Schmid est prédominant sur acier inoxydable au potentiel de corrosion. L'objectif des paragraphes suivants est d'apporter des éléments nouveaux pour caractériser plus finement les mécanismes en jeu sur acier inoxydable.

1.1 Influence de la concentration en acide nitrique et de la température

Les études préliminaires du mécanisme de réduction de l'acide nitrique ont été effectuées, selon les auteurs, à différentes concentrations en acide nitrique et différentes températures comme le montre le Tableau 30.

Tableau 30 : Récapitulatif des conditions expérimentales des études de la littérature

Référence	Matériau étudié	[HNO ₃] en mol.L ⁻¹	T (°C)
R. Lange [6]	Pt	8	25
D. Sicsic [5]	Pt/or	4	40
F. Balbaud [4]	Pt/acier inoxydable	4	100
V. Razygraev [23]	Pt/acier inoxydable	8	ébullition

Une première étape de cette étude a donc été d'étudier l'influence de la température et de la concentration sur le mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur acier inoxydable. En effet tous les auteurs qui ont étudié le mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur acier inoxydable, l'ont fait dans une condition unique (mais différente entre les auteurs) en termes

de concentration en acide nitrique et de température. Il en découle une certaine variabilité des résultats et des conclusions associées. Ceci peut possiblement s'expliquer par le fait que les équilibres thermodynamiques (en particulier pour les espèces qui participent aux différents mécanismes) sont très dépendants de la concentration en acide nitrique et de la température [5]. Il nous a donc paru important d'étudier le mécanisme de réduction de l'acide nitrique à différentes concentrations en acide nitrique et températures.

La Figure 91 présente les courbes intensité-potentiel (réalisées point par point) pour différentes concentrations d'acide nitrique et différentes températures. On observe une allure des courbes similaire pour 4 mol.L⁻¹ 40°C et 100°C : une augmentation du courant suivie d'une partie linéaire de faible pente. A cette concentration en acide nitrique, l'augmentation de la température semble donc augmenter la cinétique de réduction mais pas le mécanisme. A 8 mol.L⁻¹ et 40°C, la même allure des courbes est obtenue et des conclusions similaires sont obtenues pour les faibles surtensions dans les conditions 8 mol.L⁻¹ et 100°C. En revanche pour les plus fortes surtensions (en deçà de -0,05 V/ESM), on remarque une rupture de pente sur le voltammogramme que l'on attribue à un changement de mécanisme, comme cela est suggéré dans la littérature (Figure 6).

Les résultats dans les conditions intermédiaires (4 mol.L⁻¹ 100°C et 8 mol.L⁻¹ 40°C) étant assez similaires aux autres, seuls les deux cas extrêmes de concentration et de température (c'est-à-dire 4 mol.L⁻¹ 40°C et 8 mol.L⁻¹ 100°C) seront plus précisément étudiés dans la suite de l'étude.

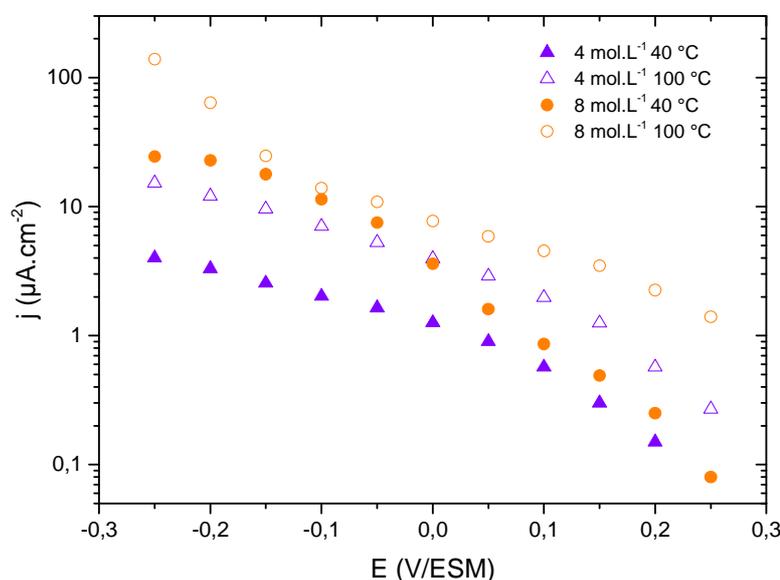


Figure 91 : Courbes intensité-potentiel obtenues sur acier inoxydable pour différentes températures et différentes concentrations en acide nitrique avec un bullage d'argon continu, électrode fixe

Il est important de noter qu'une certaine variabilité (environ un facteur 4) des valeurs de courant a pu être observée lorsque ces expériences ont été répétées avec différents échantillons de 304L, même si les comportements observés restent qualitativement identiques. Nous avons donc pris soin de garder le même échantillon pour étudier quantitativement l'influence d'un paramètre donné. Cette variabilité des valeurs de courant a déjà été notée par

R. Lange [6] et F. Balbaud [4]. Pour tenter d'expliquer cela, une des hypothèses possibles serait la variabilité potentielle du milieu nitrique. En effet, si la concentration totale en acide nitrique est parfaitement reproductible d'un essai à un autre, la présence de sous-produits de l'acide nitrique (qui peuvent participer au mécanisme de réduction de l'acide nitrique) est par contre mal maîtrisée. Ces sous-produits résultent des équilibres thermodynamiques en phases liquide et gaz mais également du vieillissement de la solution (notamment sous l'effet du rayonnement solaire). L'objectif du bullage d'argon est de chercher à minimiser la concentration de ces sous-produits de l'acide nitrique. Il est cependant possible que cela ne soit pas suffisant pour rendre le milieu reproductible d'une expérience à l'autre. Une seconde hypothèse pour expliquer la variabilité des valeurs du courant mesuré, serait une certaine inhomogénéité de la composition chimique dans la tôle d'acier inoxydable 304L ayant servi à réaliser les échantillons. Cependant, les mesures XPS effectuées sur divers échantillons ne montrent pas une grande dispersion des compositions chimiques de l'interface.

1.2 Influence de la concentration en nitrites

Comme cela a été montré dans le chapitre 1, les nitrites (espèces azotées de degré III) jouent un rôle important dans le mécanisme de réduction de l'acide nitrique concentré (particulièrement pour le mécanisme de Schmid). En effet, l'espèce électroactive du mécanisme de Schmid de réduction de l'acide nitrique est une espèce azotée de degré III. Or, différents équilibres acido-basiques impliquent ces espèces de degré III. Par exemple, l'acide nitreux est le produit majoritaire en milieu acide de l'équilibre acido-basique impliquant les nitrites (Equation 63). Un autre équilibre impliquant l'acide nitreux et l'ion nitrosium est également présent en solution. Mais les données thermodynamiques de cet équilibre ne sont pas disponibles en milieu acide nitrique concentré et donnent des valeurs fortement dispersées dans d'autres milieux acides (Tableau 31). Cependant, il semble que l'ion nitrosonium soit minoritaire. Afin de simplifier la discussion, nous supposons que HNO_2 est l'espèce électroactive lors du mécanisme de Schmid.

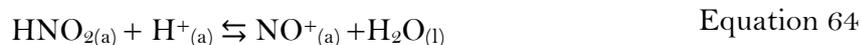
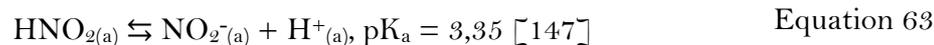


Tableau 31 : Valeurs de K (Equation 64) relevées dans la littérature

Référence	K (Equation 64) à 25°C
Deno <i>et al.</i> [148, 149]	$0,78 \cdot 10^{-8}$ (HClO ₄)
Bayliss et Watt [150]	$3 \cdot 10^{-5}$ (H ₂ SO ₄)
Becker <i>et al.</i> [151]	$1,2 \cdot 10^{-8}$ (H ₂ SO ₄)
Rosca <i>et al.</i> [147]	$2 \cdot 10^{-7}$

Si le mécanisme mis en jeu sur acier inoxydable est bien le mécanisme de Schmid comme le suggère la littérature [4, 6], il est attendu que l'ajout de nitrites ait un effet sur la densité de courant mesurée. Pour montrer cela, des courbes intensité-potentiel (réalisées point par point à partir de mesures chronoampérométriques) ont été réalisées avec et sans ajouts de nitrites. On note qu'une partie des nitrites ajoutés est perdue (à l'ajout mais également ensuite pendant l'essai) sous forme de NO_x. Il a donc été nécessaire de quantifier la concentration en acide nitreux dissous en solution (mesurée par spectroscopie d'absorption UV-visible utilisant la méthode de Griess [152, 153]). Ces mesures ont montré (Tableau 32) que la concentration en acide nitreux n'est pas toujours stable en fonction du temps (et donc des potentiels appliqués), ce qui a amené à faire de nouveaux ajouts en cours d'essai afin d'essayer de maintenir une concentration stable.

La Figure 92 représente des courbes intensité-potentiel obtenues pour différentes concentrations de nitrites (Tableau 32). L'ajout de nitrites a bien une influence sur la densité de courant. Celle-ci augmente en valeur absolue avec la concentration en nitrites sur tout le domaine de potentiel étudié.

Tableau 32 : Concentrations des espèces azotées de degré III au cours des courbes intensité-potentiel (Figure 92) pour différentes concentration de NaNO₂ introduites.

	[N(III)] en mol.L ⁻¹			
	E _{corr}	0,15 V/ESM	-0,05 V/ESM	-0,25 V/ESM
HNO ₃ 4 mol.L ⁻¹ 40°C	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
HNO ₃ 4 mol.L ⁻¹ 40°C + ajout de nitrites 1 (19,5 mg)	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
HNO ₃ 4 mol.L ⁻¹ 40°C + ajout de nitrites 2 (86,5 mg + 2*16 mg en cours d'expérience)	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$

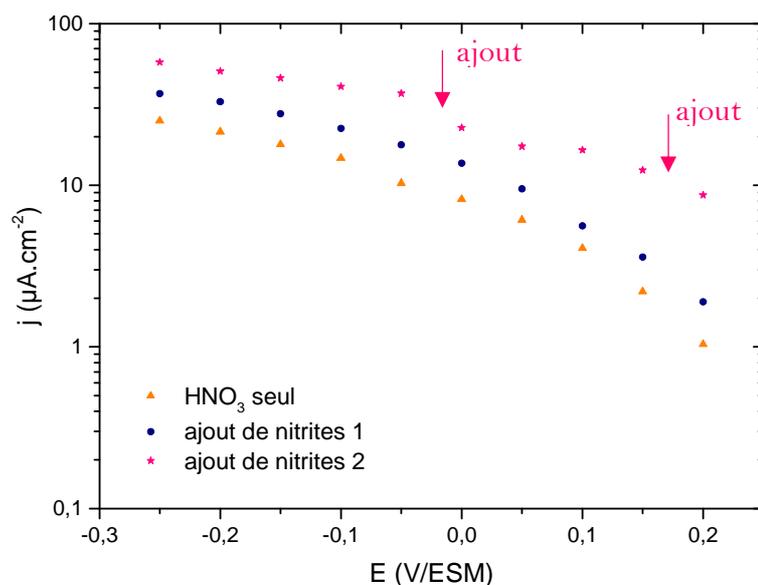


Figure 92 : Courbes intensité-potentiel effectuées sur acier inoxydable pour différentes concentrations en espèces azotées de degré III, pour différents potentiels. (Milieu de référence : HNO_3 4 mol.L⁻¹ 40°C, solutions détaillées dans le Tableau 32.

L'influence de la concentration en nitrites a également été testée pour une concentration en acide nitrique de 8 mol.L⁻¹ à une température de 100°C ; les résultats obtenus sont similaires ce qui permet de conclure que dans ces conditions, le comportement pour 8 mol.L⁻¹ à 100°C et 4 mol.L⁻¹ à 40°C sont identiques.

Conclusion :

Il semble donc que le mécanisme de Schmid, majoritaire au potentiel de corrosion d'après la littérature [6], soit également prédominant sur tout le domaine de potentiel étudié à 4 mol.L⁻¹ 40°C et 100°C, et sur un large domaine de potentiel à 8 mol.L⁻¹ et 100°C.

1.3 Etude de l'aspect autocatalytique du mécanisme de Schmid

Bien que les expériences précédentes montrent une prédominance du mécanisme de Schmid sur acier inoxydable, il semble que le caractère autocatalytique du mécanisme, fortement marqué sur électrode inerte, soit cependant absent sur acier inoxydable [5]. Une première étude est présentée pour montrer cette absence de cycle autocatalytique. Une deuxième partie montrera par simulation comment ce caractère autocatalytique peut être bloqué sur acier inoxydable.

1.3.1 Démonstration expérimentale

Cette étude s'appuie sur les résultats expérimentaux obtenus précédemment par D. Sicsic [5] sur or. Il a en particulier montré l'influence de la rotation de l'électrode sur le mécanisme autocatalytique (cf Chapitre 1) : la rotation de l'électrode favorise l'évacuation du HNO_2 généré à l'électrode et défavorise ainsi l'enclenchement du mécanisme autocatalytique.

Cette technique a donc été employée afin de mettre en évidence l'enclenchement ou non du cycle autocatalytique dans le cas de l'acier inoxydable. Plusieurs conditions de concentrations et de températures ont été testées. La Figure 93 représente dans le cas HNO_3 8 mol.L⁻¹ à 100°C, les chronoampérogrammes obtenus pour différents potentiels, de plus en plus cathodiques. Pour chaque chronoampérogramme, la vitesse de rotation de l'électrode est progressivement diminuée par palier jusqu'à une vitesse nulle. Aucune influence de la vitesse de rotation n'est visible, que ce soit pour une solution d'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ à 40°C ou une solution 8 mol.L⁻¹ à 100°C. Le transport de matière n'est donc pas une étape limitante du mécanisme de réduction dans ces conditions. En particulier le cycle autocatalytique n'apparaît pas être enclenché sur acier inoxydable.

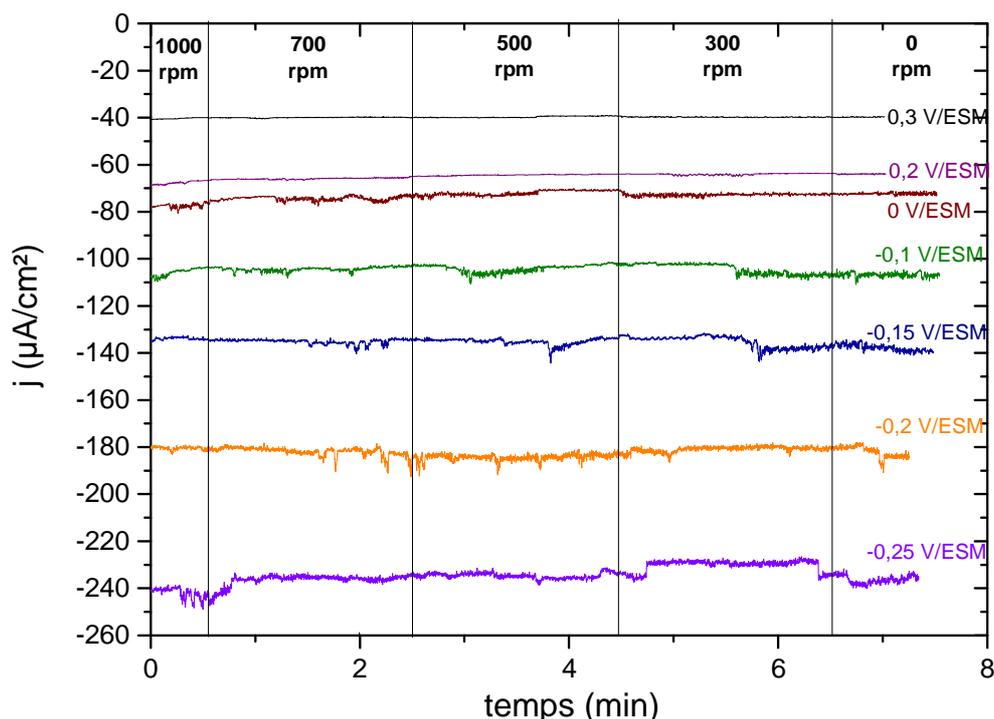


Figure 93 : Représentation du courant stationnaire en fonction du potentiel et influence de la vitesse de rotation de l'électrode, disque d'acier inoxydable 304L tournant, solution de HNO_3 8 mol.L⁻¹ à 100°C (la vitesse de rotation a été variée toutes les 2 minutes)

1.3.2 Vérification par simulation

L'objectif de cette partie est d'étudier comment le mécanisme autocatalytique de Schmid observé sur or ou platine est modifié sur acier inoxydable. Le chapitre précédent a notamment montré que le transfert de charge est diminué d'environ quatre ordres de grandeur. On peut alors supposer que l'étape de transfert de charge devient l'étape limitante. Pour cela, une simulation du mécanisme autocatalytique de Schmid proposée sur or, est transposée à l'acier inoxydable en diminuant la constante cinétique de transfert de charge jusqu'à six ordres de grandeur.

La Figure 95 présente la simulation d'un voltamogramme sur or pour le mécanisme de Schmid. La simulation a été effectuée avec le logiciel DigiElch. Un phénomène d'autocatalyse

est présent et fortement marqué, notamment lors du balayage retour. Ces simulations sont basées sur le modèle suivant qui a été établi avec les hypothèses suivantes [21] :

- N_2O_4 est une espèce instable qui est probablement présente en quantité négligeable.
- L'équilibre acido-basique impliquant HNO_2 et NO^+ n'est pas une étape limitante du fait du large excès de protons.
- La dissociation de HNO_3 impacte peu les simulations. La concentration en protons est considérée uniforme et sans variation lors des expériences.

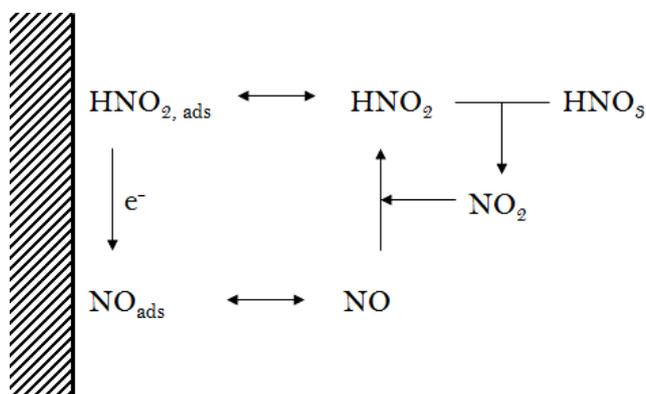
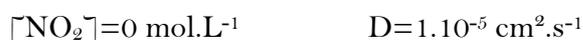
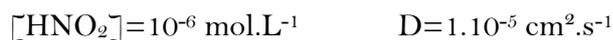
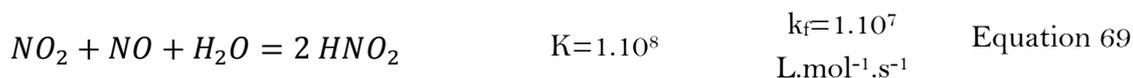
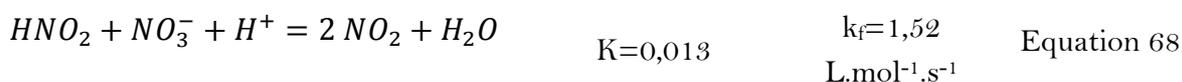
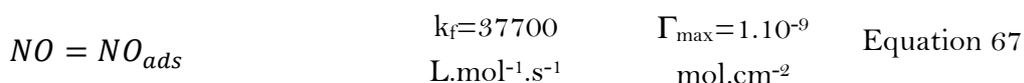
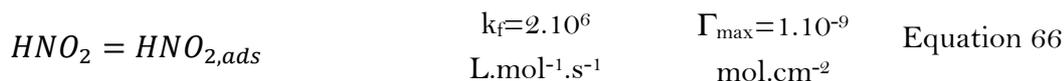
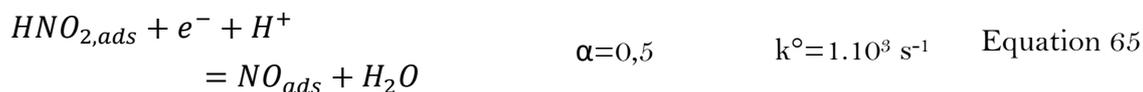


Figure 94 : Représentation du mécanisme de Schmid

Sur la base du modèle présenté ci-dessus, la Figure 95 présente une simulation d'un voltammogramme sur or pour le mécanisme de Schmid. Un phénomène d'autocatalyse est présent comme l'illustre l'augmentation fortement marquée du courant lors du balayage retour.

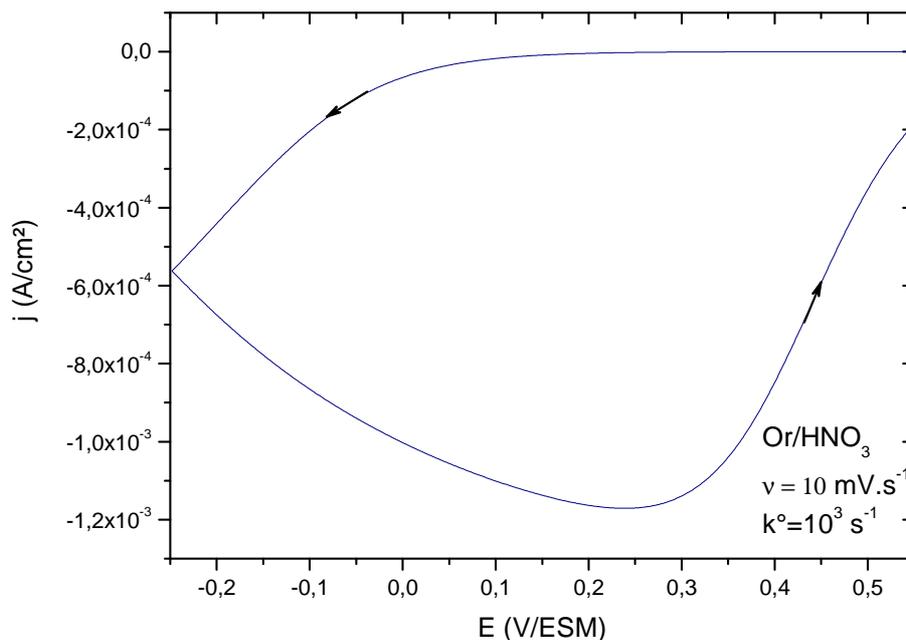


Figure 95 : Voltammogramme simulé illustrant le mécanisme de Schmid sur or sur une électrode de $0,5 \text{ cm}^2$

Cette simulation est en accord avec le voltammogramme obtenu expérimentalement sur or (Figure 96).

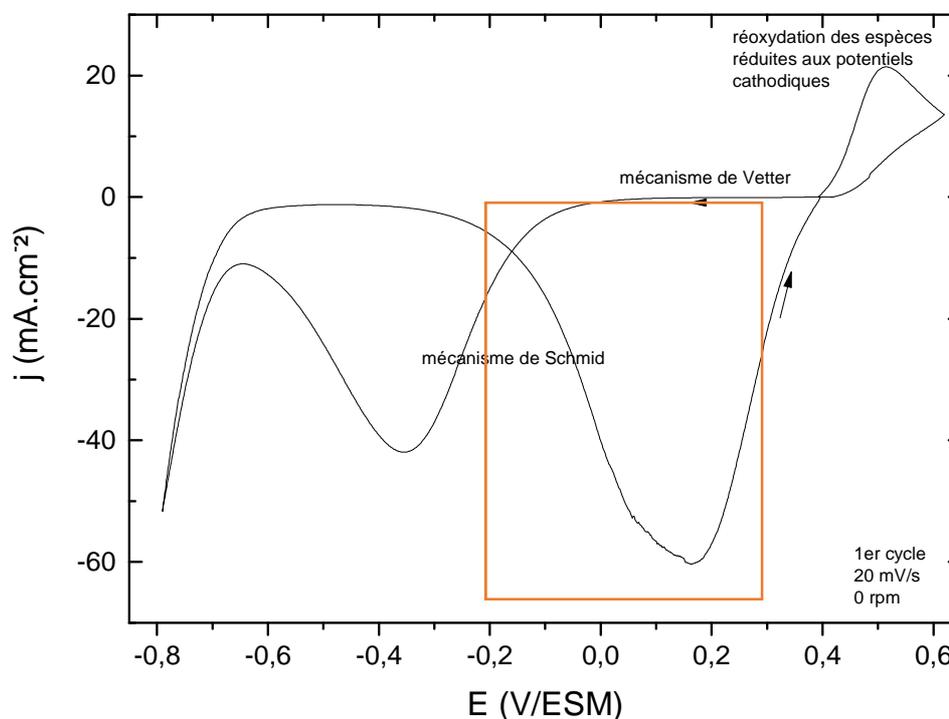


Figure 96 : Voltammogramme sur or ($S = 0,196 \text{ cm}^2$) dans HNO_3 4M 40°C , disque d'or, $v = 20\text{mV/s}$

Afin d'étudier l'influence de la cinétique de l'étape de transfert de charge sur le mécanisme, seule la valeur de la constante cinétique du transfert de charge a été modifiée. On

considère, en première approximation, que le fait de passer d'un substrat d'or à l'acier inoxydable ne modifie que la cinétique de transfert de charge dans le mécanisme de Schmid. Il est en effet logique de penser que les réactions en solution (Equation 68 et Equation 69) et le transport de masse (coefficient de diffusion) ne sont pas influencés par la nature du substrat. Il est vraisemblable en revanche que les étapes d'adsorption et de désorption (Equation 66 et Equation 67) soient quelque peu modifiées par le changement de substrat, mais pas de façon aussi importante que le transfert de charge. On néglige ainsi dans un premier temps ces aspects pour ne se concentrer que sur le transfert de charge.

La Figure 97 présente des voltammogrammes simulés pour différentes constantes cinétiques de la réaction de transfert de charge – Equation 65 (entre 10^{-3} et 10^2 s^{-1} avec $\alpha_c = 0,3$). Les valeurs de constantes cinétiques du transfert de charge ainsi que du α_c ont été choisies en cohérence avec les ordres de grandeur obtenus dans le Chapitre 4.

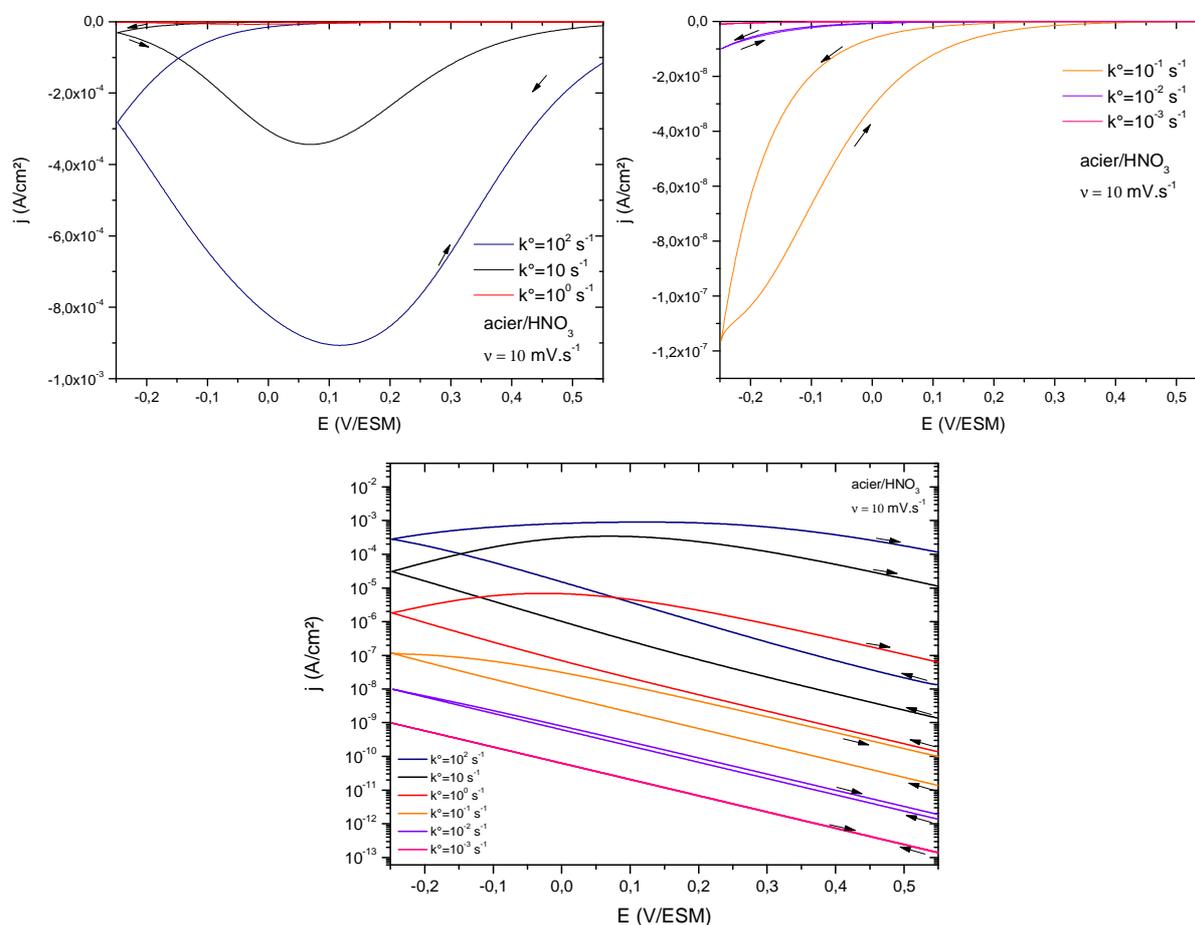


Figure 97 : Voltammogrammes simulés illustrant le mécanisme de Schmid pour différentes valeurs de constantes cinétiques de la réaction de transfert de charge (1 à 10^2 s^{-1} – graphique de gauche et 10^{-3} à 10^{-1} – graphique de droite, représentation en échelle semi-log sur la figure du bas)

On considère que le phénomène d'autocatalyse est enclenché lorsque le courant cathodique continue d'augmenter en valeur absolue lors du balayage retour. Ce phénomène est observé pour des constantes cinétiques supérieures à 10^{-3} s^{-1} pour la vitesse de balayage choisie de 10 mV.s⁻¹. On note que l'enclenchement du mécanisme autocatalytique dépend de

la vitesse de balayage : plus la vitesse de balayage est lente, plus on laisse le temps à l'autocatalyse de s'enclencher. De façon à avoir un paramètre indépendant de la vitesse de balayage, on peut définir le rapport κ de la constante cinétique de transfert de charge sur la vitesse de balayage. Ainsi dans le cas présent, l'autocatalyse pourrait s'enclencher pour des valeurs de κ supérieures à $0,1 \text{ V}^{-1}$. Pour des valeurs de κ inférieures, le taux de production de NO à l'interface n'est pas suffisant pour régénérer une quantité de HNO_2 supérieure à la solution initiale. La Figure 98 présente les concentrations à l'interface calculées pour un transfert de charge rapide ($k^\circ = 10^2 \text{ s}^{-1}$) où l'enclenchement du cycle autocatalytique a lieu (Figure 98 a) et pour un transfert de charge lent ($k^\circ = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) sans autocatalyse (Figure 98 b). On remarque une forte différence de concentration, en particulier pour NO et NO_2 . Ces deux espèces sont impliquées dans la régénération de l'espèce électroactive, or leurs concentrations identiques au départ dans les deux cas, diffèrent d'un facteur 10 000 après le balayage aller.

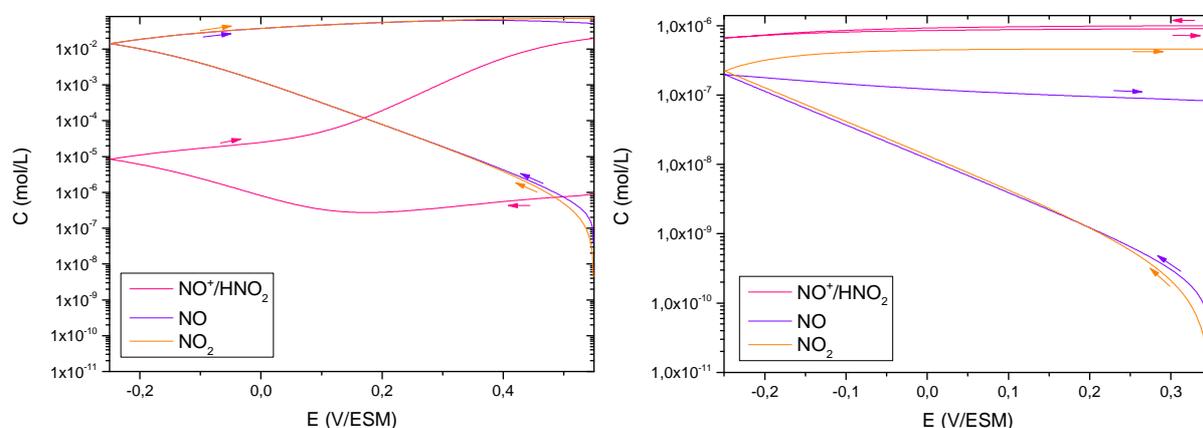


Figure 98 : Concentrations à l'interface calculées à partir de la simulation des voltammogrammes (Figure 97) dans le cas d'une constante $k^\circ = 10^2 \text{ s}^{-1}$ (a) et dans le cas d'une constante $k^\circ = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (b)

1.3.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons observé expérimentalement que le cycle autocatalytique de Schmid ne paraît pas s'enclencher sur acier inoxydable contrairement à l'or (dans les conditions étudiées). Il a pu être montré par la simulation que c'était vraisemblablement lié au fait que la couche d'oxyde présente sur acier inoxydable ralentit considérablement l'étape de transfert de charge.

2. MODELISATION CINETIQUE DU PROCESSUS DE REDUCTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR ACIER INOXYDABLE

Dans cette partie, nous cherchons à proposer une modélisation cinétique du processus de réduction de l'acide nitrique sur acier inoxydable. Les mesures d'impédance apportent des éléments de réponse sur les mécanismes de réduction possibles de l'acide nitrique pour les deux conditions expérimentales étudiées. Afin de conforter cette analyse qualitative et de quantifier la cinétique du mécanisme proposé, une modélisation de ces mesures est effectuée.

2.1 Etudes par spectroscopie d'impédance électrochimique

2.1.1 HNO_3 4 mol.L⁻¹ 40 °C

Une étude du processus de réduction de l'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ à 40°C par impédance a été effectuée afin d'obtenir des informations quantitatives sur la cinétique de réduction. Les essais ont été effectués à différents potentiels sur le domaine passif de l'acier inoxydable. Durant ces essais, l'état stationnaire est atteint après 20 min de polarisation, la perturbation appliquée ($\Delta E = 10$ mV) est suffisamment faible pour garantir la linéarité du système. Une boucle capacitive est observée (Figure 99), correspondant au transfert de charge. Le domaine des basses fréquences semble également montrer une deuxième boucle capacitive, masquée par la première. Cette deuxième boucle correspond certainement à une boucle d'adsorption, la diffusion n'intervenant pas dans ce mécanisme (cf. § 1.3.1). Le diagramme de Bode (Figure 100) montre qu'un élément à phase constante est présent (angle d'environ 85° sur plus de trois décades de fréquences).

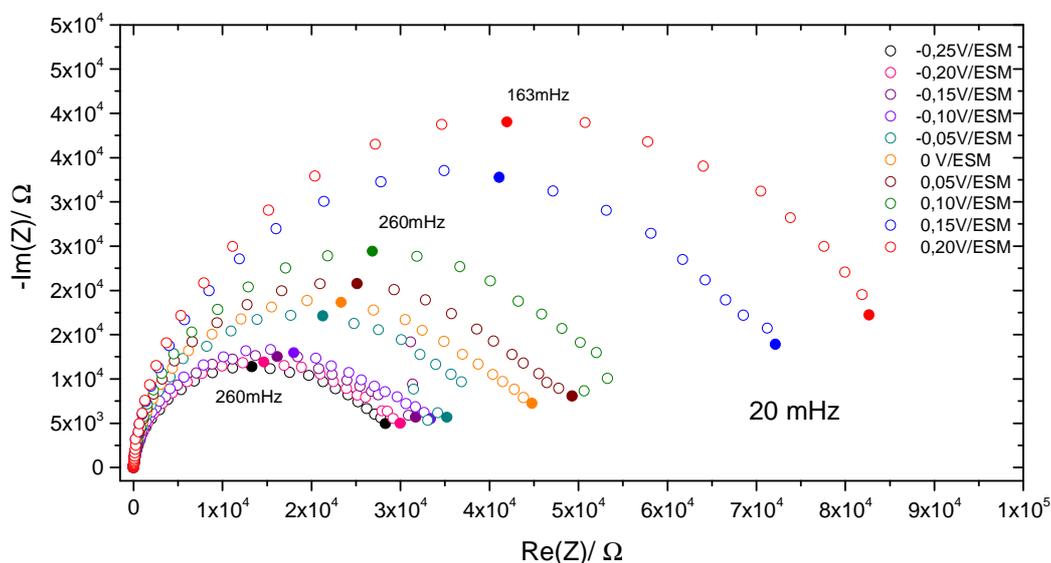


Figure 99 : Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'acier inoxydable en milieu acide nitrique (4 mol.L⁻¹ 40°C) à différents potentiels cathodiques

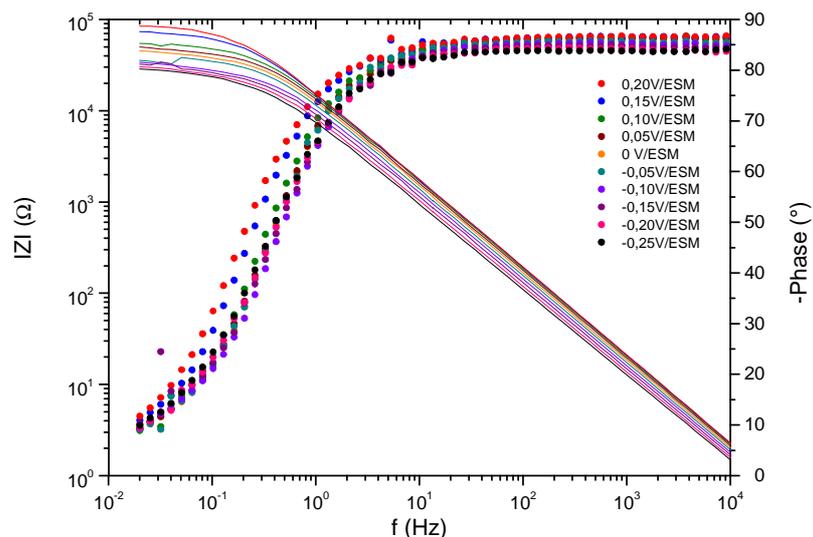


Figure 100 : Représentation de Bode corrigée des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'acier inoxydable en milieu acide nitrique (4M 40°C) à différents potentiels

L'ajout de nitrites dans la solution augmente le courant stationnaire mais l'allure des spectres d'impédance reste identique (Figure 101). Une première boucle correspondant au transfert de charge est observée, la deuxième boucle correspondant *a priori* à l'adsorption est plus marquée. Le diagramme de Bode (Figure 102) montre comme précédemment la présence d'un élément à phase constante (angle d'environ 85° sur plus de deux décades de fréquences).

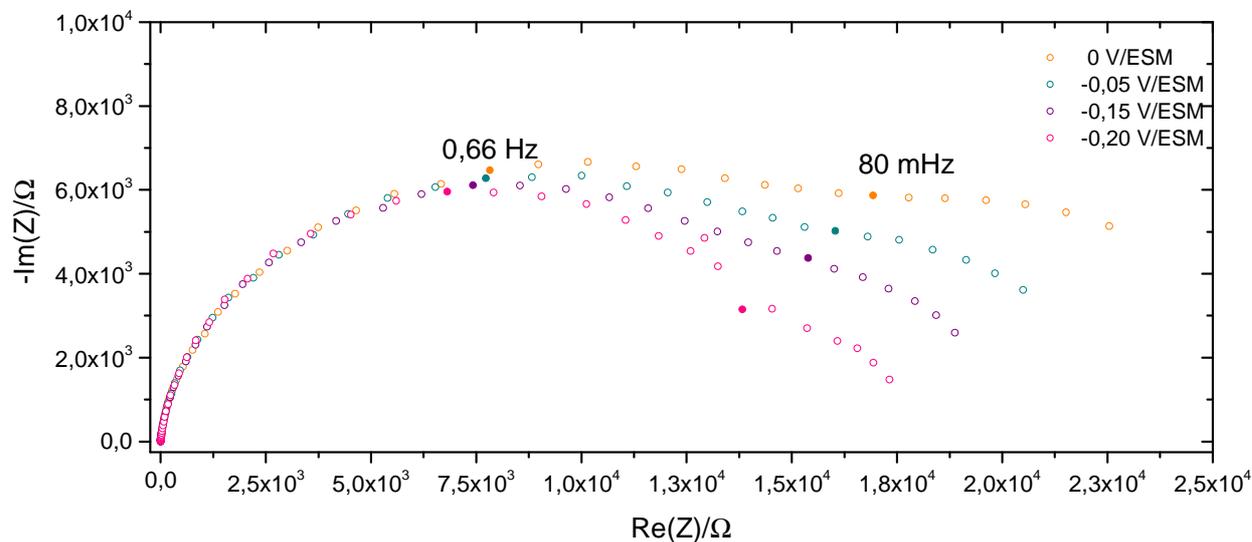


Figure 101 : Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'acier inoxydable en milieu acide nitrique (4M 40°C + 10⁻³ mol.L⁻¹ NaNO₂) à différents potentiels

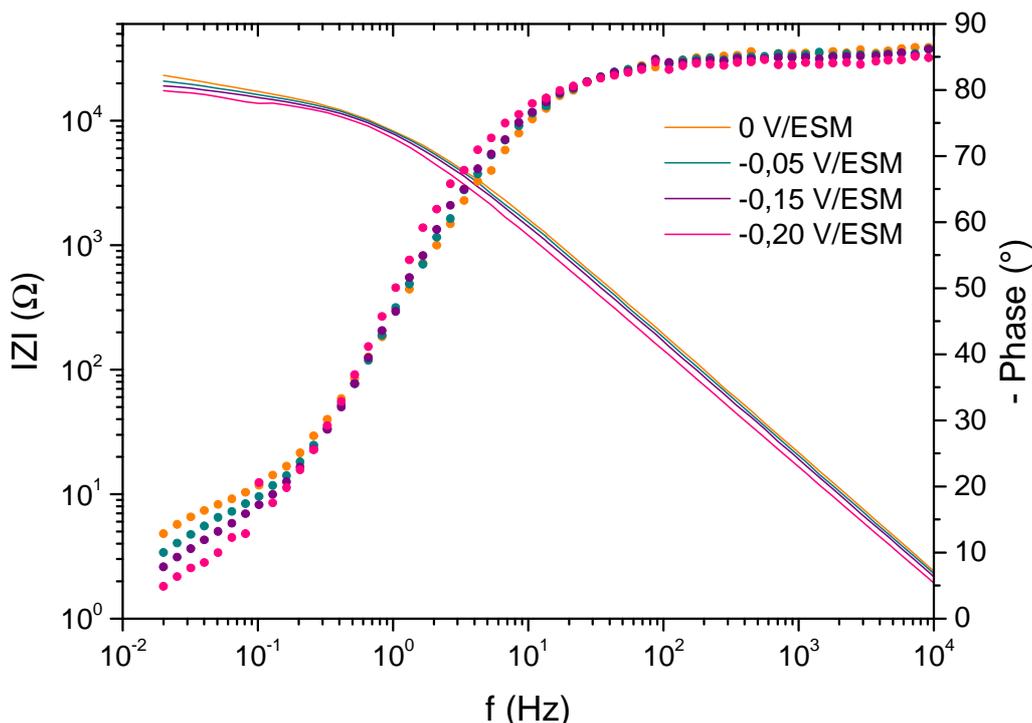


Figure 102 : Représentation de Bode corrigée de Re des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'acier inoxydable en milieu acide nitrique (4M 40°C + 10⁻³ mol.L⁻¹ NaNO₂) à différents potentiels

2.1.2 HNO₃ 8 mol.L⁻¹ 100°C

Une étude du processus de réduction de l'acide nitrique 8M à 100°C par impédance a également été effectuée. Les mesures ont été réalisées à différents potentiels cathodiques tout en restant dans le domaine passif de l'acier inoxydable. Durant ces mesures, l'état stationnaire est atteint après 20 min de polarisation. Le diagramme de Bode montre la présence d'un élément à phase constante (angle d'environ 85° sur plus de trois décades de fréquences). Sur le diagramme de Nyquist, une boucle capacitive correspondant au transfert de charge est observée (la fréquence caractéristique varie de 3 Hz à 100 mHz) et le domaine des basses fréquences montre une boucle inductive seulement visible pour les potentiels les plus cathodiques. Cette différence de comportement peut s'expliquer par la présence d'un deuxième transfert de charge aux potentiels les plus cathodiques faisant intervenir d'autres espèces intermédiaires adsorbées, comme le suggère l'étude bibliographique présentée dans le chapitre 1 et la différence de pente observée sur les chronoampérogrammes du paragraphe 2.1 dans ces conditions.

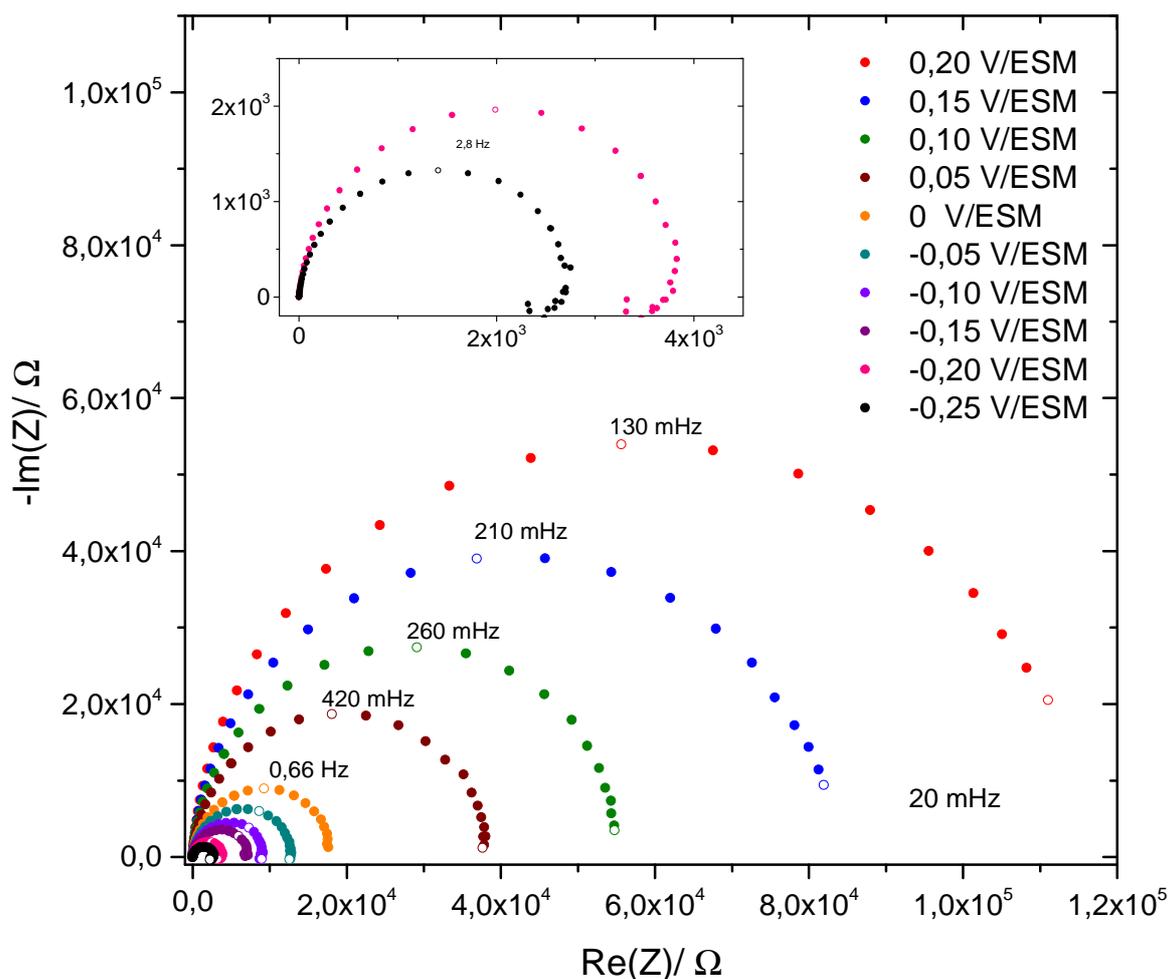


Figure 103 : Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'acier inoxydable en milieu acide nitrique (8 mol.L^{-1} $100 \text{ }^\circ\text{C}$) à différents potentiels

2.2 Modélisation de la cinétique de réduction de l'acide nitrique dans 4M 40°C

2.2.1 Ajustements des diagrammes d'impédance

Les principales étapes d'une modélisation cinétique par impédance sont décrites de manière succincte, l'ensemble des démonstrations étant détaillé dans de nombreux ouvrages [26, 154, 155].

Sur la base des observations des spectres d'impédance expérimentaux (§ 2.1), le circuit électrique équivalent de la Figure 104 peut être proposé pour simuler les résultats expérimentaux. Deux éléments en parallèle, un CPE (représentant le caractère capacitif non idéal de l'interface) et Z_f (représentant l'impédance faradique de l'interface), sont associés en série à la résistance d'électrolyte R_e .

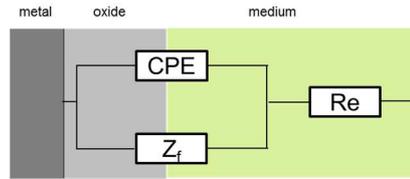
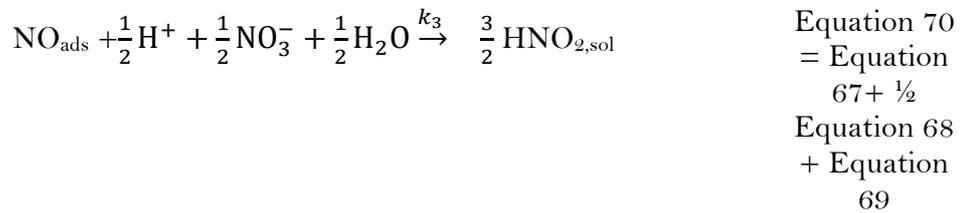
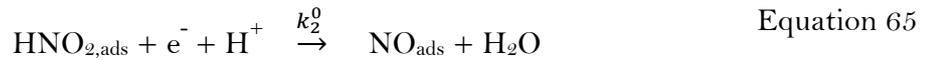


Figure 104 : Circuit électrique équivalent utilisé lors de l'ajustement des spectres expérimentaux présentés Figure 99 et Figure 100

2.2.2 Exploitation du Z_f

L'impédance faradique Z_f est calculée à partir de la séquence réactionnelle suivante du mécanisme de Schmid :



On retrouve les équilibres proposés par Lange *et al.* [21], mais nous avons simplifié les équations en combinant les réactions en solution et la réaction de désorption du NO. En effet, il ne semble pas que ces étapes soient limitantes, de plus cette séquence réactionnelle se rapproche du modèle proposé par Sicsic *et al.* [5, 22] sur électrode inerte. Nous avons décomposé l'étape de transfert de charge proposée par Sicsic, pour faire apparaître l'étape d'adsorption. En effet, d'après les expériences effectuées précédemment, les étapes d'adsorption et de transfert de charge peuvent être alternativement les étapes cinétiquement limitantes. Il nous semble donc important de faire apparaître ces deux processus individuellement.

Les paramètres cinétiques dont l'évolution régit l'impédance sont les concentrations des intermédiaires $\text{HNO}_{2,\text{ads}}$ et NO_{ads} en phase adsorbée.

Si θ_1 et θ_2 sont les fractions de l'interface recouvertes par ces adsorbats, et β la concentration superficielle pour un recouvrement complet (mol.cm^{-2}), on obtient, en admettant la validité d'une isotherme d'adsorption de Langmuir [26] :

$$[\text{HNO}_{2,\text{ads}}] = \beta\theta_1 \quad \text{Equation 71}$$

$$[\text{NO}_{\text{ads}}] = \beta\theta_2 \quad \text{Equation 72}$$

Leurs équations d'évolution sont les suivantes :

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = k'_1(1 - \theta_1 - \theta_2) - k'_2\beta\theta_1 \quad \text{Equation 73}$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = k'_2\beta\theta_1 - k'_3\beta\theta_2 \quad \text{Equation 74}$$

Avec :

$$k'_1 = k_1[HNO_2] \quad \text{Equation 75}$$

$$k'_2 = k^\circ_2 a_H \exp(b_2(E - E^\circ)) \quad \text{Equation 76}$$

$$b_2 = -\frac{\alpha_2 F}{RT} \quad \text{Equation 77}$$

$$k'_3 = k_3 \sqrt{a_N a_e a_H} \quad \text{Equation 78}$$

Avec : $a_H=5,64$, $a_e=0,834$, $a_N=5,64$: activité de H^+ , H_2O et NO_3^- pour une solution de HNO_3 de 4 mol.L^{-1} $40^\circ C$ [156] et E° : potentiel normal apparent de l'électrode ($0,34 \text{ V/ESM}$ [22])

En régime stationnaire, les taux de recouvrement θ_{1S} et θ_{2S} sont constants dans le temps, donc :

$$\beta \frac{d\theta_{1S}}{dt} = 0 = k'_1(1 - \theta_{1S} - \theta_{2S}) - k'_2\beta\theta_{1S} \quad \text{Equation 79}$$

$$\beta \frac{d\theta_{2S}}{dt} = 0 = k'_2\beta\theta_{1S} - k'_3\beta\theta_{2S} \quad \text{Equation 80}$$

Les taux de recouvrement stationnaires de $HNO_{2,ads}$ et NO_{ads} s'expriment selon :

$$\theta_{1S} = \frac{k'_1}{k'_1 + \frac{k'_2 k'_1}{k'_3} + k'_2\beta} \quad \text{Equation 81}$$

$$\theta_{2S} = \frac{k'_2}{k'_3} \theta_{1S} \quad \text{Equation 82}$$

Une linéarisation de l'Equation 79 et de l'Equation 80 est effectuée au point stationnaire (θ_S, E_S). $\Delta\theta$ et ΔE représentent les variations de θ et E autour de θ_S et E_S , telles que $E = E_S + \Delta E$ et $\theta = \theta_S + \Delta\theta$. L'équation d'évolution peut s'écrire selon un développement de Taylor [157].

$$\Delta E(t) = \Delta E \exp(j\omega t) \quad \text{Equation 83}$$

$$\Delta\theta(t) = \Delta\theta \exp(j\omega t) \quad \text{Equation 84}$$

Dans le cas de l'impédance, ΔE est de faible amplitude donc il est possible de négliger les termes d'ordre supérieur à 1. Ces équations se réduisent alors à des équations différentielles du premier ordre, linéaires et à coefficients constants :

$$\beta j\omega\Delta\theta_1 = -k'_1\Delta\theta_1 - k'_1\Delta\theta_2 - k'_2\beta\Delta\theta_1 - k'_2b_2\beta\theta_1\Delta E \quad \text{Equation 85}$$

$$\beta j\omega\Delta\theta_2 = k'_2\beta\Delta\theta_1 - k'_3\beta\Delta\theta_2 + k'_2b_2\beta\theta_1\Delta E \quad \text{Equation 86}$$

Soient :

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} = \frac{-k'_2b_2\beta\theta_{1s} - \frac{k'_1k'_2b_2\theta_{1s}}{j\omega + k'_3}}{j\omega\beta + k'_1 + k'_2\beta + \frac{k'_1k'_2}{j\omega + k'_3}} \quad \text{Equation 87}$$

$$\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} = \frac{k'_2b_2\theta_{1s} + k'_2\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E}}{j\omega + k'_3} \quad \text{Equation 88}$$

Le taux de recouvrement n'étant pas directement mesurable, la grandeur observable est le courant électrochimique i :

$$i = -FSk'_2\beta\theta_1 \quad \text{Equation 89}$$

Soit le courant stationnaire i_s :

$$i_s = -FSk'_2\beta\theta_{1s} \quad \text{Equation 90}$$

La différenciation de i (Equation 89) en (θ_s, E_s) s'écrit :

$$\Delta i = -FS(k'_2\beta\Delta\theta_1 + k'_2b_2\beta\theta_{1s}\Delta E) \quad \text{Equation 91}$$

Il vient l'expression de l'impédance faradique :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta i}{\Delta E} = -FS(k'_2\beta\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + k'_2b_2\beta\theta_{1s}) \quad \text{Equation 92}$$

Le couplage de l'Equation 92 et l'Equation 87 permet d'exprimer l'impédance faradique Z_f en fonction des différentes constantes cinétiques. Les paramètres du circuit équivalent présenté sur la Figure 104 (CPE, constantes cinétiques et R_e) peuvent être maintenant ajustés sur les résultats expérimentaux. Les paramètres fixés arbitrairement sont $\beta = 1.10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ et $[\text{HNO}_2] = 1.10^{-8} \text{ mol.cm}^{-3}$.

Les ajustements obtenus pour différentes surtensions cathodiques sont présentés Figure 105 et les deux potentiels extrêmes, pour plus de clarté, en Figure 106. Les ajustements décrivent de façon satisfaisante les points expérimentaux.

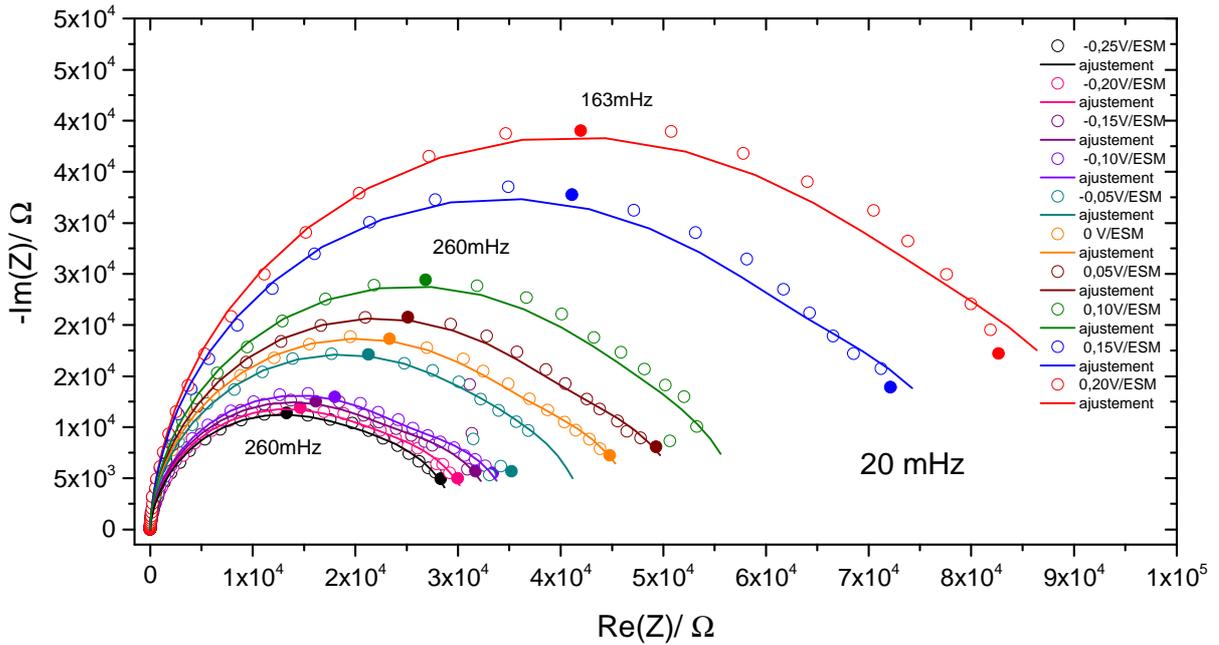


Figure 105 : Représentation de Nyquist des spectres d'impédance obtenus sur acier inoxydable dans HNO_3 (4M 40°C) pour différents potentiels et leur ajustement

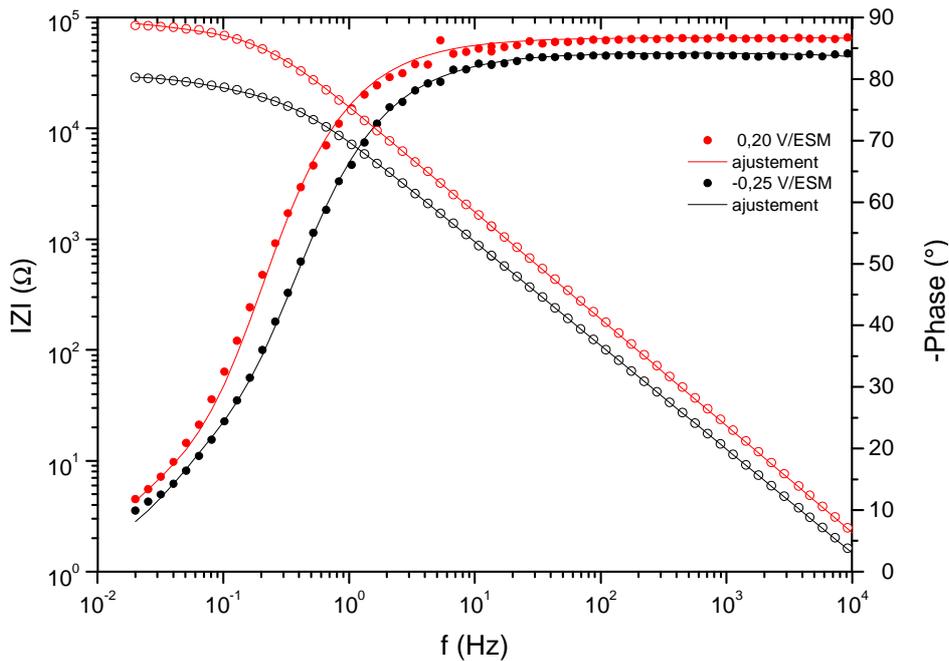


Figure 106 : Représentation de Bode corrigée des spectres d'impédance obtenus sur acier inoxydable dans HNO_3 (4M 40°C) pour différents potentiels et leur ajustement

Les valeurs des constantes obtenues à partir de l'ajustement des spectres sont données ci-dessous. Elles correspondent à la valeur moyenne obtenue sur l'ensemble des potentiels (est également donné l'intervalle associé à la dispersion des résultats).

$$k_1 = 0,03 \pm 0,02 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$k_2^0 = 6.10^{-4} \pm 2.10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ et } \alpha_2 = 0,25 \pm 0,05$$

$$k_3 = 10 - 10^7 \text{ s}^{-1}$$

On note que les ajustements sont identiques quelle que soit la valeur de k_3 (entre 10^{-10} à 10^7): le spectre d'impédance n'est pas influencé par la valeur de la constante k_3 choisie. L'équilibre 3 (Equation 70) ne semble donc pas être une étape limitante du mécanisme réactionnel. Ainsi la désorption de l'espèce réduite formée (NO_{ads}) et sa réoxydation en solution par HNO_3 pour former à nouveau l'espèce électroactive HNO_2 n'apparaissent pas être une étape limitante du mécanisme de réduction de HNO_3 sur acier inoxydable.

Les valeurs des autres constantes cinétiques k_1 et k_2 seront discutées plus en détail au paragraphe 2.2.4.

2.2.3 Exploitation du CPE

A partir des paramètres CPE (Q et α) ajustés sur les résultats expérimentaux pour chacun des potentiels, une capacité équivalente est calculée par la formule de Brug. En effet, nous faisons l'hypothèse que le caractère non idéal du comportement capacitif vient d'une distribution surfacique de constantes de temps. Les valeurs de capacité obtenues sont comprises entre 12 et 20 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figure 107).

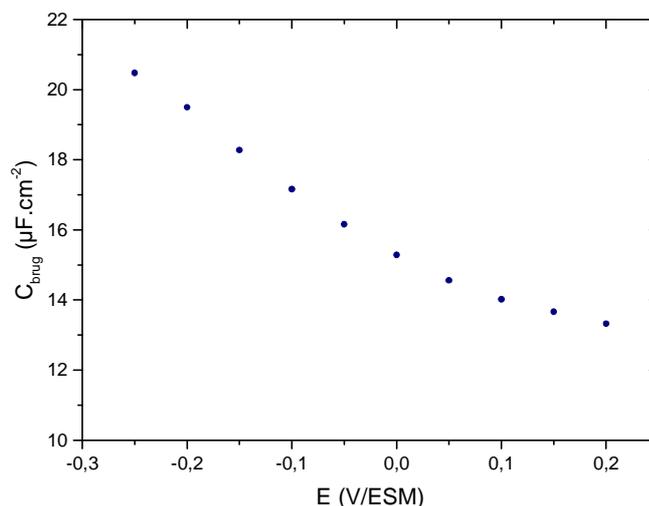


Figure 107 : Evolution de la capacité équivalente en fonction du potentiel de polarisation

De la même façon que précédemment (Chapitre 4), l'inverse de la capacité au carré a été tracé en fonction du potentiel. Une droite est obtenue, la relation de Mott-Schottky semble donc vérifiée (Figure 108). On peut donc raisonnablement conclure que le comportement capacitif observé à haute fréquence peut être associé à la charge d'espace, c'est-à-dire au caractère semi-conducteur de la couche d'oxyde, bien que les valeurs de capacité obtenues soient proches de celles d'une double couche.

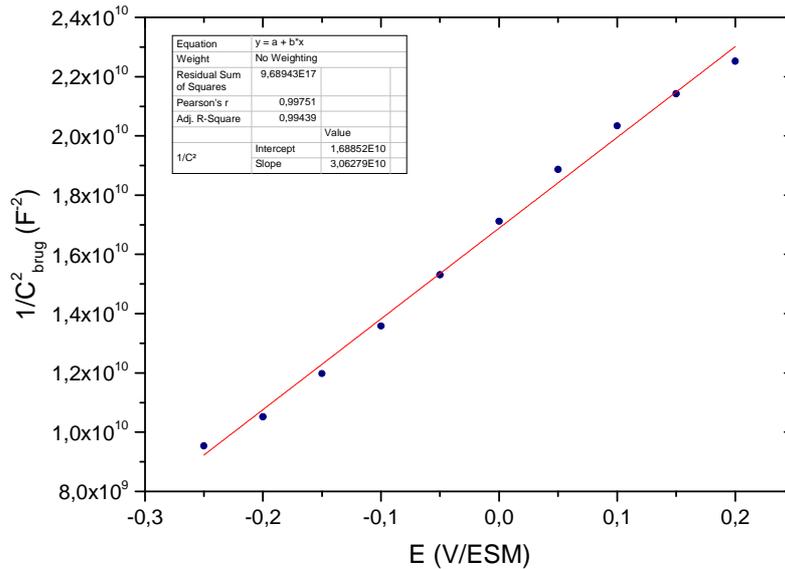


Figure 108 : Représentation de Mott-Schottky de la capacité équivalente obtenue à partir des paramètres CPE.

La pente positive suggère un semi-conducteur de type n. Un nombre de porteurs de charge est calculé à partir de celle-ci : $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur est cohérente avec la valeur obtenue pour l'acier inoxydable dans le Chapitre 4 dans le cas du couple Fe(III)/Fe(II) en milieu sulfurique ($1,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Le potentiel de bandes plates est déterminé à partir de la représentation de Mott-Schottky : $-0,55 \text{ V/ESM}$. La valeur obtenue est cohérente avec celle déterminée précédemment (Chapitre 4) et proche de celles observées dans la littérature (de $-0,65$ à $-0,40 \text{ V/ESM}$) [64, 158]. Cette cohérence d'ensemble permet d'être relativement confiant sur le fait que la capacité équivalente mesurée est bien à associer à la charge d'espace dans la couche d'oxyde. On note néanmoins que l'ordre de grandeur des valeurs de capacité mesurée (12 et $20 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) n'est pas si éloigné de celui d'une double couche électrochimique en milieu nitrique ($40 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ mesuré sur or [5]). Bien que négligée dans notre approche, il est possible qu'elle puisse avoir également une influence sur la capacité équivalente mesurée.

La Figure 109 représente la variation de l'épaisseur de la couche de charge d'espace avec le potentiel appliqué, calculée *via* l'Equation 60. Ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues dans le Chapitre 4. Elles sont inférieures à la valeur de l'épaisseur de la couche d'oxyde. On confirme que la zone affectée par la charge d'espace est bien incluse dans la couche d'oxyde. L'inverse aurait été non satisfaisant d'un point de vue physique. Cette vérification permet encore d'asseoir un peu plus solidement le fait que la capacité équivalente mesurée correspond à celle d'une couche de charge d'espace.

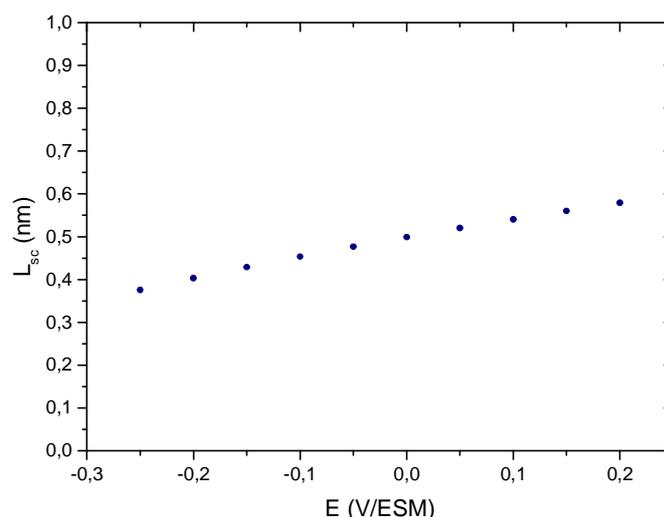


Figure 109 : Variation de l'épaisseur de la couche de charge d'espace avec le potentiel appliqué

2.2.4 Modélisation du courant stationnaire

Afin de vérifier la cohérence des valeurs de constantes déterminées par spectroscopie d'impédance électrochimique, nous avons essayé de comparer l'évolution en fonction du potentiel du courant stationnaire calculé à partir de l'Equation 90 (en utilisant les valeurs des constantes cinétiques déterminées par impédance) avec celui mesuré expérimentalement. Comme le montre la Figure 110, les valeurs de constantes déterminées par impédance permettent de simuler correctement la densité de courant stationnaire (Equation 90). La petite différence observée en particulier pour les potentiels les plus cathodiques, peut être attribuée à l'incertitude sur les concentrations en espèces nitreuses. Cette comparaison permet donc encore de vérifier la cohérence d'ensemble, que ce soit la séquence réactionnelle proposée pour modéliser le mécanisme mais également les valeurs des constantes cinétiques qui ont été déterminées.

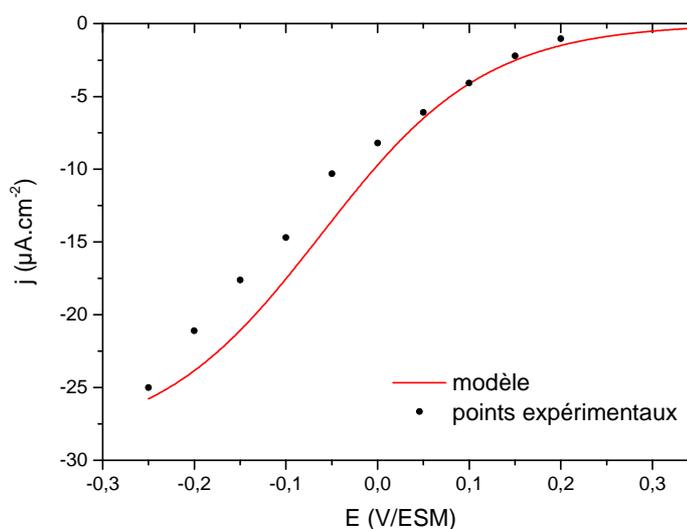


Figure 110 : Evolution de la densité de courant stationnaire en fonction du potentiel. (4 mol.L⁻¹ 40°C)

A notre connaissance, c'est la première fois que les constantes cinétiques des différentes étapes du mécanisme de Schmid ont été déterminées sur acier inoxydable. Il n'est donc pas possible de confronter ces résultats à d'autres de la littérature dans des conditions similaires. Une comparaison avec les valeurs déterminées sur matériau inerte est en revanche possible pour certaines réactions. En ce qui concerne la modélisation de Lange *et al.* [21], les valeurs de la constante d'adsorption apparente ($2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) et de transfert de charge ($1\cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) sont très supérieures à nos valeurs ($0,03 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $6\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) comme attendu sur une électrode moins conductrice. Dans le chapitre précédent, nous avons en effet montré que les constantes cinétiques de transfert de charge sur or et sur acier inoxydable différaient de 4 ordres de grandeur dans le cas d'un transfert de charge monoélectronique (réduction du Fe^{III}). Par contre, nous avons choisi de ne pas comparer nos valeurs avec celles obtenues par Sicsic *et al.* [22] sur or. Il semble que les valeurs calculées par Sicsic soient entachées d'une erreur dans les coefficients d'activité.

2.3 Modélisation de l'impédance dans HNO_3 8 mol.L⁻¹ 100°C

L'allure des mesures électrochimiques réalisées dans HNO_3 8 mol.L⁻¹ 100°C (§ 1.1 & 2.1.2) diffère aux fortes surtensions cathodiques de celles réalisées dans HNO_3 4 mol.L⁻¹ 100°C (§ 1.1 & 2.1.1) : d'une part, par une rupture de pente sur les courbes intensité-potential stationnaires (Figure 92) et d'autre part, par la présence d'une boucle inductive supplémentaire à basse fréquence (Figure 102 vs. Figure 99). Ceci ne peut être modélisé par la séquence réactionnelle proposée ci-dessus qui ne considérerait qu'un seul mécanisme sur tout le domaine de potentiel (hypothèse confortée par le bon ajustement du modèle sur les spectres expérimentaux). Dans les conditions plus sévères étudiées ici (concentration, pH, température), il apparaît donc nécessaire de considérer un processus supplémentaire. En accord avec ce qui est montré de la littérature sur matériau noble (Figure 6), nous proposons qu'aux plus fortes surtensions cathodiques, NO_{ads} (produit de la réaction de transfert de charge, Equation 75) puisse lui-même se réduire selon la réaction suivante :



Ainsi les équations d'évolution deviennent :

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = k'_1(1 - \theta_1 - \theta_2) - k'_2\beta\theta_1 \quad \text{Equation 73}$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = k'_2\beta\theta_1 - k'_3\beta\theta_2 - k'_4\beta\theta_2 \quad \text{Equation 94}$$

Avec :

$$k'_1 = k_1[\text{HNO}_2] \quad \text{Equation 75}$$

$$k'_2 = k_2^\circ a_H \exp(b_2(E - E_2^\circ)) \quad \text{Equation 76}$$

$$b_2 = -\frac{\alpha_2 F}{RT} \quad \text{Equation 77}$$

$$k'_4 = k^\circ_4 \exp(b_4(E - E_4^\circ)) \quad \text{Equation 95}$$

$$b_4 = -\frac{\alpha_4 F}{RT} \quad \text{Equation 96}$$

$$k'_3 = k_3 \sqrt{a_N a_e a_H} \quad \text{Equation 78}$$

Avec : a_H (8,74), a_e (0,913), a_N (8,74) : activité de H^+ , H_2O et NO_3^- pour une solution de HNO_3 de 8 mol.L⁻¹ 100 °C [156]

E_2° et E_4° : potentiels normaux apparents des réactions électrochimiques (0,34 V/ESM [5] et 0,91 V/ESM [147])

En régime stationnaire, les taux de recouvrement θ_{1S} et θ_{2S} sont constants dans le temps, donc :

$$\beta \frac{d\theta_{1S}}{dt} = 0 = k'_1(1 - \theta_{1S} - \theta_{2S}) - k'_2\beta\theta_{1S} \quad \text{Equation 79}$$

$$\beta \frac{d\theta_{2S}}{dt} = 0 = k'_2\beta\theta_{1S} - k'_3\beta\theta_{2S} - k'_4\beta\theta_{2S} \quad \text{Equation 97}$$

Les taux de recouvrement stationnaires de $HNO_{2,ads}$ et NO_{ads} s'expriment selon :

$$\theta_{1S} = \frac{k'_1}{k'_1 + \frac{k'_2 k'_1}{k'_3 + k'_4} + k'_2\beta} \quad \text{Equation 98}$$

$$\theta_{2S} = \frac{k'_2}{k'_3 + k'_4} \theta_{1S} \quad \text{Equation 99}$$

Comme précédemment, une linéarisation de l'Equation 73 et de l'Equation 94 est effectuée au point stationnaire (θ_s, E_s). $\Delta\theta$ et ΔE représentent les variations de θ et E autour de θ_s et E_s , telles que $E = E_s + \Delta E$ et $\theta = \theta_s + \Delta\theta$. L'équation d'évolution peut s'écrire selon un développement de Taylor [157].

$$\Delta E(t) = \Delta E \exp(j\omega t) \quad \text{Equation 83}$$

$$\Delta\theta(t) = \Delta\theta \exp(j\omega t) \quad \text{Equation 84}$$

Dans le cas présent, les équations se réduisent alors à :

$$\beta j\omega \Delta\theta_1 = -k'_1 \Delta\theta_1 - k'_1 \Delta\theta_2 - k'_2 \beta \Delta\theta_1 - k'_2 b_2 \beta \theta_1 \Delta E \quad \text{Equation 85}$$

$$\beta j\omega \Delta\theta_2 = k'_2 \beta \Delta\theta_1 - k'_3 \beta \Delta\theta_2 - k'_4 \beta \Delta\theta_2 + k'_2 b_2 \beta \theta_1 \Delta E - k'_4 b_{42} \beta \theta_2 \Delta E \quad \text{Equation 100}$$

Soient

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} = \frac{-k'_2 b_2 \beta \theta_{1S} - \frac{k'_1 k'_2 b_2 \theta_{1S} - k'_1 k'_2 b_4 \theta_{2S}}{j\omega + k'_3 + k'_4}}{j\omega \beta + k'_1 + k'_2 \beta + \frac{k'_1 k'_2}{j\omega + k'_3 + k'_4}} \quad \text{Equation 101}$$

$$\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} = \frac{k'_2 b_2 \theta_{1S} + k'_2 \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} - k'_4 b_4 \theta_{2S}}{j\omega + k'_3 + k'_4} \quad \text{Equation 102}$$

Le taux de recouvrement n'étant pas directement mesurable, la grandeur observable est le courant électrochimique i :

$$i = -FS(k'_2\beta\theta_1 + k'_4\beta\theta_2) \quad \text{Equation 103}$$

Et le courant électrochimique à l'état stationnaire est donné par :

$$i_S = -FS(k'_2\beta\theta_{1S} + k'_4\beta\theta_{2S}) \quad \text{Equation 104}$$

La différenciation de l'équation du courant faradique en (θ_S, E_S) s'écrit :

$$\Delta i = -FS(k'_2\beta\Delta\theta_1 + k'_4\beta\Delta\theta_2 + k'_2 b_2 \beta \theta_{1S} \Delta E + k'_4 b_4 \beta \theta_{2S} \Delta E) \quad \text{Equation 105}$$

Il vient l'expression de l'impédance faradique :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{\Delta i}{\Delta E} = -FS(k'_2\beta \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + k'_4\beta \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + k'_2 b_2 \beta \theta_{1S} + k'_4 b_4 \beta \theta_{2S}) \quad \text{Equation 106}$$

Le même circuit équivalent que dans les conditions HNO_3 4 mol.L⁻¹ 40°C (Figure 104) hormis pour l'expression de Z_F (Equation 106 au lieu de l'Equation 92) a été utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux. Des simulations ont été effectuées à trois potentiels et sont présentées respectivement Figure 111, Figure 112 et Figure 113. Les spectres expérimentaux (en particulier, les boucles capacitives et inductives des potentiels plus cathodiques) sont décrits de manière satisfaisante par le modèle.

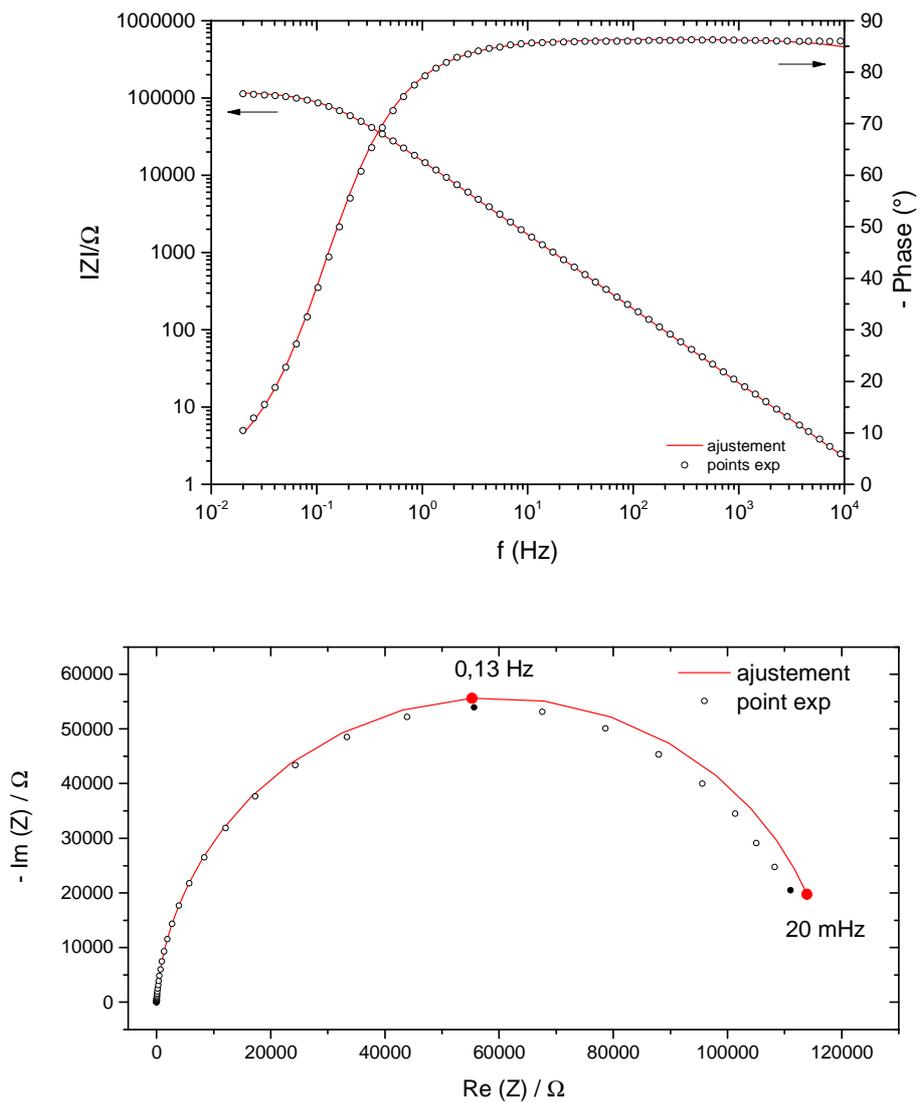


Figure 111 : Représentation de Nyquist et de Bode du spectre d'impédance expérimental et simulé (0,20 V/ESM), obtenu dans l'acide nitrique à 8 mol.L⁻¹ 100°C sur électrode d'acier inoxydable

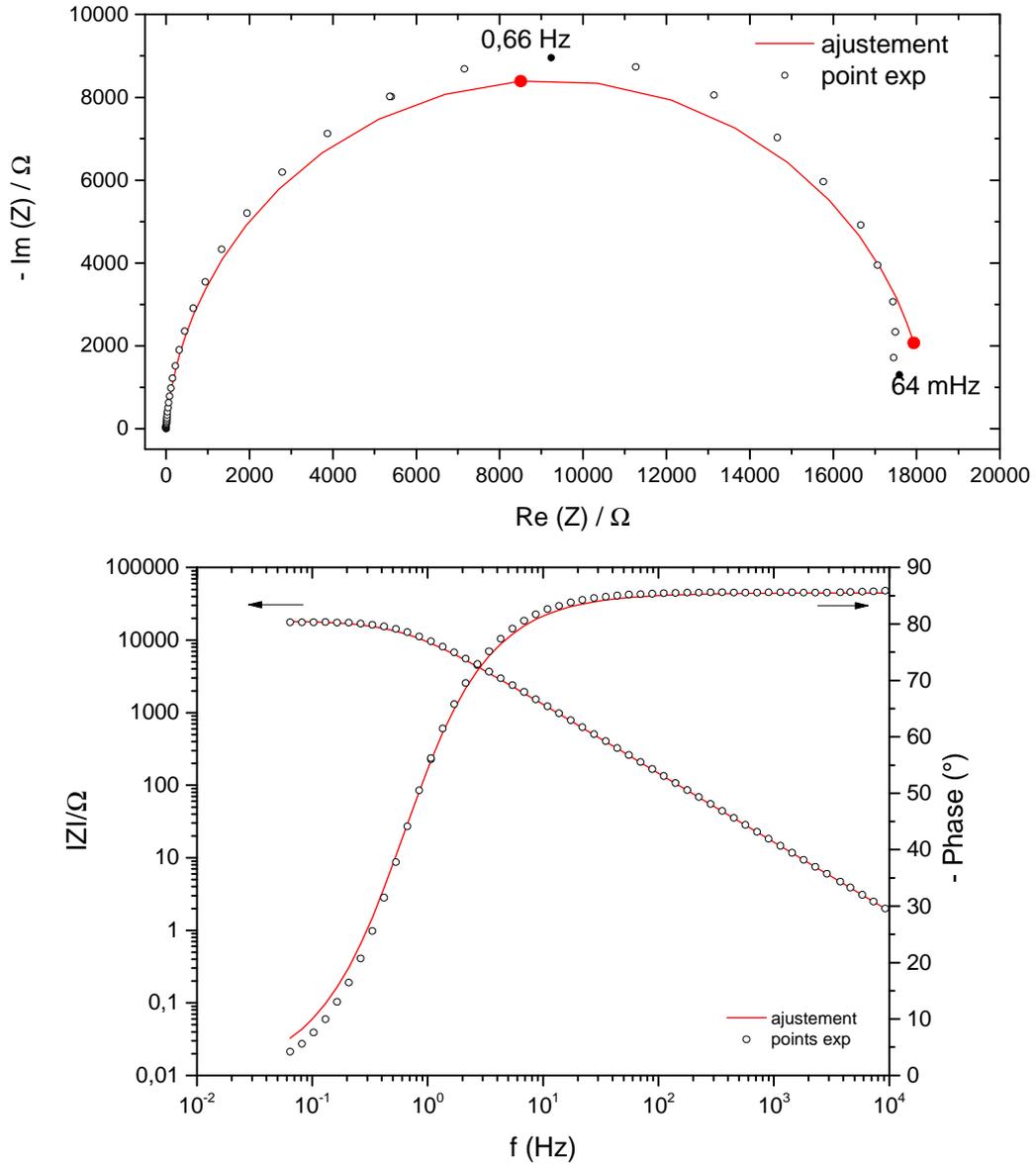


Figure 112 : Représentation de Nyquist et de Bode du spectre d'impédance expérimental et simulé (0 V/ESM), obtenu dans l'acide nitrique à 8 mol.L^{-1} 100°C sur électrode d'acier inoxydable

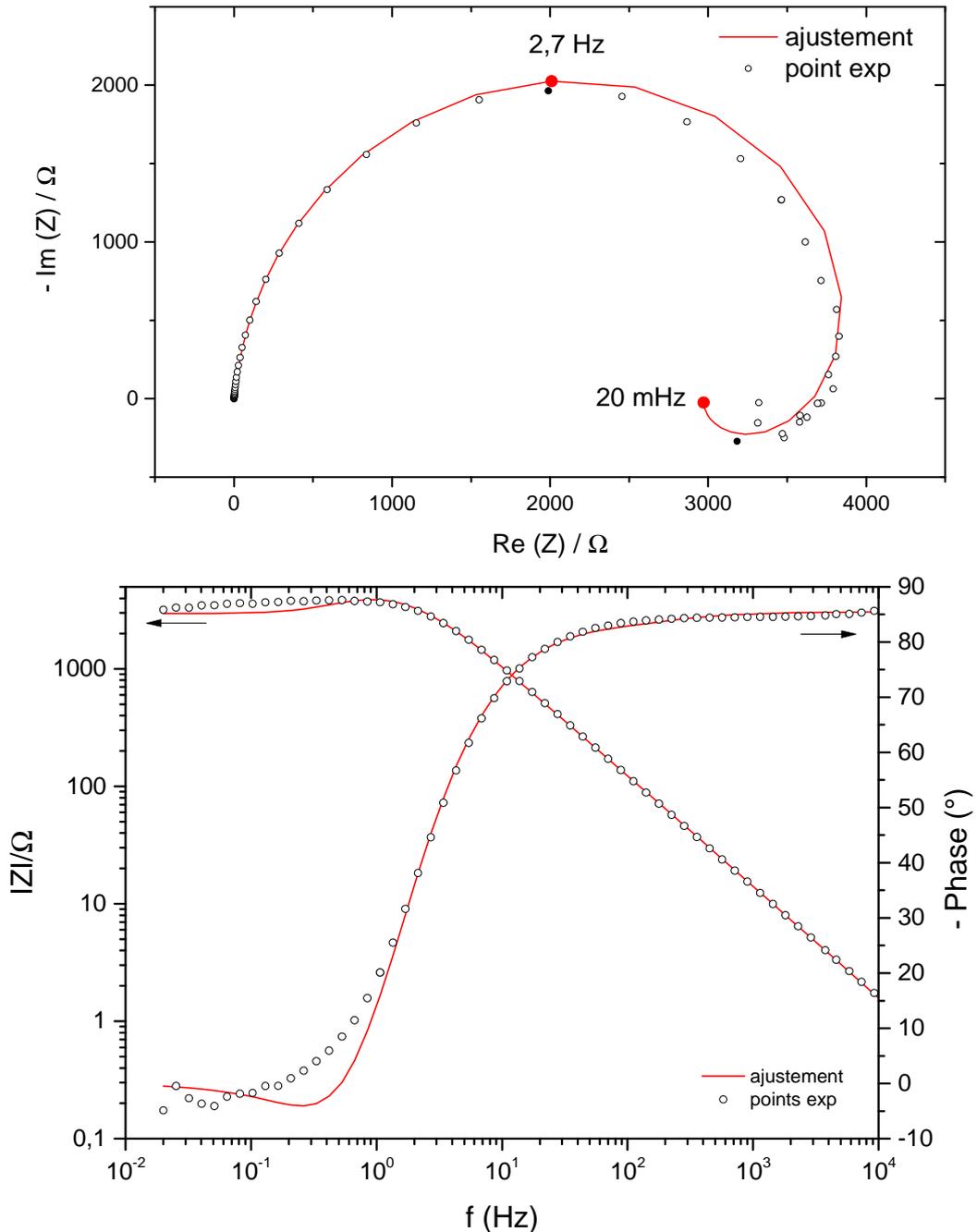


Figure 113 : Représentation de Nyquist et de Bode du spectre d'impédance expérimental et simulé (-0,20 V/ENH), obtenu dans l'acide nitrique à 8 mol.L⁻¹ 100°C sur électrode d'acier inoxydable

Ces simulations ont été obtenues avec les constantes cinétiques suivantes (valeurs moyennes obtenues sur les différents potentiels) :

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 0,5 \pm 0,4 \text{ cm.s}^{-1} \\
 k_2^{\circ} &= 5.10^{-2} \pm 4.10^{-2} \text{ s}^{-1} \\
 k_3 &= 1.10^{-4} \pm 2.10^{-4} \text{ s}^{-1} \\
 k_4^{\circ} &= 1,7.10^{-5} \pm 0,4.10^{-5} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Les valeurs des constantes cinétiques k_1 et k_2° obtenues dans les conditions HNO_3 8 mol.L⁻¹ 100 °C sont plus importantes d'1 à 2 ordres de grandeur par rapport à celles mesurées dans HNO_3 4 mol.L⁻¹ 40°C (il ne parait pas légitime de discuter de l'évolution de la constante k_3 , car elle n'a pu être déterminée précisément dans les conditions HNO_3 4 mol.L⁻¹ 40°C). Ceci semble cohérent avec l'augmentation de la température. En faisant l'hypothèse raisonnable que l'évolution de ces deux constantes est uniquement liée à la variation de température (et non à la variation de concentration en HNO_3), on peut chercher à estimer l'énergie d'activation liée à ces deux processus (d'adsorption de HNO_2 – k_1 – et de transfert de charge – k_2°) en supposant qu'elle suive la loi classique d'Arrhenius $k = A \exp(-E_a/RT)$. On obtient ainsi $E_a(k_1) \sim 46$ kJ/mol et $E_a(k_2) \sim 72$ kJ/mol, ce qui semble des ordres de grandeur d'énergie d'activation tout à fait cohérents avec ce type de processus.

L'évolution de la densité de courant (Equation 104) a été simulée en fonction du potentiel en utilisant les mêmes valeurs de constantes cinétiques (Figure 114). On obtient un bon accord entre la simulation et l'expérience, ce qui conforte le mécanisme et le jeu de constantes cinétiques obtenu par impédance.

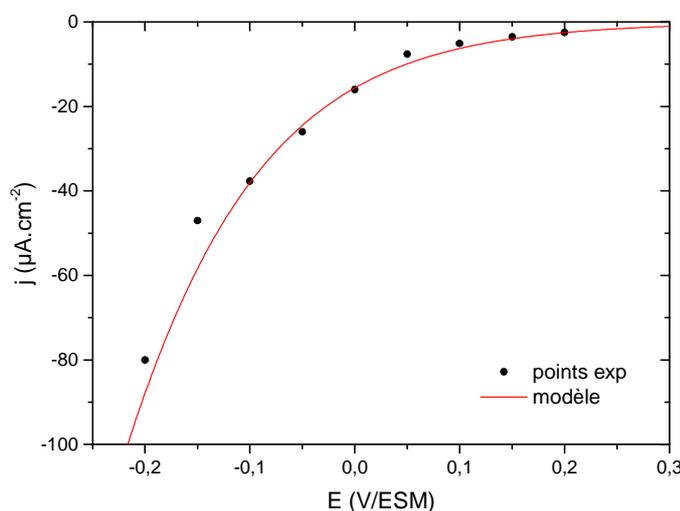


Figure 114 : Evolution de la densité de courant stationnaire en fonction du potentiel. (8 mol.L⁻¹ 100°C)

2.4 Synthèse des résultats de modélisation

Les séquences réactionnelles proposées pour les deux conditions expérimentales étudiées (4 mol.L⁻¹ 40°C et 8 mol.L⁻¹ 100°C) ont été modélisées. Dans un premier temps l'ajustement des spectres d'impédance a permis d'obtenir les valeurs de constantes cinétiques. Puis la modélisation de la densité de courant stationnaire, à partir de ces constantes, a permis de valider le mécanisme et les valeurs de constantes cinétiques. Les mécanismes impliqués dans la réduction de l'acide nitrique concentré semblent donc être identiques sur acier inoxydable et sur or. Néanmoins, le fort ralentissement des transferts de charge ne permet pas d'accumuler suffisamment de produits pour enclencher l'autocatalyse. Ceci est vérifié dans nos expériences. Mais ces expériences ont été réalisées sur des temps relativement courts (6h). Et

il a été montré dans la littérature que l'autocatalyse s'enclenchait parfois sur acier inoxydable après une durée conséquente (> 100 h) et surtout dans des milieux confinés où l'accumulation d'espèces est importante. Notons que la présence d'ions Fe^{III} , en solution, catalyse la réaction de réduction de l'acide nitrique concentré. La dissolution lente mais progressive de l'acier inoxydable peut entraîner une accumulation d'ions Fe^{III} en solution et ainsi catalyser la réaction de réduction. Une étude de l'influence de ces ions en solution serait à envisager. Mais les fortes incertitudes des valeurs de modélisations sont surtout dues aux nombreux équilibres en solutions impliquant de nombreuses espèces non détectées et donc non quantifiables. De plus les CV et les mesures d'impédance permettent de mettre en évidence uniquement les étapes cinétiquement limitantes.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif général de cette thèse était d'étudier la réduction de l'acide nitrique sur une couche d'oxyde formée sur acier inoxydable 304L, utilisé pour le traitement recyclage du combustible usé du point de vue du mécanisme, de la cinétique et de la modélisation. L'étude bibliographique a montré que la réduction de l'acide a été étudiée de façon assez poussée sur matériau noble (or, platine). Aussi, un axe directeur de ce travail est d'étudier ce qu'il est possible ou non de transposer au cas de l'acier inoxydable 304L. La principale différence entre les matériaux nobles et les aciers oxydables est liée à la présence ou non d'un film passif. Un objectif majeur de la thèse a donc été d'étudier spécifiquement le rôle de la couche passive sur la cinétique de réduction de l'acide nitrique.

L'étude bibliographique a montré que le système acide nitrique/acier inoxydable 304L est complexe :

- au regard de la couche d'oxyde formée sur l'acier inoxydable 304L qui résulte d'un processus de formation/dissolution continu, qui est constituée des plusieurs éléments (chrome et fer) et qui a des propriétés électriques visiblement encore controversées (mode de semi-conduction, ...);
- au regard du processus de réduction avec l'intervention d'une espèce électroactive qui n'est pas HNO_3 , d'intermédiaires réactionnels multiples, de plusieurs étapes potentiellement limitantes (adsorption/désorption, transfert de charge, chimie hétérogène et/ou homogène) et d'un aspect autocatalytique.

La complexité de ce système acide nitrique/acier inoxydable nous a amené à proposer une démarche en deux étapes.

Dans une première étape, nous nous sommes d'abord intéressés à l'étude d'une réaction de transfert de charge « simple » (couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$) sur matériau noble (or), sur zirconium passivé et sur acier inoxydable passivé. Un préalable nécessaire a été l'établissement d'un protocole destiné à préparer de manière maîtrisée la surface des matériaux : nettoyage électrochimique de l'électrode d'or, formation d'une couche d'oxyde maîtrisée en surface du zirconium (par polarisation anodique avec suivi de l'épaisseur par spectroscopie d'impédance électrochimique et XPS) et de l'acier inoxydable. Sur ces trois matériaux, la cinétique de réduction du $\text{Fe}(\text{III})$ a été étudiée par des méthodes électrochimiques complémentaires (CV, SIE et SECM). Pour les trois substrats, ces trois techniques ont donné des résultats concordants, ce qui permet d'être confiant sur les valeurs obtenues. Il est néanmoins montré que la technique des courbes d'approche est en limite d'applicabilité pour les substrats passivés (la cinétique est trop lente pour être exploitée).

Il a été montré que la cinétique de réduction est fortement ralentie par la présence de la couche d'oxyde et que l'acier inoxydable 304L présente un comportement intermédiaire entre l'or et le zirconium. La constante cinétique de réduction du Fe^{III} est diminuée de 4 à 5 ordres de grandeur pour l'acier inoxydable et de 4 à 7 ordres de grandeur pour le zirconium. Dans le cas du zirconium et de l'acier inoxydable, un lien apparent a été mis en évidence entre la constante cinétique de réduction et les propriétés le mode de conduction électronique dans la couche passive. Pour les couches les plus épaisses (environ supérieures à 5 nm), le mode de conduction est majoritairement lié aux propriétés semi-conductrices de la couche (les porteurs

de charges étant les électrons, puisque nous avons montré que les couches passives formées se comportaient comme des semi-conducteurs de type n). Pour les couches passives les plus fines (autour de 3 nm), le transfert de charge est notablement plus rapide que pour les couches les plus épaisses : il est possible que pour ces couches un transfert d'électron par effet tunnel puisse également avoir lieu.

Ayant une meilleure compréhension du phénomène de transfert de charge à travers le film passif, l'étude s'est poursuivie dans une seconde étape, avec le système d'intérêt l'acide nitrique/acier inoxydable. L'étude a été réalisée dans différentes conditions de concentration (4 et 8 mol.L⁻¹) et de température (40 et 100°C) afin d'avoir des conclusions assez générales au milieu nitrique (et non spécifiques d'une condition particulière). Des essais ciblés (chronoampérométrie, spectroscopie d'impédance électrochimique) et leur modélisation ont permis de montrer que le mécanisme de réduction de l'acide nitrique ayant lieu sur acier inoxydable passivé est identique au mécanisme proposé par Schmid sur matériau noble (similaire à ceux proposés par Lange *et al.* [21] et Sicsic *et al.* [22]). Néanmoins, l'étape de transfert de charge est fortement ralentie (en cohérence avec ce qui a été montré pour le Fe^{III}). Ceci a pour conséquence de ne pas enclencher le phénomène d'autocatalyse de la réduction de l'acide nitrique (du moins pour la gamme de potentiel retenue pour notre étude) tel qu'il existe sur matériau noble. De plus, l'ajustement du modèle de ce mécanisme sur les résultats expérimentaux a permis de trouver un jeu de constantes cinétiques pour les différentes étapes réactionnelles.

Sur ces aspects, les objectifs de la thèse semblent avoir été atteints. Un certain nombre de perspectives présenteraient un intérêt certain pour la compréhension et la modélisation d'un tel système :

- Concernant les aspects de semi-conduction, une étude plus approfondie permettrait peut-être de trouver un paramètre à relier à la constante cinétique de transfert de charge, plus pertinent que le nombre de porteurs de charge N_0 . Ce dernier correspond au nombre de porteurs de charges en volume dans l'oxyde. On peut penser par exemple, que le nombre de porteurs de charge disponibles à l'interface oxyde / solution, résultant de la courbure de bandes, serait plus approprié. De plus, la mobilité de ces porteurs serait également un paramètre important à considérer dans les aspects de semi-conduction. Enfin une modélisation de ces aspects pourrait améliorer la description de l'étape de transfert de charge du modèle cinétique proposé.

- Il a été montré dans la littérature que l'autocatalyse s'enclenchait parfois sur acier inoxydable passivé après une durée conséquente (> 100 h) et surtout dans des milieux confinés où une accumulation des produits de la réaction est possible. Nous n'avons pas réussi à reproduire expérimentalement des conditions pour lesquelles l'autocatalyse s'enclenche (malgré des essais en configuration confinée non présentés ici, malgré les ajouts volontaires des produits de la réaction comme HNO₂). Pour tenter d'expliquer cette autocatalyse, on pourrait explorer le rôle des ions Fe^{III} (qui peuvent s'accumuler avec la dissolution progressive de l'acier) connus pour jouer un rôle catalytique sur ce système.

ANNEXES

1. ANNEXE 1 : DETERMINATION DES LIBRES PARCOURS MOYENS DES PHOTOELECTRONS DANS LE ZIRCONIUM METAL ET OXYDE

- Méthode Seah & Dench :

Equation pour un élément (unité : monocouche) :

$$\lambda_m = \frac{538}{E^2} + 0,41. (a. E)^{1/2}$$

Equation pour les matériaux inorganiques (unité : monocouche) :

$$\lambda_m = \frac{2170}{E^2} + 0,72. (a. E)^{1/2}$$

Avec E : énergie cinétique et a : l'épaisseur moyenne d'une monocouche en nm estimée avec l'expression : $a = \sqrt[3]{M/\rho. 602}$ avec ρ : densité (en g.cm⁻³) et M : masse moléculaire

	métal	oxyde
E (eV)	1306	1302
ρ (g.cm ⁻³)	6,5	5,9
λ (nm)	2,3	4,9

- Méthode de Tanuma, Powell et Penn (TPP-2M)

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2. [\beta \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2)]}$$

$$\text{Avec : } \beta = -0,10 + 0,944/(E_p^2 + E_g^2)^{1/2} + 0,069. \rho^{0,1}$$

$$\gamma = 0,191. \rho^{-0,50}$$

$$C = 1,97 - 0,91U$$

$$D = 53,4 - 20,8U$$

$$U = N_v. \rho/M$$

$$E_p = 28,8. (N_v. \rho/M)^{1/2}$$

E_{cin} = énergie cinétique

ρ = masse volumique (en g.cm⁻³),

M = masse molaire

N_v = nombre d'électron de valence

E_g = énergie du bandgap

λ_{met} (nm)	λ_{ox} (nm)
2,6	2,3

- Méthode de Gries (G-1)

$$\lambda = 10 \cdot k_1 \cdot (V_a/Z^*) \cdot E / (\log E - k_2)$$

V_a : volume atomique ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$),

Pour un composé A_pB_q : $V_a = \frac{(p \cdot M_A + q \cdot M_B)}{\rho} \cdot (p + q)$

Z^* = paramètre empirique = $Z^{1/2}$

avec Z nombre atomique,

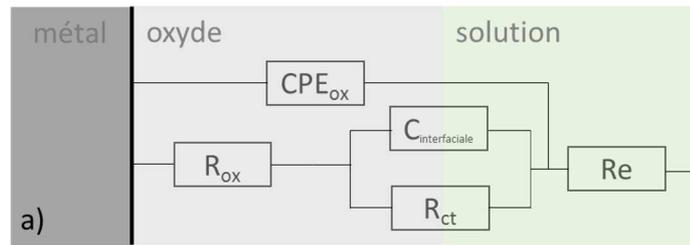
Pour un composé A_pB_q : $Z^* = (p \cdot Z_A^{1/2} + q \cdot Z_B^{1/2}) / (p + q)$

$k_1 = 0,0019$ et $k_2 = 1,35$ pour les éléments 4d (Zr–Ag)

$k_1 = 0,0019$ et $k_2 = 1,30$ pour matériaux inorganiques

λ_{met} (nm)	λ_{ox} (nm)
3,1	2,4

2. ANNEXE 2 : AJUSTEMENT DES IMPEDANCES AVEC LE CIRCUIT A



Ce circuit a été utilisé pour tenter de fitter les résultats expérimentaux. Les paramètres ajustés dans le cas de l'épaisseur de couche de 6,5 nm sont présentés dans le Tableau 33.

Tableau 33 : paramètres ajustés avec le circuit (a) dans le cas de l'échantillon d'épaisseur 6,5 nm

E(V/ESM)	χ	Re (Ω)	Q_{ox} (F.s $^{(\alpha-1)}$)	α_{ox}	R_{ox} (Ω)	R_{ct} (Ω)	$C_{interfaciale}$ (F)
-0,35	1,41	3,16	$2,29.10^{-6}$	0,97	$2,23.10^4$	$1,42.10^6$	$2,2.10^{-6}$
-0,45	1,34	3,17	$2,25.10^{-6}$	0,97	$2,10.10^4$	$5,77.10^5$	$2,3.10^{-6}$
-0,55	1,24	3,15	$2,28.10^{-6}$	0,97	$1,91.10^4$	$2,38.10^5$	$2,5.10^{-6}$
-0,65	1,16	3,17	$2,25.10^{-6}$	0,97	$1,76.10^4$	$1,10.10^5$	$2,75.10^{-6}$

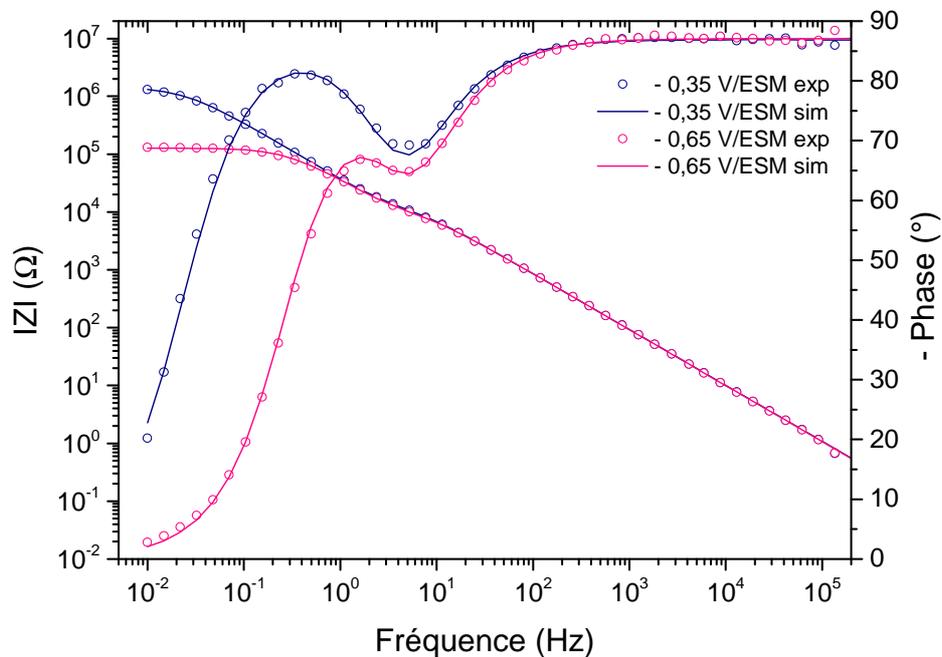


Figure 115 : Représentation de Bode (corrigée de la résistance d'électrolyte) des diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes d'impédances ajustés avec le circuit a (-), obtenus à différents potentiels cathodiques

BIBLIOGRAPHIE

1. Cea, *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*. Le Moniteur ed. 2008.
2. Cea, *La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire*. Le Moniteur ed. 2010.
3. Gillard, E.L., *Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud*. 2014, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie.
4. Balbaud, F., *Mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable Z3 CN 18-10 en présence de condensats nitriques*. 1998, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie.
5. Sicsic, D., *Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré*. 2011, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie.
6. Lange, R., *Phénomènes de couplage acier 304L – platinoïdes dans les milieux de dissolution des combustibles usés*. 2012, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie.
7. Fauvet, P., *Corrosion issues in nuclear fuel reprocessing plants*, in *Nuclear corrosion science and engineering*, Feron, D., Editor. 2012, Woodhead Publishing. p. 679-728.
8. Joshi, J.B., Mahajani, V.V., and Juvekar, V.A., *Invited review absorption of NO_x gases*. Chem. Eng. Commun., 1985. **33**(1): p. 1-92.
9. Hamadou, L., Aïnouche, L., Kadri, A., Yahia, S.a.A., and Benbrahim, N., *Electrochemical impedance spectroscopy study of thermally grown oxides exhibiting constant phase element behaviour*. Electrochimica Acta, 2013. **113**: p. 99-108.
10. Schosger, J.-P., *Contribution à la connaissance du comportement de l'acier Z3 CN 18-10 dans l'acide nitrique concentré, chaud et confiné*. 1996, thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
11. De Groot, M.T. and Koper, M.T.M., *The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **562**(1): p. 81-94.
12. Dima, G.E., De Vooy, A.C.A., and Koper, M.T.M., *Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **554-555**: p. 15.
13. Pourbaix, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, ed. &Cie, G.-V. 1963.
14. Vetter, K.J., *Über den enstellungsmechanismus des HNO₂/HNO₃ redoxpotentials*. Z. Phys. Chem., 1950. **194**: p. 199-206.
15. Vetter, K.J., *Entgegnung auf die vorstehende Arbeit von G.Schmid über « Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure »*. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 1959. **63**(9): p. 1189-1191.
16. Abel, E. and Schmid, H., *Kinetik der salpetrigen Säure*. Z. Phys. Chem., 1928. **132**: p. 55.
17. Schmid, G., *Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure*. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 1959. **63**(9): p. 1183-1188.
18. Schmid, G. and Bahr, G., *Bildungsgeschwindigkeit von salpetriger Säure aus stickoxid und salpetersäure bei höherer Säurekonzentration*. Z. Phys. Chem., 1964. **41**: p. 8.
19. Razygraev, V.P., *Certain characteristics of the cathodic reduction of nitric acid on a platinum electrode*. Doklady Akademii nauk SSSR, 1986. **288**(6): p. 1428-1432.
20. Lemaire, M., *Optimisation des conditions opératoires de production de vapeurs nitreuses par réduction électrochimique d'acide nitrique*. 1996, thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse.
21. Lange, R., Maisonhaute, E., Robin, R., and Vivier, V., *On the kinetics of the nitrate reduction in concentrated nitric acid*. Electrochemistry Communications, 2013. **29**(0): p. 25-28.
22. Sicsic, D., Balbaud-Celerier, F., and Tribollet, B., *Mechanism of Nitric Acid Reduction and Kinetic Modelling*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2014(36): p. 6174-6184.
23. Razygraev, V.P., *Kinetiks of the reduction of nitric acid on stainless steels and alloys*. Zashchita metallov, 1990. **26**(1): p. 54-60.

24. Balbaud, F., Sanchez, G., Fauvet, P., Santarini, G., and Picard, G., *Mechanism of corrosion of AISI 304L stainless steel in the presence of nitric acid condensates*. Corrosion Science, 2000. **42**(10): p. 1685-1707.
25. Woodhouse, R.C., Boxall, C., and Wilbraham, R.J., *Nitric acid reduction on 316L stainless steel under conditions representative of reprocessing*. ECS Transactions, 2013. **53**(21): p. 33-44.
26. Bard, A.J., *Electrochimie : principes, méthodes et applications*. Masson ed. 1983.
27. Schmuki, P., Buchler, M., Virtanen, S., Bohni, H., Muller, R., and Gauckler, L.J., *Bulk metal-oxides as a model for the electronic-properties of passive films*. Journal of the Electrochemical Society, 1995. **142**(10): p. 3336-3342.
28. Davenport, A.J., Oblonsky, L.J., Ryan, M.P., and Toney, M.F., *The structure of the passive film that forms on iron in aqueous environments*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(6): p. 2162-2173.
29. Hefny, M.M., Mogoda, A.S., and Elbasiouny, M.S., *Profiles of defects in anodic oxide-films deduced from dissolution studies*. British Corrosion Journal, 1986. **21**(2): p. 109-112.
30. Macdonald, D.D., *The point-defect model for the passive state*. Journal of the Electrochemical Society, 1992. **139**(12): p. 3434-3449.
31. Macdonald, D.D., *Passivity - the key to our metals-based civilization*. Pure and Applied Chemistry, 1999. **71**(6): p. 951-978.
32. Kamrunnahr, M., Bao, J., and Macdonald, D.D., *Challenges in the theory of electron transfer at passive interfaces*. Corrosion Science, 2005. **47**(12): p. 3111-3139.
33. Schmickler, W., Schultze, J. W., *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol. 22. 2002.
34. Bott, *Electrochemistry of Semiconductors*. Current Separations, 1998. **17**(3): p. pp. 87-91.
35. Antoni, L., *Propriétés semi-conductrices de films passifs sur aciers inoxydables formés en milieu chlorure*. 1996, thèse de l'INP Grenoble.
36. Paola, A.D., *Semiconducting properties of passive films on stainless steels*. Electrochimica Acta, 1989. **34**(2): p. 203-210.
37. Cahan, B.D. and Chen, C.T., *The nature of the passive film on iron .2. ac impedance studies*. Journal of the Electrochemical Society, 1982. **129**(3): p. 474-480.
38. Cardon, F. and Gomes, W.P., *Determination of flat-band potential of a semiconductor in contact with a metal or an electrolyte from Mott-Schottky plot*. Journal of Physics D-Applied Physics, 1978. **11**(4): p. L63-L67.
39. Peterson, M.W. and Parkinson, B.A., *Photoelectrochemical investigation of several II-IV-V₂ semiconducting glasses*. Journal of the Electrochemical Society, 1986. **133**(12): p. 2538-2541.
40. La Mantia, F., Habazaki, H., Santamaria, M., and Di Quarto, F., *A critical assessment of the Mott-Schottky analysis for the characterisation of passive film-electrolyte junctions*. Russian Journal of Electrochemistry, 2010. **46**(11): p. 1306-1322.
41. Schultze, J.W. and Lohrengel, M.M., *Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2499-2513.
42. Tremillon, B., *Electrochimie analytique et réactions en solution - tome 2*, ed. Masson, P. 1993.
43. Boissy, C., *Transport de matière au sein du film passif – Développement d'une méthodologie sélective corrélant les Point Defect Model et les modèles descriptifs* in *L'institut national des sciences appliquées de Lyon 2014*, École doctorale matériaux de Lyon
44. Gorse, D.B., B., *Passivity and passive films - case of stainless steels*. Science technique et applications, 1995. **51**(276): p. 118-138.
45. Sunseri, C., Piazza, S., and Diquarto, F., *Photocurrent spectroscopic investigations of passive films on chromium*. Journal of the Electrochemical Society, 1990. **137**(8): p. 2411-2417.

46. Montemor, M.F., Ferreira, M.G.S., Hakiki, N.E., and Da Cunha Belo, M., *Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments*. Corrosion Science, 2000. **42**(9): p. 1635-1650.
47. Khan, S.U.M. and Schmickler, W., *The capacity of thin passive films*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1980. **108**(3): p. 329-334.
48. Khan, S.U.M. and Schmickler, W., *Resonance tunnelling at film-covered electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1982. **134**(1): p. 167-170.
49. Marcus, P. and Maurice, V., *Comparison of atomic structures of passive films on chromium and on ferritic and austenitic stainless steels*. Proceedings of the Symposium on Passivity and Its Breakdown, 1998. **97**(26): p. 254-265.
50. Maurice, V. and Marcus, P., *Adsorption layers and passive oxide films on metals*, in *Tribocorrosion of passive metals and coatings*, Mischler, L., Editor. 2011, Whohead Publishing.
51. Carmezim, M.J., Simoes, A.M., Montemor, M.F., and Da Cunha Belo, M., *Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel*. Corrosion Science, 2005. **47**(3): p. 581-591.
52. Raja, K.S. and Jones, D.A., *Effects of dissolved oxygen on passive behavior of stainless alloys*. Corrosion Science, 2006. **48**(7): p. 1623-1638.
53. Hakiki, N.E., Da Cunha Belo, M., Simoes, A.M.P., and Ferreira, M.G.S., *Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels - Influence of the alloying elements*. Journal of the Electrochemical Society, 1998. **145**(11): p. 3821-3829.
54. Hakiki, N.E., Boudin, S., Rondot, B., and Da Cunha Belo, M., *The electronic structure of passive films formed on stainless steel*. Corrosion Science, 1995. **37**(11): p. 1809-1822.
55. Seo, M., Saito, R., and Sato, N., *Ellipsometry and Auger analysis of chromium surfaces passivated in acidic and neutral aqueous solutions*. Journal of the Electrochemical Society, 1980. **127**(9): p. 1909-1912.
56. Maurice, V., Yang, W.P., and Marcus, P., *XPS and STM investigation of the passive film formed on Cr(110) single-crystal surfaces*. Journal of the Electrochemical Society, 1994. **141**(11): p. 3016-3027.
57. Moffat, T.P. and Latanision, R.M., *An electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy study of the passive state of chromium*. Journal of the Electrochemical Society, 1992. **139**(7): p. 1869-1879.
58. Bojinov, M., Fabricius, G., Laitinen, T., Saario, T., and Sundholm, G., *Conduction mechanism of the anodic film on chromium in acidic sulphate solutions*. Electrochimica Acta, 1998. **44**(2-3): p. 247.
59. Haupt, S. and Strehblow, H.H., *Combined electrochemical and surface analytical investigations of the formation of passive layers*. Corrosion Science, 1989. **29**(2-3): p. 163-182.
60. Metikoshukovic, M. and Cerajceric, M., *P-type and n-type behavior of chromium oxide as a function of the applied potential*. Journal of the Electrochemical Society, 1987. **134**(9): p. 2193-2197.
61. Kong, D.S., Chen, S.H., Wang, C., and Yang, W., *A study of the passive films on chromium by capacitance measurement*. Corrosion Science, 2003. **45**(4): p. 747-758.
62. Kim, J.S., Cho, E.A., and Kwon, H.S., *Photo-electrochemical analysis of passive film formed on Cr in pH 8.5 buffer solution*. Electrochimica Acta, 2001. **47**(3): p. 415-421.
63. Tsuchiya, H., Fujimoto, S., Chihara, O., and Shibata, T., *Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulfuric acid solution*. Electrochimica Acta, 2002. **47**(27): p. 4357-4366.

64. Petrovic, Z., Lajci, N., Metikos-Hukovic, M., and Babic, R., *Barrier and semiconducting properties of thin anodic films on chromium in an acid solution*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. **15**(6): p. 1201-1207.
65. Meisterjahn, P., Konig, U., and Schultze, J.W., *Potentiostatic pulse measurements of oxide growth on zirconium*. Electrochimica Acta, 1989. **34**(4): p. 551-561.
66. Meisterjahn, P., Hoppe, H.W., and Schultze, J.W., *Electrochemical And Xps Measurements On Thin Oxide-Films On Zirconium*. Journal Of Electroanalytical Chemistry, 1987. **217**(1): p. 159-185.
67. Patrito, E.M. and Macagno, V.A., *Ellipsometric investigation of anodic zirconium oxide films*. Journal of the Electrochemical Society, 1993. **140**(6): p. 1576-1585.
68. Fauvet, P., *Résistance à la corrosion du zirconium*. 1999.
69. Hurlen, T. and Hornkjol, S., *Passive behavior of zirconium*. Electrochimica Acta, 1987. **32**(5): p. 811-814.
70. Leach, J.S.L. and Pearson, B.R., *The effect of foreign ions upon the electrical characteristics of anodic ZrO₂ films*. Electrochimica Acta, 1984. **29**(9): p. 1271-1282.
71. Newmark, A.R. and Stimming, U., *Photoelectrochemical studies of passive films on zirconium and amorphous iron zirconium alloys*. Langmuir, 1987. **3**(6): p. 905-910.
72. Draper, P.H.G. and Harvey, J., *The structure of anodic films—I. An electron diffraction examination of the products of anodic oxidation on tantalum, niobium and zirconium*. Acta Metallurgica, 1963. **11**(8): p. 873-879.
73. Adam, J. and Rogers, M.D., *The crystal structure of ZrO₂ and HfO₂*. Acta Crystallographica, 1959. **12**(11): p. 951-951.
74. Goossens, A., Vazquez, M., and Macdonald, D.D., *The nature of electronic states in anodic zirconium oxide films part .1. The potential distribution*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(1): p. 35-45.
75. Goossens, A., Vazquez, M., and Macdonald, D.D., *The nature of electronic states in anodic zirconium oxide films .2. Photoelectrochemical characterization*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(1): p. 47-55.
76. Pauporte, T. and Finne, J., *Impedance spectroscopy study of anodic growth of thick zirconium oxide films in H₂SO₄, Na₂SO₄ and NaOH solutions*. Journal of Applied Electrochemistry, 2006. **36**(1): p. 33-41.
77. Bataillon, C. and Brunet, S., *Electrochemical impedance spectroscopy on oxide-films formed on zircaloy-4 in high temperature water*. Electrochimica Acta, 1994. **39**(3): p. 455-465.
78. Bui, N., Fievet, P., and Dabosi, F., *Application of a redox kinetic-study to the characterization of the electrochemical properties of the passive film on a stainless-steel*. Annales De Chimie-Science Des Matériaux, 1993. **18**(8): p. 585-595.
79. Stern, M., *Application of a redox kinetic-study to the characterization of the electrochemical properties of the passive film on a stainless-steel*. Journal of the Electrochemical Society, 1957. **104**(9): p. 559-563.
80. Makrides, A.C., *Kinetics of redox reactions on passive electrodes*. Journal of the Electrochemical Society, 1964. **111**(4): p. 392-400.
81. Schultze, J.W. and Elfenthal, L., *Electron-transfer reactions on pure and modified oxide films*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1986. **204**(1): p. 153-171.
82. Marcelin, S., Pébère, N., and Régnier, S., *Electrochemical characterisation of a martensitic stainless steel in a neutral chloride solution*. Electrochimica Acta, 2013. **87**: p. 32-40.
83. Alexander, M.R., Thompson, G.E., Zhou, X., Beamson, G., and Fairley, N., *Quantification of oxide film thickness at the surface of aluminium using XPS*. Surface and Interface Analysis, 2002. **34**(1): p. 485-489.

84. Cattarin, S., Musiani, M., Tribollet, B., and Vivier, V., *Impedance of passive oxide films with graded thickness: Influence of the electrode and cell geometry*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(27): p. 6963-6970.
85. Frateur, I. *Characterization of oxide films by electrochemical impedance*. in *G3 - Tutorials in Electrochemical Technology: Impedance Spectroscopy - 213th Meeting of the Electrochemical Society*. 2008. Phoenix, AZ.
86. Cattarin, S., Comisso, N., Musiani, M., and Tribollet, B., *Electrodes coated by passive oxide films with a thickness profile: Modeling and measurement of the impedance response*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008. **155**(11): p. C543-C549.
87. Duc, T.M., *Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation*. *Techniques de l'Ingénieur*, 1998. **p2625**: p. 1-31.
88. Duc, T.M., *Analyse de surface par ESCA - Analyse élémentaire et applications*. *Techniques de l'Ingénieur*, 1998. **p2626**: p. 1-30.
89. Gabrielli, C., *Electrochimie Interfaciale - Notes de cours - Phénomènes élémentaires*. 2004, Université Pierre et Marie Curie.
90. Lhenry, S., *Nouveaux développements en microscopie électrochimique (SECM) pour l'analyse de surfaces fonctionnalisées*. 2014, thèse de l'Université de Rennes 1
91. Lohrengel, M.M., *Thin Anodic Oxide Layers On Aluminum And Other Valve Metals - High-Field Regime*. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 1993. **11**(6): p. 243-294.
92. Bakradze, G., Jeurgens, L.P.H., and Mittemeijer, E.J., *Valence-Band and Chemical-State Analyses of Zr and O in Thermally Grown Thin Zirconium-Oxide Films: An XPS Study*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(40): p. 19841-19848.
93. Lyapin, A., Jeurgens, L.P.H., Graat, P.C.J., and Mittemeijer, E.J., *Ellipsometric and XPS study of the initial oxidation of zirconium at room temperature*. *Surface and Interface Analysis*, 2004. **36**(8): p. 989-992.
94. Roustila, A., Chene, J., and Severac, C., *XPS study of hydrogen and oxygen interactions on the surface of zirconium*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003. **356**: p. 330-335.
95. Stojilovic, N., Bender, E.T., and Ramsier, R.D., *Surface chemistry of zirconium*. *Progress in Surface Science*, 2005. **78**(3-4): p. 101-184.
96. Cong, P., Imai, J., and Mori, S., *Effect of gas pressure on tribological properties and tribochemical reactions of alumina sliding against zirconia in HF C-134a*. *Wear*, 2001. **249**(1-2): p. 143-149.
97. Malka, I.E., Pisarek, M., Czujko, T., and Bystrzycki, J., *A study of the ZrF₄, NbF₅, TaF₅, and TiCl₄ influences on the MgH sorption properties*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(20): p. 12909-12917.
98. Brenier, R., Mugnier, J., and Mirica, E., *XPS study of amorphous zirconium oxide films prepared by sol-gel*. *Applied Surface Science*, 1999. **143**(1-4): p. 85-91.
99. Briggs, D. and Seah, M.P., *Practical surface analysis - Vol.1*, ed. Sons, J.W. 1990.
100. Streubel, P., Hesse, R., Makhova, L., Schindelka, J., and Denecke, R., *A Practicable Method for Thickness Estimation of Ultrathin Layers from XPS Data with UNIFIT 2011*. 2011.
101. Seah, M.P. and Dench, W.A., *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. *Surface and Interface Analysis*, 1979. **1**(1): p. 2-11.
102. Tanuma, S.P., C.J. ; Penn, D.R., *Calculations Inelastic Mean Free Paths. 5 Data for 14 Organic Compounds over the 50-2000 eV Range*. *Surf. Interface Anal.*, 1994. **21**(165).
103. Gries, W.H., *A universal Predictive Equation for the Inelastic Mean Free Pathlengths of X-ray Photoelectrons and Auger Electrons*. *Surf. Interface Anal.*, 1996. **24**(38).
104. *Handbook of Chemistry & Physics*. 1993-1994 74th ed, ed. Lide, D.R.

105. Hirschorn, B., Orazem, M.E., Tribollet, B., Vivier, V., Frateur, I., and Musiani, M., *Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(21): p. 6218-6227.
106. Young, L., *Anodic oxide films: Part 4. - The interpretation of impedance measurements on oxide coated electrodes on niobium*. *Transactions of the Faraday Society*, 1955. **51**: p. 1250-1260.
107. Jonscher, A.K., *Dielectric characterisation of semiconductors*. *Solid-State Electronics*, 1990. **33**(6): p. 737-742.
108. Jonscher, A.K., *Admittance spectroscopy of systems showing low-frequency dispersion*. *Electrochimica Acta*, 1990. **35**(10): p. 1595-1600.
109. Hakiki, N., Rondot, B., and Da Cunha Belo, M., *Investigation of passive films formed on 304 and 316 stainless steels and Fe-Cr alloys by ac impedance, photoelectrochemistry and auger analysis*. *Proceedings of the symposium on compatibility of biomedical implants*, 1994. **94-15**: p. 217-228.
110. Meisterjahn, P., Schultze, J.W., Siemensemeyer, B., Stimming, U., and Dean, M.H., *Electron transfer reactions on passive iron electrodes*. *Chemical Physics*, 1990. **141**(1): p. 131-141.
111. Frateur, I., Hirschorn, B., Orazem, M.E., Tribollet, B., Vivier, V., and Musiani, M., *Détermination de la capacité et de l'épaisseur d'un film à partir des paramètres CPE*. 2010: Paris.
112. Jung, R.-H., Tsuchiya, H., and Fujimoto, S., *XPS characterization of passive films formed on Type 304 stainless steel in humid atmosphere*. *Corrosion Science*, 2012. **58**: p. 62-68.
113. Devito, E. and Marcus, P., *XPS study of passive films formed on molybdenum-implanted austenitic stainless-steels*. *Surface and Interface Analysis*, 1992. **19**(1-12): p. 403-408.
114. Fujimoto, S., Kawachi, S., and Shibata, T., *Modification of passive film formed on an Fe-18Cr alloy in sulphuric acid solution by ultra-violet light irradiation*. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 1999. **63**(3): p. 375-382.
115. Fujimoto, S., Yamada, T., and Shibata, T., *Improvement of pitting corrosion resistance of type 304 stainless steel by modification of passive film with ultraviolet light irradiation*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998. **145**(5): p. L79-L81.
116. Olefjord, I., Brox, B., and Jelvestam, U., *Surface-composition of stainless-steels during anodic-dissolution and passivation studied by ESCA*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985. **132**(12): p. 2854-2861.
117. Kajimura, H., Usuki, N., and Nagano, H., *Dual layer corrosion protective film formed on Si bearing austenitic stainless steel in highly oxidizing nitric acid*. *Proceedings of the Symposium on Passivity and Its Breakdown*, 1998. **97**(26): p. 332-343.
118. Tcharkhtchi-Gillard, E., Benoit, M., Clavier, P., Gwinner, B., Miserque, F., and Vivier, V., *Kinetics of the oxidation of stainless steel in hot and concentrated nitric acid in the passive and transpassive domains*. *Corrosion Science*, 2016. **107**: p. 182-192.
119. Marchetti-Sillans, L., *Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes*, in *Ecole Nationale Supérieure des mines de Saint-Etienne*. 2007.
120. Nicholson, R.S. and Shain, I., *Theory of stationary electrode polarography - single scan + cyclic methods applied to reversible irreversible + kinetic systems*. *Analytical Chemistry*, 1964. **36**(4): p. 706-&.
121. Lefrou, C. and Cornut, R., *Analytical Expressions for Quantitative Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)*. *Chemphyschem*, 2010. **11**(3): p. 547-556.
122. Morrison, B., Striebel, K., Ross, P.N., and Andricacos, P.C., *Kinetic-studies using a rotating cylinder electrode .1. electron-transfer rates in ferrous ferric sulfate on platinum*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1986. **215**(1-2): p. 151-160.

123. Angell, D.H. and Dickinson, T., *Kinetics of ferrous/ferric and ferro/ferricyanide reactions at platinum and gold electrodes .1. kinetics at bare-metal surfaces*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1972. **35**: p. 55.
124. Agarwal, H.P., *Effect of concentration of the reactants on the measurement of transfer coefficient and rate constant of ferrous-ferric redox process under ideal conditions*. Journal of Electroanalytical Chemistry (1959), 1963. **5**(4): p. 245-252.
125. Jordan, J., Javick, R.A., and Ranz, W.E., *Hydrodynamic voltammetry at solid indicator electrodes*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**(15): p. 3846-3852.
126. Curtiss, L.A., Halley, J.W., Hautman, J., Hung, N.C., Nagy, Z., Rhee, Y.J., and Yonco, R.M., *Temperature-dependence of the heterogeneous ferrous-ferric electron-transfer reaction-rate - comparison of experiment and theory*. Journal of the Electrochemical Society, 1991. **138**(7): p. 2032-2041.
127. Smith, F.R. and Su, C.S., *Enthalpies of activation for iron(II)-iron(III) redox reaction at platinum and palladium electrodes in chloride and sulfate media*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1972(3): p. 159-161.
128. Hromadova, M. and Fawcett, W.R., *Studies of double-layer effects at single crystal gold electrodes II. The reduction kinetics of hexaquaairon(III) ion in aqueous solutions*. Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(1): p. 104-111.
129. Weber, J., Samec, Z., and Marecek, V., *Effect of anion adsorption on kinetics of $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ reaction on pt and au electrodes in hclo4*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1978. **89**(2): p. 271-288.
130. Boissy, C. and Normand, B., *Modelling of passive films: complementarity and applicability to the electrochemical impedance spectroscopy analysis*. Annales De Chimie-Science Des Materiaux, 2013. **38**(1-2): p. 13-36.
131. Juttner, K., *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces*. Electrochimica Acta, 1990. **35**(10): p. 1501-1508.
132. Juttner, K. and Lorenz, W.J., *The role of surface inhomogeneities in corrosion processes electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on different aluminum-oxide films*. Corrosion Science, 1989. **29**(2-3): p. 279-288.
133. Sanchez, A.G., Katunar, M., Schreiner, W., Duffo, G., Cere, S., and Schiffrin, D.J., *Structure and Dielectric Properties of Electrochemically Grown ZrO_2 Films*. Acta Chimica Slovenica, 2014. **61**(2): p. 316-327.
134. Mohammadi, F., Nickchi, T., Attar, M.M., and Alfantazi, A., *EIS study of potentiostatically formed passive film on 304 stainless steel*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(24): p. 8727-8733.
135. Simons, W., Hubin, A., and Vereecken, J., *The role of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the global characterisation of the reduction kinetics of hexacyanoferrate on anodised titanium*. Electrochimica Acta, 1999. **44**(24): p. 4373-4381.
136. Degryse, R., Gomes, W.P., Cardon, F., and Vennik, J., *Interpretation of Mott-Schottky plots determined at semiconductor-electrolyte systems*. Journal of the Electrochemical Society, 1975. **122**(5): p. 711-712.
137. Moffat, T.P., Yang, H.J., Fan, F.R.F., and Bard, A.J., *Electron transfer reactions on passive chromium*. Journal of the Electrochemical Society, 1992. **139**(11): p. 3158-3167.
138. Schmickler, W. and Ulstrup, J., *Theory of electron-transfer reactions at film-covered metal-electrodes*. Chemical Physics, 1977. **19**(2): p. 217-232.
139. Gerischer, H., *The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry*. Electrochimica Acta, 1990. **35**(11-12): p. 1677-1699.
140. Shibata, T. and Okamoto, G., *Effect of the potential of etching treatment and passivation treatment on the stability of the passive stainless steels*. Boshoku Gijutsu, 1972. **21**: p. 263.

141. Harrington, S.P. and Devine, T.M., *Relation Between the Semiconducting Properties of a Passive Film and Reduction Reaction Rates*. Journal of the Electrochemical Society, 2009. **156**(4): p. C154-C159.
142. Hakiki, N.E. and Belo, M.D.C., *Electronic structure of passive films formed on molybdenum-containing ferritic stainless steels*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(10): p. 3088-3094.
143. Hakiki, N.E., Rondot, B., and Da Cunha, B., *Structure électronique des films passifs formés sur l'acier inoxydable austénitique 17Cr-8Ni*. C.R. Acad.Sci.Paris, 1993. **t.317**(Serie II): p. 457-462.
144. Marcelin, S. and Pebere, N., *Comportement électrochimique d'un acier inoxydable martensitique en milieu chlorure, in 23ème forum sur les impédances électrochimiques*. 2011, LISE: Paris.
145. Piotrows.A and Lebet, R., *Electrochemical parameters of stainless steel passivation by some reversible redox-systems*. Corrosion Science, 1967. **7**(4): p. 231-237.
146. Makrides, A.C., *Kinetics of the Fe⁺⁺⁺-Fe⁺⁺ reaction on Fe-Cr alloys*. Journal of the Electrochemical Society, 1964. **111**(4): p. 400-407.
147. Rosca, V., Duca, M., De Groot, M.T., and Koper, M.T.M., *Nitrogen Cycle Electrocatalysis*. Chemical Reviews, 2009. **109**(6): p. 2209-2244.
148. Deno, N.C., Berkheimer, H.E., Evans, W.L., and Peterson, H.J., *Carbonium Ions. VII. An Evaluation of the HR Acidity Function in Aqueous Perchloric and Nitric Acids*. J. Am. Chem. Soc., 1959. **81**(10): p. 2344.
149. Deno, N.C., Jaruzelski, J.J., and Schriesheim, A., *Carbonium Ions. I. An Acidity Function (C₀) Derived from Arylcarbonium Ion Equilibria*. J. Am. Chem. Soc., 1955. **77**(11): p. 3044.
150. Bayliss, N.S., Dingle, R., Watts, D.W., and Wilkie, R.J., *The Spectrophotometry Of Sodium Nitrite Solutions In Aqueous Sulphuric And Perchloric Acids And The Equilibrium Between Nitrosonium Ion And Nitrous Acid*. Aust. J. Chem., 1963. **16**: p. 933-942.
151. Becker, K.H., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., and Wiesen, P., *Solubility of Nitrous Acid (HONO) in Sulfuric Acid Solutions*. J. Phys. Chem., 1996. **100**(36): p. 14984.
152. Ritti, D., Fieulaine, B., and Le Garreres, I., *Dosage des nitrites et des nitrates dans des solutions d'acide nitrique*. 1999, CEA/DTA.
153. Charlot, G., *Les méthodes de la chimie analytique, Analyse quantitative et minérale, 4^{ème} édition*, ed. Masson. 1961.
154. Gabrielli, C., *Electrochimie Interfaciale - Notes de cours - Modélisation*. 2004.
155. Orazem, M.E. and Tribollet, B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, ed. Wiley. 2008.
156. Fallet, A., *Influence des ions oxydants issus de la dissolution du combustible nucléaire usé sur le comportement des matériaux de structures*. 2015, thèse de l'Université de Montpellier.
157. Spiegel, M.R. and Liu, J., *Schaum's Mathematical Handbook of Formulas and Tables*, ed. Schaum's. 1999.
158. Freire, L., Nóvoa, X.R., Montemor, M.F., and Carmezim, M.J., *Study of passive films formed on mild steel in alkaline media by the application of anodic potentials*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **114**(2-3): p. 962.

Figure 1 : Procédé PUREX	15
Figure 2 : Schéma représentant les principales étapes du mécanisme de corrosion d'un matériau passif dans l'acide nitrique [7].....	16
Figure 3 : Schéma représentant les courants anodique et cathodique.	17
Figure 4 : Morphologie de la surface d'un échantillon ayant subi une corrosion intergranulaire [3].....	17
Figure 5 : Evolution des concentrations en H^+ , NO_3^- et HNO_3 (non dissocié) en fonction de la concentration initiale en acide nitrique, évaluées à partir de calculs thermodynamiques impliquant 9 équilibres à 25 °C [9].....	21
Figure 6 : Représentation schématique des mécanismes de réduction des ions nitrates sur électrode inerte en milieu HNO_3 concentré en fonction du potentiel (synthèse de la littérature) [6]	22
Figure 7 : a : polarisation linéaire d'une solution d'acide nitrique 8 mol.L ⁻¹ à 10 mV.s ⁻¹ sur microélectrode de platine (250 μm). b : Evolution du courant mesuré sur le plateau d'autocatalyse à 0 V/ESM (sur la Figure (a)) en fonction de la vitesse de balayage [21].....	25
Figure 8 : Chronoampérogramme simulé et mesuré sur microélectrode de platine (250 μm) à 0 V/ESM dans une solution d'acide nitrique à 8 mol.L ⁻¹ à température ambiante [21]	25
Figure 9 : Courant stationnaire en fonction du potentiel et influence de la vitesse de rotation de l'électrode (disque d'or tournant). Solution HNO_3 4 M + $NaNO_2$ 10 ⁻³ M, T = 40°C [5].....	27
Figure 10 : Courbes intensité-potentiel de divers métaux et alliages dans l'acide nitrique à ébullition à 8 mol.L ⁻¹ [10, 23]	29
Figure 11 : Voltammogramme cyclique réalisé à forte surtension sur l'électrode d'acier inoxydable Z3 CN 18.10 (304L) à 4mol.L ⁻¹ 100°C [4]	30
Figure 12 : Modèle du mécanisme de réduction des ions nitrates à l'interface d'un substrat d'acier inoxydable austénitique au potentiel de corrosion dans l'acide nitrique concentré proposé par R. Lange. Les processus impliquant un échange électronique sont représentés en rouge. Les réactions cathodiques sont schématisées à gauche et les réactions anodiques à droite [6].....	31
Figure 13 : Voltammogrammes cycliques (100mV/s) de $Fe(CN)_6^{3-}$ et de Ce^{IV} , à la concentration de 10 ⁻² M dans H_2SO_4 0,5 M sur électrode de platine (courbe en trait discontinu) ou de TiO_2-n ($N_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) dans l'obscurité (courbe en trait continu) [26].....	32
Figure 14 : Génération des bandes d'énergies dans un solide à partir des orbitales atomiques d'atomes isolés [34].....	33
Figure 15 : Diagrammes d'énergies pour un semi-conducteur intrinsèque, de type <i>n</i> et de type <i>p</i> [34].....	34
Figure 16 : Différentes représentations du schéma de bandes : a) cristal, b) semi-conducteur amorphe, c) film passif [41]	35
Figure 17 : Etat d'équilibre électrochimique d'une électrode au contact d'un couple électrochimique pour un semi-conducteur de type <i>n</i> [43]	36

Figure 18 : Structure et distribution de potentiel électrique à l'interface électrochimique semi-conducteur/solution [42].....	37
Figure 19 : Représentation de Mott-Schottky pour des films formés à différents potentiels sur acier inoxydable 304L [51].....	39
Figure 20 : Représentation de Mott-Schottky pour des films formés en milieu borate (pH = 9,2) sur acier inoxydable 304L à différents potentiels (-0,3, 0,3 et 0,8 V/SCE) [54].	40
Figure 21 : Représentation de Mott-Schottky pour des films passifs formés (0,8 V/SCE) sur des alliages Fe-Cr avec différents pourcentages de chrome [54].....	40
Figure 22 : Influence du potentiel sur la résistance du film formé sur du chrome en milieu H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ 20 °C vs. courbe de polarisation du chrome (1 mV/s) – mesure de la résistance par la technique CER (contact electric resistance) [58].....	41
Figure 23 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur du chrome pur en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M, à température ambiante, de l'inverse de la capacité et de la charge anodique totale Q en fonction du potentiel [59]	41
Figure 24 : Vue en coupe de l'électrode	50
Figure 25 : Photographie de l'électrode adaptée à l'utilisation d'un mât fixe ou tournant.	50
Figure 26 : Cellule utilisée pour les essais électrochimiques.....	51
Figure 27 : Principe de l'analyse de petits signaux d'un système non-linéaire [89].	53
Figure 28 : Schéma de principe de l'interaction entre la couche de diffusion de la sonde et d'un substrat isolant et sa courbe d'approche théorique. [90].....	55
Figure 29 : Schéma de principe de l'interaction entre la couche de diffusion de la sonde et d'un substrat conducteur et sa courbe d'approche théorique. [90].....	55
Figure 30 : Spectre XPS d'un échantillon de zirconium (électrons 3d _{3/2} et 3d _{5/2}) recouvert d'une couche passive native.....	59
Figure 31 : Schéma du modèle utilisé pour exploiter les spectres XPS.....	60
Figure 32 : Spectres XPS des électrons 3d du zirconium obtenus pour 4 échantillons de zirconium après polissage.....	61
Figure 33 : Polarisation anodique d'un échantillon de zirconium oxydé dans HNO ₃ 4 mol.L ⁻¹ 40 °C (v = 10 mV.s ⁻¹).....	63
Figure 34 : Chronoampérogramme (en échelle log-log) obtenu lors de la croissance de la couche d'oxyde sur une électrode de zirconium polarisée pendant 7200 s à 0,85 V/ESM dans HNO ₃ 4M à 40°C.....	64
Figure 35 : Représentation de Nyquist d'un spectre d'impédance électrochimique obtenu lors de la croissance d'une couche d'oxyde - échantillon polarisé dans HNO ₃ 4 mol.L ⁻¹ 40°C à 0,85 V/ESM pendant 7200 s.....	66
Figure 36 : Représentation de Bode (la phase est corrigée de la résistance d'électrolyte) d'un spectre d'impédance électrochimique obtenu lors de la croissance d'une d'oxyde - échantillon polarisé dans HNO ₃ 4 mol.L ⁻¹ 40°C à 0,85 V/ESM pendant 7200 s	66
Figure 37 : Spectres d'impédance simulés avec la relation intégrale et la solution analytique du powerlaw. (Paramètres utilisés : $\rho_o=10^{16}$ Ω.cm, $\rho_s=10^2$ Ω.cm, $\gamma=20$, $\epsilon=10$, et un film d'épaisseur 100 nm).....	69

Figure 38 : Diagramme de Cole & Cole du spectre d'impédance présenté sur la Figure 36.....	70
Figure 39 : Détermination du C_{∞}	71
Figure 40 : Représentation de l'épaisseur des films passifs formés par anodisation en fonction du temps de polarisation de du potentiel de polarisation.....	72
Figure 41 : Comparaison des valeurs d'épaisseurs des films passifs obtenues par EIS, par XPS et par coulométrie sur zirconium	73
Figure 42 : Suivi du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable et du potentiel de la contre électrode lors de la passivation HNO_3 4 mol.L ⁻¹ 40 °C.....	74
Figure 43 : Représentations de Nyquist et de Bode (corrigée de la résistance d'électrolyte) des spectres d'impédance électrochimique obtenus au cours de la passivation dans une solution de HNO_3 4 mol.L ⁻¹ 40°C (bullage argon).....	75
Figure 44 : Diagramme de Cole & Cole du spectre d'impédance à 15h de passivation dans une solution de HNO_3 4 mol.L ⁻¹ 40°C (bullage argon) présenté sur la Figure 43.....	75
Figure 45 : Compositions atomiques des éléments majoritaires constituant l'acier inoxydable, le métal sous-jacent ainsi que la couche passive, déterminées par XPS	76
Figure 46 : Spectres et décompositions associées du Fe, du Cr et du Ni obtenus par XPS sur un échantillon d'acier inoxydable 304L passivé une nuit dans l'acide nitrique 4M 40°C	77
Figure 47 : Spectres et décompositions associées du Fe, du Cr et du Ni obtenus par XPS sur un échantillon d'acier inoxydable 304L après abrasion à l'argon.....	78
Figure 48 : Activation de l'électrode d'or ($\phi=0,4$ cm) en milieu H_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ , $v = 100$ mV.s ⁻¹	83
Figure 49 : Voltammogrammes obtenus sur électrode d'or en présence du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ (0,1 mol.L ⁻¹) dans H_2SO_4 (0,5 mol.L ⁻¹) à différentes vitesses de balayage, température ambiante.....	84
Figure 50 : Représentation de la fonction Ψ , établie par Nicholson et Schain	85
Figure 51 : Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'or pour le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ (0,1 mol.L ⁻¹) en milieu acide sulfurique (0,5 mol.L ⁻¹) à différents potentiels, température ambiante.....	86
Figure 52 : Représentation de Bode des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'or pour le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ (0,1 mol.L ⁻¹) en milieu acide sulfurique (0,5 mol.L ⁻¹) à différents potentiels.....	86
Figure 53 : Circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux présentés sur les Figure 51 et Figure 52.....	87
Figure 54 : Diagramme d'impédance expérimental mesuré à -0,1 V/ESM (symboles) et ajustement (ligne) réalisé avec le circuit électrique équivalent présenté Figure 53	88
Figure 55 : Variation de $\ln \lambda$ en fonction de la surtension cathodique.....	90
Figure 56 : Voltammogramme effectué sur la microélectrode d'or ($r=6,25$ μm) en présence de Fe^{II} (0,1 mol.L ⁻¹) dans H_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ , $v = 10$ mV.s ⁻¹ , T ambiante.....	91

Figure 57 : Courbes d'approche expérimentales obtenues sur substrat d'or : $[\text{Fe}^{\text{II}}]=0,1$ mol.L ⁻¹ , $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0,5$ mol.L ⁻¹ , $E_{\text{sonde}}=0,200$ V/ESM, $E_{\text{sub}}= 0$ à $-0,500$ V/ESM par pas de $0,025$ V, T ambiante.....	91
Figure 58 : Courbes d'approche expérimentales (o) et simulées (-), obtenues sur substrat d'or : $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 0,1$ mol.L ⁻¹ , $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0,5$ mol.L ⁻¹ , $E_{\text{sonde}}=0,200$ V/ESM, $E_{\text{sub}}= 0$ à $-0,500$ V/ESM (par pas de 25 mV), T ambiante.....	93
Figure 59 : Représentation de la variation de k déterminée par ajustement des courbes d'approche en fonction du potentiel.....	93
Figure 60 : Voltammogramme obtenu sur électrode de zirconium en présence du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($0,1$ mol.L ⁻¹) dans H_2SO_4 ($0,5$ mol.L ⁻¹) en présence d'un bullage d'argon continu, $\nu = 10$ mV.s ⁻¹ , T ambiante.....	96
Figure 61 : Influence de la rotation sur la courbe de polarisation d'une électrode tournante de zirconium (film passif de $3,7$ nm) dans $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ $0,1$ mol.L ⁻¹ H_2SO_4 $0,5$ mol.L ⁻¹ , $\nu = 10$ mV.s ⁻¹	97
Figure 62 : Représentation de Bode (corrigée de la résistance d'électrolyte) des spectres d'impédance obtenus sur le film passif de $6,5$ nm avec le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($0,1$ mol.L ⁻¹) dans H_2SO_4 ($0,5$ mol.L ⁻¹) pour différents potentiels, T ambiante.....	99
Figure 63 : Représentation de Nyquist des spectres d'impédance obtenus sur le film passif de $6,5$ nm avec le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($0,1$ mol.L ⁻¹) dans H_2SO_4 ($0,5$ mol.L ⁻¹) pour différents potentiels, T ambiante.....	99
Figure 64 : représentation en capacité complexe (corrigée de la résistance d'électrolyte) du spectre d'impédance obtenu sur le film passif de $6,5$ nm avec le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, $E= -0,35$ V/ESM.....	101
Figure 65 : représentation en capacité complexe d'une résistance (a) et d'une capacité (b).....	102
Figure 66 : représentation d'un CPE en capacité complexe, $Q = 1.10^{-5}$ $\alpha = 0,9$	102
Figure 67 : Circuits électriques équivalents utilisés pour ajuster les résultats expérimentaux.....	103
Figure 68 : représentation de Bode des diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes d'impédance ajustés avec le circuit b (-), obtenus sur le film passif de $6,5$ nm avec le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($0,1$ mol.L ⁻¹) dans H_2SO_4 ($0,5$ mol.L ⁻¹) T ambiante.....	104
Figure 69 : représentation en capacité complexe des diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes d'impédance ajustés circuit b (-), obtenu sur le film passif de $6,5$ nm avec le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($0,1$ mol.L ⁻¹) dans H_2SO_4 ($0,5$ mol.L ⁻¹) T ambiante, $-0,35$ V/ESM.....	105
Figure 70 : résistivités aux interfaces oxyde/solution et métal/oxyde en fonction de l'épaisseur des films (obtenues à partir des paramètres de l'ajustement numérique avec le circuit b).....	106
Figure 71 : circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux.....	107
Figure 72 : Extrapolation des droites de Mott-Schottky pour chaque film d'oxyde	108

Figure 73 : Nombre de porteurs de charge en fonction de l'épaisseur des films.	108
Figure 74 : Détermination de la constante cinétique k_c^0 . (Exemple du circuit b)	110
Figure 75 : Courbes d'approche expérimentales, obtenues sur zirconium passivé (8,2 nm). Système Fe^{III}/Fe^{II} ($[Fe^{II}]=0,1$ M) $E_{tip}=0,2$ V/ESM, $E_{sub}=0$ à $-0,75$ V/ESM (pas de 0,05 V)	111
Figure 76 : Courbes d'approche simulées pour $E_{sub} = -0,75$ V/ESM pour différentes valeurs de constante cinétique	112
Figure 77 : Comparaison des constantes cinétiques obtenues par impédance et par voltammétrie cyclique.....	113
Figure 78 : densité de courant total (les pointillés rouge correspondent à un lissage manuel des symboles rouge) et densité de courant d'oxydation déduite de la perte de masse à l'état stationnaire en fonction du potentiel [3]	115
Figure 79 : courbes de polarisation anodique du fer, du chrome, du nickel et d'un acier inoxydable austénitique dans H_2SO_4 $0,5$ mol.L ⁻¹ à $25^\circ C$ (courbes obtenues à l'état stationnaire) [140]. Les potentiels redox des couples du fer, du chrome et du nickel à $25^\circ C$ et à pH=0 d'après [13] sont reportés sur cette figure [3]	115
Figure 80 : Voltammogrammes sur acier inoxydable passivé fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Système Fe^{III}/Fe^{II} $0,1$ M dans H_2SO_4 $0,5$ M, $v = 10$ mV.s ⁻¹	116
Figure 81 : Représentation de Nyquist (corrigée de la résistance d'électrolyte) des spectres d'impédance obtenus sur acier inoxydable 304L (passivé dans l'acide nitrique) avec le couple Fe^{III}/Fe^{II} pour différentes surtensions cathodiques	116
Figure 82 : Représentation de Bode (corrigée de la résistance d'électrolyte) des spectres d'impédance obtenus sur acier inoxydable 304L, passivé dans l'acide nitrique, avec le couple Fe^{III}/Fe^{II} pour différentes surtensions cathodiques	117
Figure 83 : Représentation Cole & Cole du diagramme d'impédance à $-0,10$ V/ESM présenté Figure 81.....	117
Figure 84 : Circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux présentés sur les Figure 81 et Figure 82.....	118
Figure 85 : Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes d'impédance ajustés avec le circuit équivalent (-), obtenus sur électrode d'acier inoxydable passivé avec le couple Fe^{III}/Fe^{II}	118
Figure 86 : Représentation de Bode des diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes d'impédances ajustés avec le circuit équivalent (-), obtenus sur électrode d'acier inoxydable passivé avec le couple Fe^{III}/Fe^{II}	119
Figure 87 : Représentation de Mott-Schottky de la capacité équivalente déterminée sur acier inoxydable	121
Figure 88 : Représentation de l'épaisseur de la couche de charge d'espace en fonction du potentiel appliqué.....	121
Figure 89 : Courbes d'approche expérimentales, obtenues sur substrat d'acier inoxydable passivé, pour différents potentiels. Système Fe^{III}/Fe^{III} ($[Fe^{II}]=0,1$ mol.L ⁻¹) $E_{tip} = 0,2$ V/ESM, $E_{sub} = 0$ à $-0,4$ V/ESM (pas de 0,025 V).....	122

Figure 90 : Représentation de la variation de k_{app} déterminée par ajustement des courbes d'approche en fonction du potentiel	123
Figure 91 : Courbes intensité-potentiel obtenues sur acier inoxydable pour différentes températures et différentes concentrations en acide nitrique avec un bullage d'argon continu, électrode fixe.....	129
Figure 92 : Courbes intensité-potentiel effectuées sur acier inoxydable pour différentes concentrations en espèces azotées de degré III, pour différents potentiels. (Milieu de référence : HNO_3 4 mol.L ⁻¹ 40°C, solutions détaillées dans le Tableau 33.	132
Figure 93 : Représentation du courant stationnaire en fonction du potentiel et influence de la vitesse de rotation de l'électrode, disque d'acier inoxydable 304L tournant, solution de HNO_3 8 mol.L ⁻¹ à 100°C (la vitesse de rotation a été variée toutes les 2 minutes).....	133
Figure 94 : Représentation du mécanisme de Schmid	134
Figure 95 : Voltammogramme simulé illustrant le mécanisme de Schmid sur or sur une électrode de 0,5 cm ²	135
Figure 96 : Voltammogramme sur or ($S = 0,196 \text{ cm}^2$) dans HNO_3 4M 40°C, disque d'or, $v = 20\text{mV/s}$	135
Figure 97 : Voltammogrammes simulés illustrant le mécanisme de Schmid pour différentes valeurs de constantes cinétiques de la réaction de transfert de charge (1 à 10^2 s^{-1} – graphique de gauche et 10^{-3} à 10^{-1} – graphique de droite, représentation en échelle semi-log sur la figure du bas).....	136
Figure 98 : Concentrations à l'interface calculées à partir de la simulation des voltammogrammes (Figure 97) dans le cas d'une constante $k^o = 10^3 \text{ s}^{-1}$ (a) et dans le cas d'une constante $k^o = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (b).....	137
Figure 99 : Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'acier inoxydable en milieu acide nitrique (4 mol.L ⁻¹ 40°C) à différents potentiels cathodiques.....	138
Figure 100 : Représentation de Bode corrigée des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'acier inoxydable en milieu acide nitrique (4M 40°C) à différents potentiels	139
Figure 101 : Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'acier inoxydable en milieu acide nitrique (4M 40°C + $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_2$) à différents potentiels.....	139
Figure 102 : Représentation de Bode corrigée de Re des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'acier inoxydable en milieu acide nitrique (4M 40°C + $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_2$) à différents potentiels.....	140
Figure 103 : Représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode d'acier inoxydable en milieu acide nitrique (8 mol.L ⁻¹ 100 °C) à différents potentiels	141
Figure 104 : Circuit électrique équivalent utilisé lors de l'ajustement des spectres expérimentaux présentés Figure 99 et Figure 100.....	142
Figure 105 : Représentation de Nyquist des spectres d'impédance obtenus sur acier inoxydable dans HNO_3 (4M 40°C) pour différents potentiels et leur ajustement.....	145

Figure 106 : Représentation de Bode corrigée des spectres d'impédance obtenus sur acier inoxydable dans HNO_3 (4M 40°C) pour différents potentiels et leur ajustement.....	145
Figure 107 : Evolution de la capacité équivalente en fonction du potentiel de polarisation.....	146
Figure 108 : Représentation de Mott-Schottky de la capacité équivalente obtenue à partir des paramètres CPE.....	147
Figure 109 : Variation de l'épaisseur de la couche de charge d'espace avec le potentiel appliqué.....	148
Figure 110 : Evolution de la densité de courant stationnaire en fonction du potentiel. (4 mol.L ⁻¹ 40°C).....	148
Figure 111 : Représentation de Nyquist et de Bode du spectre d'impédance expérimental et simulé (0,20 V/ESM), obtenu dans l'acide nitrique à 8 mol.L ⁻¹ 100°C sur électrode d'acier inoxydable.....	152
Figure 112 : Représentation de Nyquist et de Bode du spectre d'impédance expérimental et simulé (0 V/ESM), obtenu dans l'acide nitrique à 8 mol.L ⁻¹ 100°C sur électrode d'acier inoxydable.....	153
Figure 113 : Représentation de Nyquist et de Bode du spectre d'impédance expérimental et simulé (-0,20 V/ENH), obtenu dans l'acide nitrique à 8 mol.L ⁻¹ 100°C sur électrode d'acier inoxydable.....	154
Figure 114 : Evolution de la densité de courant stationnaire en fonction du potentiel. (8 mol.L ⁻¹ 100°C).....	155
Figure 115 : Représentation de Bode (corrigée de la résistance d'électrolyte) des diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes d'impédances ajustés avec le circuit a (-), obtenus à différents potentiels cathodiques.....	166

Modélisation de la cinétique de réduction de l'acide nitrique concentré sur acier inoxydable 304L

Résumé :

Dans le procédé de traitement du combustible nucléaire usé, l'étape de dissolution dans l'acide nitrique concentré est essentielle. Pour résister à ces milieux de dissolution très acides et oxydants, des matériaux passifs comme le zirconium ou les aciers inoxydables ont été choisis pour construire les équipements industriels. Pour ces matériaux, la présence d'une couche passive a pour effet de ralentir les réactions d'oxydo-réduction à l'interface métal / acide nitrique. L'objectif de ce travail est de déterminer et quantifier les étapes élémentaires du mécanisme de réduction de l'acide nitrique concentré et d'étudier spécifiquement le rôle de la couche passive sur la cinétique de réduction de l'acide nitrique.

Une première étape a été d'étudier un transfert monoélectronique sur des couches passives modèles (Zr/ZrO_2) de différentes épaisseurs et ensuite sur acier passivé. Cette étude a mis en évidence une cinétique de transfert de charge pilotée par les propriétés semi-conductrices des couches passives.

Ensuite, une étude expérimentale électrochimique, couplée à des techniques analytiques (UV-visible) a permis d'émettre des hypothèses sur les réactions mises en jeu lors de la réduction de l'acide nitrique 4 mol.L^{-1} à 40°C et 8 mol.L^{-1} à 100°C sur électrode d'acier passivé. Il apparaît alors un processus unique sur toute la plage de potentiel pour 4 mol.L^{-1} à 40°C , alors que le processus de réduction dépend de la surtension cathodique, et deux zones de potentiels ont été identifiées pour 8 mol.L^{-1} à 100°C .

Une modélisation cinétique de l'état stationnaire et de l'impédance a alors été effectuée, afin de discuter et quantifier le processus de réduction.

Mots clefs : acide nitrique, couche d'oxyde, spectroscopie d'impédance électrochimique, mécanisme de réduction des nitrates, acier inoxydable, modélisation

Kinetics modelling of the concentrated nitric acid reduction on 304L stainless steel

Abstract :

In France, the spent nuclear fuel reprocessing involves the use of nitric acid at various concentrations and temperatures. The corrosiveness of these nitric mixtures leads to the use of corrosion resistant materials such as austenitic stainless steels (SS), which naturally forms a protective oxide layer under those conditions. The goal of this work is to study the influence of the passive layer on the mechanism and kinetics of concentrated nitric acid reduction reaction (NRR).

We firstly focused on a single step in the reduction reaction (Fe (III) / Fe (II) couple in acidic solution) on passivated zirconium with different oxide layer thicknesses. The electrochemical impedance spectroscopy can lead to estimate the semiconducting properties of the film: the space charge capacitance (from the Mott-Schottky equation) allowed to estimate the number of charge carriers in the oxide.

We experimentally compare the NRR on gold (on which no passive layer is formed) and SS, respectively. The chemical composition (chromium enrichment) and thickness of the SS passive layer are characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the mechanism and kinetics of NRR are studied by chronoamperometry and EIS. On gold electrode, two mechanisms occur successively as a function of cathodic overpotential. At lower overpotentials ($0.85 < E/SHE < 1.15$ V) we propose that NRR follows the Vetter's mechanism, whereas at higher overpotentials ($0.65 < E/ESH < 0.85$ V), Schmid's mechanism may occur. On SS, the presence of the passive layer slows down the NRR by a factor 10^4 . Moreover, depending on the experimental conditions (4M to 8M, 40°C to 100°C) Schmid's mechanism may occur or not in the potential range investigated.

Finally, based on the EIS results, we propose a quantitative modelling of the NRR mechanism on stainless steel electrodes.