



HAL
open science

Phénomènes de couplage acier 304L - platinoïdes dans les milieux de dissolution des combustibles usés

Ronny Lange

► **To cite this version:**

Ronny Lange. Phénomènes de couplage acier 304L - platinoïdes dans les milieux de dissolution des combustibles usés. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PA066232 . tel-00831612

HAL Id: tel-00831612

<https://theses.hal.science/tel-00831612>

Submitted on 7 Jun 2013

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.

Thèse de doctorat de
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité
ÉLECTROCHIMIE – CHIMIE ANALYTIQUE

Présentée par
Monsieur Ronny LANGE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :
**Phénomènes de couplage acier 304L – platinoïdes dans les
milieux de dissolution des combustibles usés**

soutenue le 15/06/2012, devant le jury composé de :

Christine BLANC	Rapporteur
Sébastien TOUZAIN	Rapporteur
Christel LABERTY	Examinatrice
Christelle VITTOZ	Examinatrice
Olivier DEVOS	Examineur
Raphaël ROBIN	Codirecteur de thèse
Vincent VIVIER	Directeur de thèse

Remerciements

Je voudrais remercier mes encadrants de thèse Vincent VIVIER et Raphaël ROBIN pour la thématique ainsi que leur aide professionnelle et personnelle pendant ce travail de thèse. Merci de m'avoir donné la possibilité de travailler sur cette thématique passionnante dans un environnement scientifique magnifique et des collègues sympathiques.

Je remercie vivement Madame Christine BLANC et Monsieur Sébastien TOUZAIN d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse, ainsi que Mesdames Christel LABERTY et Christelle VITTOZ et Monsieur Olivier DEVOS d'avoir accepté de l'examiner.

Je voudrais également remercier tous mes collègues des laboratoires LISE et LECNA qui m'ont aidé pendant la thèse avec leurs conseils et leur soutien. Cette aide était primordiale pour moi et m'a permis de maîtriser toutes les problématiques de ce travail de thèse.

Je voudrais remercier toutes les personnes qui m'ont aidé, en effectuant des mesures et qui ont participé directement ou indirectement aux résultats obtenus, notamment :

- Monsieur F. MISERQUE pour toutes les mesures de XPS,
- Madame H. BADJI pour toutes les mesures d'ICP - AES,
- Madame S. JOIRET pour les mesures de spectrométrie Raman,
- Monsieur S.BORENSZTEJN, Monsieur T. DUFRENOY et Kevin pour les mesures de microscopie à balayage électronique effectuées aux laboratoires LISE et LECNA,
- Monsieur B. GWINNER pour la détermination de couverture de surface par intégration et les soutiens scientifiques,
- Madame N. GRUET, Madame F. BALBAUD et David pour les nombreuses discussions intéressantes sur la corrosion en milieu acide nitrique,
- Monsieur E. MAISONHAUTE pour les discussions scientifiques,
- Monsieur D. ROSE pour l'aide technique en instrumentation,
- Monsieur A. DESNOYERS DE MARBAIX pour tous les travaux concernant la réalisation du dispositif expérimental.

Merci à tous pour votre soutien et votre collaboration essentielle pour la réalisation de cette thèse.

Merci à tous mes amis et amies qui m'ont bien accueilli en France et les deux laboratoires. J'ai passé des bons moments avec vous et votre compagnie m'a rendu la vie parisienne encore plus douce. Je voudrais remercier tous mes amis et amies dans les laboratoires LISE et LECNA notamment : Abdes, Ahmed, Alban, Amine, Anh, Atef, Bea, Đào, David O., David S., David V.

Edgard, Elsa, Emna, Fanny, Flavie, Florence B., Florence L., Florent, Frantz, Huong, Jean F., Jean L., Jeró, Jonathan, Julie, Kevin, Laurent, Lesley-Ann, Loan, Loïc, Lynda, Mariele, Marina, Marion, Mathilde, Mercedita, Momo, Mylène, Myriam, Nabila, Nadja, Nizar, Pedro, Peng, Rebeca, Sameer, Silvia, Soraya, Syrine, Wafaa, Yanjia, Zineb...

Je voudrais également remercier toutes personnes qui m'ont aidé et qui je n'ai pas encore mentionné.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner ganzen Familie, insbesondere meinen lieben Eltern, sowie meinen Freunden in Deutschland, die mich dazu ermuntert haben ein Studium im Ausland aufzunehmen und mich im Verlaufe der Doktorarbeit mit Rat und Tat unterstützt haben.

Résumé

La thématique de ce travail de thèse concerne le phénomène de couplage entre l'acier 304L et des dépôts de platinoïdes dans les milieux de dissolution des combustibles usés. Les objectifs principaux de ce travail sont : la mise en évidence des phénomènes de corrosion associés à ces dépôts, la compréhension des mécanismes mis en jeu vis-à-vis la présence de dépôts ainsi que le développement d'un modèle de corrosion. Ce document comprend trois parties principales, deux parties présentant et discutant des résultats expérimentaux et une partie modélisation.

La première partie expérimentale concerne spécifiquement la mise en évidence, à l'échelle macroscopique de la problématique de corrosion lorsque des platinoïdes sont en contact avec un substrat d'acier. L'effet accélérateur sur la corrosion d'un dépôt de ruthénium (de formule chimique $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ru}(0)$) a été confirmé à partir d'essais d'immersion, de mesures gravimétriques et d'observations de surface (MEB, XPS...). L'impact de ces dépôts sur la cinétique et la morphologie de la corrosion de l'acier 304L a été quantifié dans le milieu réactionnel de cette étude (HNO_3 8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Une étude électrochimique de l'effet des platinoïdes complète cette approche et a clairement mise en évidence un rôle accélérateur de ces particules nobles sur la cinétique de réduction des ions nitrate.

La deuxième partie expérimentale concerne l'approche locale des phénomènes de réduction des ions nitrate à l'aide de la microscopie à balayage électrochimique (SECM). La réaction de réduction a été caractérisée sur microélectrodes et sur quatre différents substrats (Ru, Pt, acier nu et acier avec dépôt de platinoïdes) au potentiel de circuit ouvert. Cette étude a permis de mettre en évidence à l'échelle microscopique, l'effet accélérateur du dépôt de ruthénium sur la réduction des ions nitrate. Il a été montré que les particules du dépôt catalysent vraisemblablement une étape du mécanisme de réduction des ions nitrate, la formation du dioxyde d'azote.

Dans la troisième partie le modèle de réduction des ions nitrate a été développé pour différents types de matériau en milieu acide nitrique concentré. À l'aide d'une simulation, un modèle de réduction a d'abord été développé sur une microélectrode de platine. Il a été montré que les résultats expérimentaux peuvent être décrits par le modèle pris en compte pour la simulation. Par la suite ce modèle a été étendu à des substrats inertes (*i.e.* non corrodables) comme le ruthénium et le platine. En s'appuyant sur les résultats des simulations, un modèle de réduction au potentiel de circuit ouvert a pu être développé. Dans une étape finale, un modèle de réduction des ions nitrate est proposé pour l'acier nu et l'acier en présence du dépôt de ruthénium, prenant en compte la dissolution de ces matériaux. Il a été supposé que le paramètre le plus important ayant une influence sur la corrosion est la concentration des espèces N(III) et que cette concentration est augmentée au voisinage de l'acier à cause de la présence des particules de platinoïdes.

Sommaire

1. INTRODUCTION	13
2. CORROSION DE L'ACIER 304L EN MILIEU DE DISSOLUTION DES COMBUSTIBLES USES ET IMPACT DES PLATINOÏDES	15
2.1. État de l'art	15
2.1.1. <i>Traitement des combustibles usés</i>	16
2.1.1.1. <i>Séparation des matériaux valorisables par le procédé Purex</i>	16
2.1.1.2. <i>Conséquences pour les matériaux de structure des équipements</i>	17
2.1.2. <i>Les platinoïdes lors de la dissolution</i>	17
2.1.2.1. <i>Formes chimiques des platinoïdes</i>	20
2.1.2.2. <i>Tableau récapitulatif des différentes formes de platinoïdes en solution et (re)précipitées</i>	24
2.1.3. <i>Comportement en corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique</i>	24
2.1.3.1. <i>Application industrielle</i>	24
2.1.3.2. <i>Comportement électrochimique des aciers inoxydable austénitiques dans l'acide nitrique</i>	25
2.1.3.3. <i>Le processus anodique</i>	26
2.1.3.4. <i>Le processus cathodique</i>	27
2.1.3.5. <i>Mécanisme de réduction des ions nitrate sur acier</i>	27
2.1.3.6. <i>Paramètres connus conditionnant la corrosion d'un acier inoxydable</i>	28
2.1.4. <i>Conséquences de la présence de platinoïdes sur la corrosion des aciers</i>	30
2.1.4.1. <i>Influence des platinoïdes sous forme dissoute</i>	30
2.1.4.2. <i>Influence d'un dépôt de platinoïdes sur la corrosion des aciers</i>	32
2.1.5. <i>Définition du couplage galvanique, de la catalyse et du pouvoir oxydant</i>	33
2.1.5.1. <i>Le pouvoir oxydant d'une solution</i>	33
2.1.5.2. <i>Définition du couplage galvanique</i>	34

2.1.5.3.	<i>Définition de la catalyse</i>	35
2.2.	Méthodologie	38
2.2.1.	<i>Essais d'immersion</i>	38
2.2.1.1.	<i>Matériaux et réactifs</i>	38
2.2.1.2.	<i>Protocole expérimental</i>	39
2.2.1.3.	<i>Phase de dépôt</i>	40
2.2.1.4.	<i>Phase d'immersion</i>	40
2.2.2.	<i>Essais électrochimiques</i>	41
2.3.	La nature de la liaison acier – dépôt de platinoïdes	42
2.3.1.	<i>Dépôts de ruthénium (RuO_2, xH_2O et $Ru(0)$)</i>	42
2.3.2.	<i>Forme chimique du dépôt de RuO_2, xH_2O</i>	45
2.3.3.	<i>Dépôts d'autres platinoïdes</i>	47
2.4.	Effet des platinoïdes sur la corrosion de l'acier	48
2.4.1.	<i>Objectif</i>	48
2.4.2.	<i>Impact des platinoïdes sur le potentiel de corrosion d'un acier avec dépôt de RuO_2, xH_2O.</i>	48
2.4.3.	<i>Essais à 100°C</i>	49
2.4.3.1.	<i>Morphologie de corrosion de l'acier 304L</i>	49
2.4.3.2.	<i>Comportement du dépôt de ruthénium au cours de la phase d'immersion</i>	51
2.4.3.3.	<i>Effet accélérateur des platinoïdes sur la corrosion de l'acier 304L</i>	54
2.4.4.	<i>Essais à 30 et 60°C</i>	56
2.4.4.1.	<i>Morphologie des échantillons</i>	56
2.4.4.2.	<i>Influence de la température sur la corrosion</i>	57
2.4.5.	<i>Influence de la répartition du dépôt sur la corrosion de l'acier 304L</i>	58
2.4.6.	<i>Tableau récapitulatif de tous les essais d'immersion</i>	60

2.5.	Impact des dépôts de platinoïdes sur la cinétique de réduction des ions nitrate	60
2.5.1.	<i>Réponse électrochimique d'un acier 304L avec dépôt de $RuO_{2,x}H_2O$</i>	61
2.5.1.1.	<i>Influence du dépôt</i>	61
2.5.1.2.	<i>Evolution de l'effet accélérateur lié aux platinoïdes</i>	63
2.5.1.3.	<i>Influence de la vitesse de balayage</i>	64
2.5.2.	<i>Réponse électrochimique d'un acier 304L avec dépôt de $Ru(0)$</i>	65
2.5.3.	<i>Réponse électrochimique d'un acier 304L avec dépôt de PdO</i>	67
2.6.	Conclusions	67
3.	APPROCHE LOCALE SUR LE MECANISME D'INTERACTION ACIER-PLATINOÏDES	69
3.1.	Etat de l'art sur l'électrochimie locale	70
3.1.1.	<i>Electrochimie sur microélectrodes</i>	70
3.1.1.1.	<i>Caractéristiques, définitions et applications</i>	70
3.1.1.2.	<i>Comportement transitoire et stationnaire</i>	71
3.1.1.3.	<i>Comportement potentiodynamique – Méthode Voltampérométrie cyclique</i>	74
3.1.2.	<i>La microscopie électrochimique à balayage – SECM</i>	79
3.1.2.1.	<i>Principe de la SECM</i>	79
3.1.2.2.	<i>Les différents modes de fonctionnement de la SECM</i>	80
3.1.2.3.	<i>Paramètres d'analyse</i>	83
3.1.3.	<i>Mécanisme de réduction des ions nitrate en milieu acide nitrique concentré</i>	86
3.1.3.1.	<i>Réduction des ions nitrate sur platine en milieu acide</i>	87
3.1.3.2.	<i>Réduction des ions nitrate sur les autres platinoïdes</i>	91
3.2.	Méthodologie	91
3.2.1.	<i>Elaboration et caractérisation des électrodes</i>	91
3.2.1.1.	<i>Fabrication de microélectrodes</i>	91

3.2.1.2.	<i>Fabrication de nanoélectrodes</i>	92
3.2.2.	<i>Choix des conditions expérimentales</i>	93
3.2.3.	<i>Partie expérimentale</i>	94
3.2.3.1.	<i>Préparation des solutions</i>	94
3.2.3.2.	<i>Dispositif expérimental</i>	95
3.2.3.3.	<i>Préparation pour l'expérience</i>	96
3.2.4.	<i>Déroulement des expériences</i>	97
3.3.	Microélectrodes : spécificités d'un mécanisme autocatalytique	98
3.3.1.	<i>Objectif</i>	98
3.3.2.	<i>Réduction des ions nitrate sur une électrode classique</i>	98
3.3.2.1.	<i>Influence du potentiel</i>	98
3.3.2.2.	<i>Cinétique de réduction et Influence de la vitesse de balayage</i>	101
3.3.3.	<i>Mécanisme sur microélectrodes</i>	104
3.3.3.1.	<i>Comportement transitoire et influence du potentiel</i>	104
3.3.3.2.	<i>Cinétique de la réduction des ions nitrate</i>	105
3.3.3.3.	<i>Influences de la taille de l'électrode</i>	108
3.3.4.	<i>L'effet d'inhibition de la réaction chimique homogène</i>	109
3.3.5.	<i>Influence des ions nitrite</i>	114
3.3.6.	<i>Influence des ions de fer</i>	116
3.4.	Comportement du système sur un substrat inerte	117
3.4.1.	<i>Objectif</i>	117
3.4.2.	<i>Phénomène du feedback positif sur ruthénium dans HNO₃</i>	117
3.4.3.	<i>Identification des espèces libérées sur ruthénium à OCP</i>	122
3.4.4.	<i>Identification des espèces libérées sur ruthénium sous polarisation</i>	124
3.4.5.	<i>Identification des espèces libérées sur platine à OCP</i>	127

3.5.	Comportement du substrat de l'acier nu	129
3.5.1.	<i>Phénomène du positif feedback sur acier nu</i>	129
3.6.	Comportement du substrat d'acier avec un dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$	134
3.6.1.	<i>Feedback positif sur acier avec dépôt</i>	134
3.6.2.	<i>Identification des espèces libérées par l'acier avec un dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$</i>	135
3.6.3.	<i>Profil local de concentration</i>	137
3.6.4.	<i>Phénomènes observés sur nanoélectrodes</i>	140
3.6.5.	<i>Identification des espèces libérées sur l'acier avec dépôt sous polarisation</i>	140
3.7.	Conclusions	143
4.	DEVELOPPEMENT D'UN MODELE DE CORROSION	144
4.1.	Objectif	144
4.2.	Mécanisme de réduction des ions nitrate sur microélectrode de platine	144
4.2.1.	<i>Synthèse des résultats expérimentaux et positionnement du problème</i>	144
4.2.2.	<i>Hypothèses et développement du modèle de réduction</i>	145
4.2.3.	<i>Evaluation du modèle par une simulation à potentiel imposé</i>	146
4.2.3.1.	<i>Description de la simulation</i>	146
4.2.3.2.	<i>Résultats de la simulation</i>	148
4.3.	Modèle de la réduction des ions nitrate sur substrat inerte à l'OCP	153
4.3.1.	<i>Synthèses des résultats expérimentaux</i>	153
4.3.2.	<i>Modèle proposé et description de la simulation</i>	153
4.3.3.	<i>Evaluation du modèle par la simulation de courbes d'approche</i>	155
4.3.4.	<i>Résumé du modèle de réduction sur les substrats inertes de ruthénium et platine</i>	157

4.4.	Modèle de corrosion sur acier nu et sur acier avec un dépôt de platinoïdes	159
4.4.1.	<i>Synthèse des résultats expérimentaux</i>	159
4.4.2.	<i>Développement du modèle de réduction menant à la corrosion de l'acier nu</i>	161
4.4.3.	<i>Modèle de corrosion menant à la corrosion de l'acier avec dépôt</i>	162
5.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	164
6.	ANNEXE	167
6.1.	Annexe 1	167
6.2.	Annexe 2	167
6.3.	Annexe 3	168
7.	Liste d'abréviations	169
8.	REFERENCES	171

1. INTRODUCTION

En France, le traitement des combustibles usés est aujourd'hui réalisé grâce au procédé PUREX. Il est destiné à séparer les produits de fission, l'uranium et le plutonium, dans le but de les recycler. La première étape chimique du traitement du combustible usé est l'étape de dissolution dans une solution d'acide nitrique concentrée chaude. Cette dissolution n'est pas totale et peut générer des résidus solides en suspension dans la solution. Dans le cas des combustibles UO_x de la filière eau légère, ces résidus sont constitués à 50% environ de platinoïdes (par exemple des composés du ruthénium, du palladium ou du rhodium).

Les platinoïdes sont des métaux nobles, qui, lorsqu'ils sont présents sous forme de dépôts, peuvent induire des phénomènes de corrosion vis-à-vis des matériaux métalliques avec lesquels ils sont au contact ou exacerber des phénomènes existants. Ces dépôts peuvent avoir un impact pénalisant sur la tenue à la corrosion des matériaux de certains équipements et remettre en cause leurs limites d'utilisation définies jusqu'alors. Leur pouvoir oxydant pourrait être à l'origine de cet effet mais il résulte plus probablement soit d'un phénomène de couplage galvanique, soit d'effets catalytiques sur les réactions de corrosion.

Aujourd'hui, la conduite du procédé en conditions standard permet d'éviter tout dépôt éventuel de platinoïdes sur les équipements en acier inoxydable. Cependant, dans le cadre d'études de scénarii industriels, certaines situations pourraient favoriser la présence de dépôts de platinoïdes, par exemple à cause d'une situation d'encrassement des équipements, où les platinoïdes resteraient piégés au lieu d'être éliminés. Ces situations nécessitent donc une compréhension fine des phénomènes vis-à-vis des dépôts sur la corrosion.

Le but de ce travail de thèse est d'analyser et de mettre en évidence le phénomène de couplage entre l'acier 304L et les dépôts de platinoïdes. Un des objectifs principaux de la thèse est la caractérisation et la quantification de la corrosion vis-à-vis à la présence de ces dépôts. Pour cela les platinoïdes et leur interaction avec la surface d'acier en milieu acide nitrique seront étudiés en utilisant la méthode électrochimique locale SECM (Scanning ElectroChemical Microscopy). À partir de l'exploitation des résultats expérimentaux, un modèle physico-chimique sera établi, permettant de rendre compte de la réduction des ions nitrate et des conséquences pour la résistance à la corrosion de l'acier.

La thèse ciblera spécifiquement la corrosion de l'acier inoxydable 304L, qui est le matériau principalement utilisé comme matériau pour les équipements des unités de traitement du combustible usé. Les platinoïdes considérés seront ceux présents dans le combustible usé après irradiation en réacteur : les composés du ruthénium, du rhodium et du palladium.

Le premier chapitre de ce mémoire traitera du comportement des aciers austénitiques dans le milieu de traitement des combustibles usés. Afin de comprendre les conditions électrochimiques nous détaillerons dans une première partie la problématique liée à ce sujet. Le contexte industriel, le procédé de traitement de combustibles, et les éléments qui peuvent apparaître au cours de ce procédé sont décrits. Les platinoïdes et leurs formes chimiques seront détaillés explicitement. Le comportement de corrosion de l'acier 304L et le mécanisme de réduction des ions nitrate sur ce matériau ainsi que les différents phénomènes qui pourraient être à l'origine du couplage avec les platinoïdes (couplage galvanique, catalyse...) seront présentés dans la partie suivante. Un état de l'art sur l'influence des platinoïdes sur la corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré finalisera cette première section. Après une section méthodologique, les dépôts de platinoïdes seront caractérisés et leur impact sur les propriétés et la corrosion de l'acier 304L sera mis en évidence. Une seconde approche expérimentale traitera l'effet des platinoïdes sur la cinétique de réduction des ions nitrate.

Le deuxième chapitre de thèse concernera l'identification des espèces participant à la corrosion et la détermination des réactions interfaciales lors de ces processus. Préalablement, une étude détaillée sur l'électrochimie sur microélectrodes sera présentée puis une introduction de la méthode électrochimique locale SECM sera exposée. Les réactions chimiques et électrochimiques ayant lieu sur le platine et sur d'autres platinoïdes dans le milieu acide nitrique seront ensuite détaillées. L'étude de l'électrochimie sur microélectrodes, qui serviront comme sondes au cours des expériences locales, a été effectuée afin de comprendre les phénomènes vis-à-vis la miniaturisation du système. Les résultats des expériences de SECM, proprement dit, seront présentés sur cinq substrats différents (le verre, le Ru, le Pt, l'acier nu et l'acier avec un dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Les espèces libérées ont été analysées en fonction de la nature du substrat, permettant ainsi une identification des mécanismes mis en jeu lors de la réduction des ions nitrate.

Dans le dernier chapitre de ce mémoire, une synthèse des résultats sera effectuée et des modèles de réduction des ions nitrate seront développés en fonction de la nature de l'électrode de travail (microélectrode, substrat inertes, acier nu, acier avec un dépôt de platinoïdes). Le modèle a été développé à partir d'un schéma réactionnel proposé. Une simulation des processus réactionnels sera présentée pour des électrodes inertes et les résultats sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement. Ensuite, un modèle de réduction des ions nitrate et du processus de corrosion sur les électrodes solubles (acier nu acier avec dépôt) sera formulé et discuté.

2. CORROSION DE L'ACIER 304L EN MILIEU DE DISSOLUTION DES COMBUSTIBLES USES ET IMPACT DES PLATINOÏDES

2.1. État de l'art

De nombreuses études ont été menées sur les platinoïdes dans différents milieux de dissolution, mais celles-ci se sont principalement orientées sur des problématiques de pilotage de procédés ou de contaminations liées à ces éléments présents dans les résidus solides. L'impact de ces dépôts de métaux nobles sur la corrosion des équipements n'a, à ce jour, pas été approfondi. Quelques auteurs japonais ont travaillé sur l'impact des platinoïdes sur la corrosion de l'acier inoxydable 304L, ^[1, 2] mais ces études se sont limitées au ruthénium sous forme RuO₂. L'impact potentiel des autres platinoïdes reste à investiguer.

La chimie des platinoïdes en milieu acide nitrique concentré a fait l'objet de plusieurs études, en particulier pour le palladium et le ruthénium ^[3, 4]. Cependant, aucune étude pertinente n'a été réalisée sur la chimie du rhodium en milieu nitrique. Plusieurs études ont été faites sur la corrosion des aciers austénitiques en milieu acide nitrique concentré, dont plusieurs thèses ^[5-7]. Cependant, l'effet catalytique des platinoïdes vis-à-vis des réactions chimiques et électrochimiques n'a pas, à ce jour, été pris en compte dans ces travaux.

Un des phénomènes de corrosion envisageable entre les équipements et les dépôts de métaux nobles est la corrosion galvanique. Le contact entre un acier et un métal noble, dont le potentiel est nettement plus positif, peut conduire à porter le potentiel de l'acier hors de son domaine de passivité (*i.e.* dans le domaine transpassif). Un autre phénomène possible est la catalyse, par le dépôt de platinoïdes, d'une des nombreuses réactions chimiques conduisant également à un déplacement du potentiel de l'acier vers son domaine transpassif. Quelque soit le mode d'attaque, la conséquence est la rupture partielle ou totale de la couche passive, conduisant à une augmentation de la vitesse de corrosion généralisée et à une attaque localisée aux joints de grains (corrosion intergranulaire) pour ce type de matériau.

Dans le cas de dépôts de platinoïdes, l'effet du couplage acier-platinoïdes est local, c'est-à-dire que la surface affectée dépendant de la répartition des lignes de potentiel et de courant ^[8]. La détermination de cette réactivité de surface liée au phénomène de couplage est donc nécessaire. Hormis les techniques électrochimiques usuelles, la SECM (microscope électrochimique à balayage) peut être utilisée. Cette technique peut apporter des informations essentielles sur la répartition de la réactivité à la surface d'un matériau et permet l'identification des espèces. La SECM permet donc d'obtenir des informations qualitatives à partir de l'imagerie de la réactivité de

surface, mais aussi quantitative à partir de l'analyse de courbes d'approche ^[9, 10].

2.1.1. Traitement des combustibles usés

2.1.1.1. Séparation des matériaux valorisables par le procédé Purex

Le procédé PUREX (pour Plutonium-Uranium-Recovery by Extraction) permet la séparation des éléments valorisables (U, Pu) des autres éléments (produits de fission...), en plusieurs étapes consécutives basées sur des méthodes mécaniques et chimiques ^[11]. Le schéma de principe du traitement des combustibles usés est présenté sur la Figure 1.

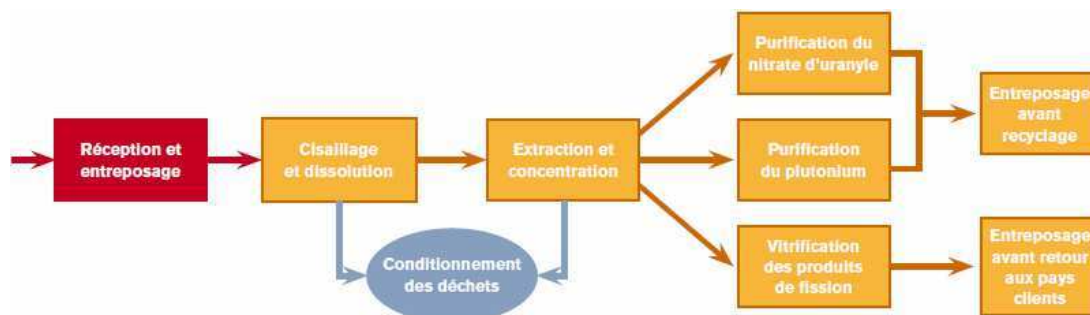


Figure 1: Schéma de principe du traitement des combustibles mis en œuvre à La Hague (France).

La première étape consiste à réceptionner et à entreposer dans une piscine les combustibles nucléaires usés afin de permettre une décroissance de leur radioactivité. La durée de cette période de relaxation est de quelques années. Les assemblages de combustible sont ensuite cisailés. Des crayons sont découpés en petits tronçons de quelques centimètres, puis immergés dans une solution d'acide nitrique concentrée et chaude pour dissoudre le combustible. Les conditions de dissolution pour des combustibles UO_x standard sont une solution d'acide nitrique à $2-3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 90°C environ. Après dissolution, les tronçons (appelés également coques) subissent un conditionnement spécifique (lavage, rinçage, séchage, puis compactage et entreposage).

La dissolution du combustible n'est pas totale, et certains produits restent insolubles dans la solution. Une étape de clarification et de séparation est donc nécessaire afin d'éviter une perturbation des étapes suivantes du procédé, un encrassement trop important des équipements ou une perte de matière fissile dans la gestion des déchets. Cette étape est réalisée par centrifugation ou par filtration ^[3].

L'étape suivante consiste à séparer l'uranium et le plutonium des autres espèces transuraniennes de la solution de dissolution, *via* une extraction liquide-liquide ^[3, 11]. Le solvant d'extraction est le tributyle phosphate (TBP) qui est un composé organique, chimiquement inerte. Le plutonium et l'uranium forment des complexes très stables avec le TBP ; les autres éléments transuraniens ne

pouvant pas former de tels complexes. L'uranium et le plutonium sont ensuite séparés par traitement de la phase organique avec une solution d'acide nitrique faiblement concentrée ($0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). L'uranium présente une sélectivité plus importante à cette phase aqueuse nitrique diluée qu'avec la phase organique, ce qui permet un enrichissement de la phase aqueuse en uranium, tandis que le plutonium reste dans la phase organique. La séparation sélective de l'uranium et du plutonium est ensuite suivie de leur purification, puis de leur conditionnement sous forme nitrate d'uranyle et d'oxyde de plutonium.

Les solutions, contenant les transuraniens extraits, sont concentrées, calcinées, puis vitrifiées. Ces produits de fission vitrifiés sont coulés dans des conteneurs, puis entreposés. La matrice de verre assure une barrière radiochimique stable qui permet d'éviter une contamination de l'environnement.

2.1.1.2. Conséquences pour les matériaux de structure des équipements

Comme les conditions du processus de dissolution sont chimiquement très agressives, les exigences pour les matériaux de structure des équipements sont fortes. Grâce à la formation d'une couche passive d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) stable et protectrice même en solutions concentrées, les aciers inoxydables austénitiques riches en chrome sont privilégiés. L'acier inoxydable type AISI 304L est largement utilisé comme matériau d'équipements en milieu acide nitrique ^[12]. Néanmoins, au-delà d'une concentration de $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en HNO_3 à ébullition (environ $114 \text{ }^\circ\text{C}$), une corrosion non négligeable peut apparaître à cause de l'élévation du potentiel oxydant de la solution dans ces conditions ^[11, 12] : le potentiel d'abandon de l'acier est donc déplacé vers son domaine transpassif. Dans ce cas, la couche passive de Cr_2O_3 n'est plus stable et le chrome est oxydé en Cr(VI) qui est soluble. Dans ces conditions extrêmes, la couche d'oxyde est rapidement dissoute, ce qui accroît la cinétique de dissolution du matériau d'équipement. Ce type de matériau subit également, lorsqu'il est porté sur son domaine transpassif, une corrosion intergranulaire qui peut conduire à des déchaussements de grains (comportement des aciers austénitiques décrit dans § 2.1.3).

La présence d'espèces oxydantes en solution peut également provoquer une corrosion sévère de l'acier dans des conditions physicochimiques où l'acier serait passif si ces espèces étaient absentes. Il s'avère donc indispensable de bien connaître la chimie des espèces solubles impliquées (degré d'oxydation, hydratation...) mais également celle des espèces insolubles, qui peuvent apparaître au cours du procédé PUREX.

2.1.2. Les platinoïdes lors de la dissolution

L'étape de dissolution joue un rôle majeur dans le procédé de traitement des combustibles. Cette étape permet de mettre en solution les éléments valorisables, c'est-à-dire ceux qui peuvent être

réutilisés pour la fabrication des nouveaux combustibles nucléaires (U et Pu), ainsi que les autres produits de fission considérés comme des déchets à stocker (transuraniens et métaux de transition).

La quantité des différents éléments qui sont formés dépend de nombreux paramètres, entre autres :

- de la durée de l'irradiation en réacteur (équivalent à un taux de combustion ou « burn-up ») ;
- du type de réacteur, par exemple FBR (Fast Breeder Reactor), LWR (Light Water Reactor) ;
- de la composition initiale du combustible nucléaire.

De plus, la quantité de produits de fission s'accroît de façon monotone en prolongeant la durée d'irradiation^[13]. La même tendance est observée pour les éléments transuraniens stables qui ont une demi-vie importante^[3, 11, 13, 14]. En outre les quantités de ces éléments sont généralement élevées dans le cas des réacteurs du type FBR^[13, 14]. Reuss *et al.* ont montré qu'il apparaît au cours de l'irradiation une quarantaine de nouveaux éléments^[15], dont les plus fréquents ont un numéro atomique compris entre 95 et 139, avec un minimum pour les numéros atomiques autour de 122^[15]. Cette répartition est liée à certains processus de désintégration de ²³⁵U, mais la quantité de tous les éléments est fonction des paramètres cités précédemment. Généralement, les quantités de tous les éléments chimiques s'accroissent avec le temps, hormis de celles de l'uranium.

Kleykamp a analysé plusieurs combustibles irradiés et leurs résidus solides après dissolution^[14, 16]. Les produits de fission peuvent être classés en quatre groupes^[14] :

- les produits gazeux (Kr, Xe, Br₂ ou I₂) ;
- les produits métalliques (Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te) ;
- les produits oxydés (re)précipités de métaux alcalins et alcalino-terreux, oxydes de Zr, Nb, Mo et Te ;
- les produits dissous sous forme nitraté ou oxydée (éléments transuraniens, Zr, Nb, Sr...).

Les produits du deuxième et du troisième groupe ne sont pas complètement solubles en milieu acide nitrique, et peuvent donc causer certains problèmes de contamination au cours du procédé PUREX^[3], comme :

- une contamination du bain de refroidissement par des produits précipités ;
- une contamination de la gaine et des matériaux d'équipement ;
- une contamination du solvant organique et consécutivement une dégradation du TBP.

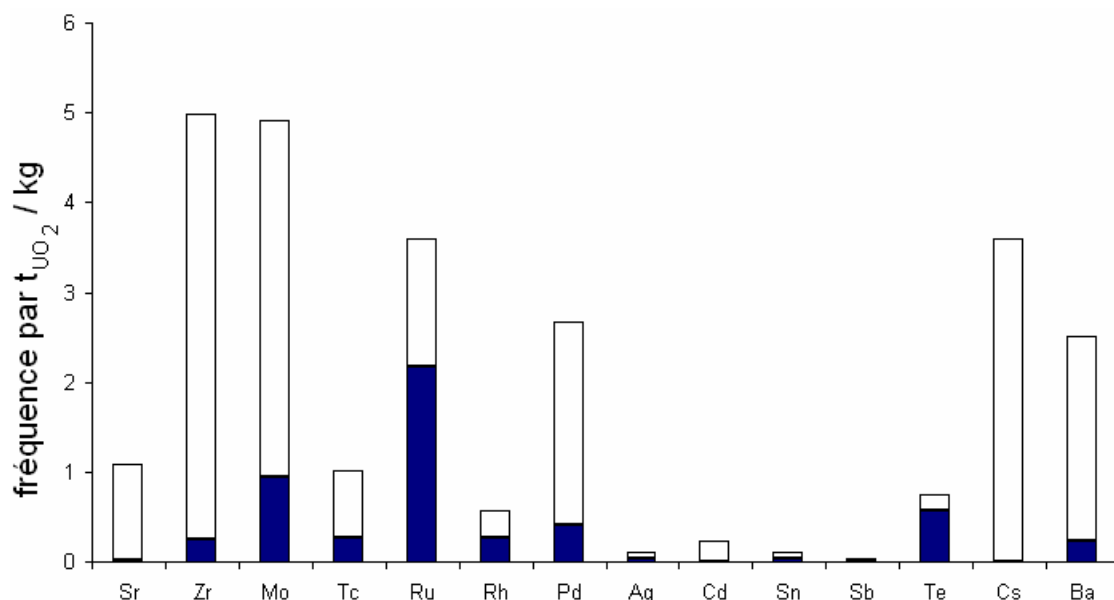


Figure 2: Proportion de résidus insolubles des principaux éléments des combustibles utilisés après irradiation ($55,9 \text{ GWj}\cdot\text{t}^{-1}$) et dissolution (5 heures en milieu HNO_3 $7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $115 \text{ }^\circ\text{C}$)^[14]. Les batons vides représentent le rendement total et la fraction colorée celui de la partie insoluble.

La Figure 2 montre le détail de la proportion des différents produits de fission après une longue durée d'irradiation (bâtonnets blancs). La partie colorée de ces bâtonnets correspond à la proportion sous forme insoluble. Ce sont respectivement Ru, Mo et Te qui sont les métaux les plus fréquemment observés dans les phases insolubles. D'autres métaux comme Rh, Zr et Pd sont également présents dans des proportions non négligeables. Les quantités relatives dépendent d'une part des conditions d'irradiation (voir ce qui précède) et d'autre part des conditions de dissolution (durée, concentration en HNO_3 , température...). Il est à noter que plusieurs éléments présents dans la composition de la fraction insoluble ne trouvent pas leur origine dans le processus de fission, mais proviennent des « équipements » en amont (matériaux de structure des gaines, du barreau combustible...). Pour l'ensemble des résidus solides à l'issue de la dissolution, Kleykamp a estimé que le groupe des oxydes de produits de fission représentait plus des trois quarts de la quantité des produits insolubles (environ 82 % en masse). Ces oxydes sont des produits de fission reprécipités, c'est-à-dire des composés qui se sont formés pendant la dissolution puis qui ont précipités. Les produits de fission à l'état métallique représentent le second groupe le plus fréquent (environ 11 % en masse). Les matériaux des structures du barreau combustible jouent un rôle mineur (environ 6 % en masse), les résidus de combustible incomplètement dissous ne représentant que 1% des résidus. En ce qui concerne les platinoïdes, les éléments qui apparaissent sous forme soluble, insoluble ou reprécipité, sont Ru, Pd et Rh, sachant que le premier apparaît majoritairement tandis que Rh est le métal minoritaire. Les platinoïdes représentent environ 45 % de l'ensemble des résidus solides^[16]. Il faut aussi noter que les produits de fission peuvent exister sous différentes formes isotopiques ou

radio-isotopiques, dont quelques-unes peuvent subir une désintégration radioactive. Ces processus mènent d'une part à l'apparition de nouveaux éléments et d'autre part causent certaines modifications des propriétés de la solution lors de la dissolution, par exemple une modification du potentiel d'oxydation. Ainsi, de nombreux isotopes sont stables comme le ^{99}Ru , alors que d'autres peuvent se désintégrer plus rapidement comme le ^{106}Ru ($\tau_{1/2}$ = environ une année) ou le ^{103}Ru ($\tau_{1/2}$ = environ 40 jours) [4, 13]. Bien que ces processus radioactifs puissent avoir une certaine influence sur les propriétés chimiques de la solution et sur les espèces présentes, ils ne seront pas pris en compte dans cette étude.

2.1.2.1. Formes chimiques des platinoïdes

Le Ru, le Pd et le Rh sont des platinoïdes qui apparaissent en quantité importante pendant l'irradiation (Figure 2) [16, 17]. Leurs formes chimiques peuvent être de nature différente, solubles ou insolubles, métalliques ou oxydés, ainsi que complexés et/ou ioniques. De plus, certains éléments peuvent exister sous forme gazeuse (RuO_4) [17]. Dans ce qui suit, la nature chimique des platinoïdes est décrite en détail et classée par forme chimique.

Les formes métalliques

La présence des platinoïdes dans les milieux de traitement des combustibles est liée à l'apparition d'inclusions blanches qui sont formées pendant le processus d'irradiation [14]. Ces inclusions se composent d'un alliage polymétallique de composition formelle Ru-Tc-Mo-Pd-Rh, que l'on dénommera dans la suite « alliage de Ru ». Cet alliage se forme à haute température (environ 2000 °C), température atteinte pendant le processus d'irradiation à proximité du cœur du réacteur [14]. À cette température, l'alliage est liquide. Pendant la phase de refroidissement des combustibles nucléaires, l'alliage de Ru recristallise, conduisant à l'obtention de grains de taille importante (quelques micromètres) [14]. Le Mo et le Ru représentent les constituants majeurs de cet alliage métallique, indépendamment du type de réacteur [13, 14]. Néanmoins leur composition est variable et dépend fortement du « burnup » et du rapport initial entre l'oxygène, l'uranium et le plutonium ($\text{O}/\text{U}+\text{Pu}$) [14]. Au cours de l'irradiation, le molybdène de l'alliage est oxydé par $\text{UO}_{2+\delta}$ et $\text{PuO}_{2+\delta}$ ($\delta \ll 1$) en MoO_2 [14], car l'oxygène libéré lors de la réduction partielle des oxydes d'uranium et de plutonium n'est pas complètement consommé par les produits de fission.

Comme l'alliage de Ru est partiellement dissous pendant le traitement du combustible, sa composition varie. En effet, la fraction du Rh+Pd ainsi que celle du Mo diminuent, alors que celle du Ru augmente. Cette évolution de composition se produit, car la susceptibilité à l'oxydation du Ru en milieu acide nitrique est plus faible que celle des autres métaux de l'alliage.

Outre l'alliage de Ru, de nombreuses autres espèces métalliques peuvent apparaître. En particulier,

le Pd forme différents composés métalliques avec d'autres espèces présentes dans les combustibles usés ^[14]. Kleykamp a mis en évidence des précipités de composition PdAg_yCd_{1+x} (avec x,y <<1) et des alliages de Pd-Sn-Sb-Te (Pd₇Sn_xSb_yTe_z, avec 2 ≤ x+y+z ≤ 3) ainsi que quelques alliages de plutonium (par exemple Pu(Pd, In, Sn, Te)_{3+x}) ^[14]. Cependant, la proportion de ces alliages supplémentaires est négligeable en comparaison de celle des alliages de Ru.

Quoi qu'il en soit, il n'existe qu'une faible partie de platinoïdes sous forme métallique après irradiation et dissolution, la plus grande partie apparaissant sous forme oxydée et (re)précipitée.

Les formes oxydées insolubles

Les oxydes de platinoïdes précipités qui sont formés pendant la dissolution sont séparés de la solution par filtration. Néanmoins, à cause de certaines étapes du processus radiolytique, plusieurs espèces solubles évoluent et reprécipitent ^[16]. Cela peut provoquer la formation d'espèces très oxydantes comme H₂O₂, OH• voire des électrons solvatés ^[16]. Par conséquent, le pouvoir oxydant de la solution est significativement augmenté. Cet effet engendre donc une augmentation des degrés d'oxydation des sels, des oxydes et des hydroxydes, modifiant par la même la stabilité et la solubilité des platinoïdes et des autres éléments dissous ^[16]. Il en résulte une sédimentation ou une agglomération des oxydes de métaux sous forme solide ou spongieuse ^[17]. Comme beaucoup de degrés d'oxydation sont possibles pour les trois métaux platinoïdes, ils peuvent apparaître en milieu acide nitrique sous des formes très variées.

Les analyses par diffraction des rayons X menées par Kleykamp ont montré qu'il n'y a pas un oxyde binaire simple, mais plutôt une ou plusieurs espèces multi-composants, c'est-à-dire un oxyde ou oxyde-hydrate de Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Te, Zr, Sn, et U (ou Pu) ^[17]. De plus, des auteurs comme Massit et Chenouard ont proposé l'apparition d'une espèce colloïdale de ruthénium RuO₂.xH₂O ^[3] ^[18]. Le diagramme de Pourbaix montre qu'une forme dissoute de RuO₂ pourrait thermodynamiquement exister à ce pH (Annexe 1). L'anhydride de ruthénium, qui est cristallisé dans une structure de type rutile, n'est pas soluble en milieu acide ^[17]. Celui-ci peut être formé à des températures élevés dans le cœur du réacteur pendant l'irradiation, par déshydratation du Ru(OH)₃ ^[4].

Pour le palladium, il n'y a pas d'espèces insolubles de Pd(II) en milieu acide nitrique (pour des concentrations supérieures à 1 mol·L⁻¹ en HNO₃) ^[19, 20]. Cependant, des complexes solubles d'oxydes-nitrates du Pd(IV) peuvent exister ^[19], comme le montre le diagramme de Pourbaix.

Dans le cas du rhodium, des oxydes du Rh(III) peuvent être formés dans les conditions d'acidité du milieu. Néanmoins, la présence de telles espèces n'a jamais été rapportée, mais il faut signaler qu'il n'y a pas eu d'études détaillées sur le sujet.

Des espèces oxydées peuvent également former des complexes ou des sels insolubles par réaction avec n'importe lequel des oxydes d'azote qui sont présents en milieu acide nitrique concentré (par exemple NO, NO⁺ ou NO₂).

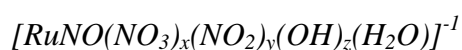
Les gaz

Seul le ruthénium peut se trouver sous forme gazeuse (RuO₄) pendant les étapes d'irradiation et de dissolution. Cependant d'après Mousset, la quantité totale sous cette forme chimique ne représente que 0,02 % molaire du Ru après irradiation^[4]. Le RuO₄ est plutôt volatile et est caractérisé par une pression de vapeur élevée à température ambiante, ce qui est lié à de son bas point d'ébullition (40 °C). De plus, le RuO₄ est un oxydant fort. Aux températures supérieures à 100 °C il peut se décomposer spontanément en RuO₂ (voire RuO(OH)₂ ou RuO₃), cette décomposition étant induite également par photolyse^[4, 21]. Par contre, dans les parties les moins chaudes de l'équipement (< 40 °C), le gaz RuO₄ peut recristalliser^[4, 21].

Les formes dissoutes

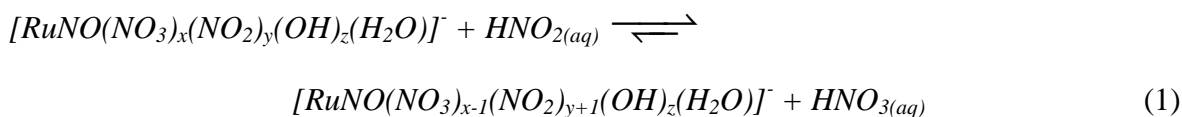
De nombreuses espèces solubles de Ru, Pd et Rh peuvent apparaître au cours de l'étape de dissolution du procédé PUREX compte tenu des conditions oxydantes du milieu nitrique.

Les formes chimiques du Ru les plus souvent observées en milieu acide nitrique concentré sont les complexes nitrates-nitrites du RuNO³⁺^[3, 4, 17, 22, 23], de formule générale :

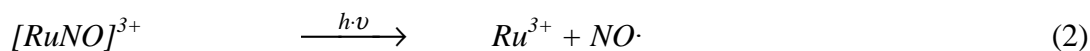


Ce complexe sera appelé dans la suite du document « complexe de Ru(II) »^[4, 17, 22, 23], compte tenu de son degré d'oxydation. Comme la règle des 18 électrons est satisfaite pour les cinq ligands, ces complexes de Ru(II) sont thermodynamiquement très stables. La composition du complexe de Ru(II) est fonction de plusieurs paramètres, en particulier la concentration en HNO₃, la température et la concentration en nitrites NO₂⁻^[4, 17]. Une étude du comportement de cette espèce en milieu acide nitrique a été faite par Scargill *et al.*^[23]. Ils ont observé que le complexe de Ru(II) comporte au maximum trois ligands nitrate^[4, 23]. En solutions acide nitrique de concentration inférieure à 6 mol·L⁻¹, le complexe mononitrate est prédominant^[4, 23]. En général, le nombre de ligands nitrate diminue lorsque la température augmente. Le nombre de ligands nitrite dans le complexe est plus important quand leur concentration en solution est plus élevée. De plus, les complexes contenant plus de ligands nitrites sont thermodynamiquement plus stables que ceux qui comportent des ligands nitrate. Une faible quantité d'ions nitrites dans la solution favorise donc la complexation du ruthénium^[4, 17].

La substitution du nitrate du complexe par le nitrite a lieu *via* la réaction (1) en sachant que les complexes comportent au minimum un ligand aqua^[4].



Mousset a rapporté l'existence d'espèces bimétalliques, où les atomes de métal sont connectés *via* des ponts oxyde, par exemple $[NO-Ru-O-Ru-NO]^{n \leq 6+}$ ou $[(OH)_2(H_2O)_2ON-Ru-O-Ru-NO(OH)_2(H_2O)_2]$ [4]. Ru peut donc se trouver également aux degrés d'oxydation +IV, +III et +VIII [4, 17, 22]. Ru(VIII) apparaît sous la forme $HRuO_5^-$ ou pour les pH très acides du milieu de dissolution plutôt sous les formes H_2RuO_5 ou $HRuO_4^+$. Cette espèce est formée par solvation du composé gazeux RuO_4 , et plus la concentration de l'acide nitrique est élevée, plus la proportion de Ru(VIII) est élevé [4, 22]. En milieu acide nitrique le ruthénium au degré d'oxydation +IV est présent comme un tétramère soluble, soit le $Ru_4(OH)_{12}$, soit le $Ru_4O_6 \cdot xH_2O$ [4, 24]. Mousset a montré que Ru à l'état d'oxydation +IV, peut être formé par photolyse du complexe de Ru(II) *via* les réactions successives (2) et (3) [4, 22].



Des espèces du Ru(IV) peuvent être formées également, *via* une dismutation du Ru(VIII) et du complexe de Ru(II) [4, 22]. L'état d'oxydation +III n'existe que transitoirement, parce que l'équilibre de la réaction (3) est déplacé dans le sens réactifs-produits. Mun *et al.* ont proposé que les espèces avec un degré d'oxydation +IV comme $RuO(OH)_2 \cdot xH_2O$, qui sont au moins partiellement solubles en milieu HNO_3 , soient formées pendant le processus d'irradiation [21].

Presque toutes les espèces de Pd apparaissent au degré d'oxydation +II [19, 20]. Les complexes Pd(II), doivent être penta coordonnés (règle des 18 e⁻) [20]. En solution acide nitrique concentrée, $Pd(NO_3)_2$ devrait être l'espèce prédominante. Néanmoins, à cause d'une hydrolyse favorisée cinétiquement, les formes mono-nitrates comme le $Pd(OH)(NO_3)$ ou le $Pd(NO_3)^+ \cdot xH_2O$ existent également pour des solutions de pH inférieur à zéro [17, 19]. Par comparaison avec le Ru, les complexes nitrites du Pd sont thermodynamiquement plus stables que les complexes avec les ions nitrate, donc les réactions d'échange de ligands peuvent avoir lieu de manière similaire à l'équation (1) [17]. Cependant, même si l'espèce thermodynamiquement la plus stable en milieu acide nitrique est Pd(II), cette espèce peut être réduite en Pd(0) par d'autres espèces réactives présentes dans le milieu (par exemple des composés du Fe^{2+}) [17].

Selon le diagramme de Pourbaix, des espèces solubles de Rh(III), comme les sels ou complexes hydratés de $Rh(NO_3)_3$, peuvent exister en milieu acide nitrique concentré. Ils sont formés par dissolution de Rh_2O_3 [17]. Les complexes des Rh(III), lorsqu'ils sont présents, sont six fois

coordonnés. En présence d'ions nitrite, certains complexes doivent pouvoir se former. Il n'existe malheureusement pas d'études détaillées de ces espèces solubles du Rh en milieu de dissolution des combustibles usés.

2.1.2.2. *Tableau récapitulatif des différentes formes de platinoïdes en solution et (re)précipitées*

Le Tableau 1 récapitule les formes chimiques des platinoïdes apparaissant dans le milieu de dissolution de combustibles usés.

Tableau 1 : Formes dissoutes et (re)précipitées des platinoïdes Ru, Rh et Pd.

Elément	Formes dissoutes	Formes (re)précipitées
Pd	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Pd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$; $\text{Pd}(\text{NO}_3)_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$; plusieurs complexes nitrés et nitrates	Alliage de Ru ; PdAg_yCd ; Pd-Sn-Sb-Te ; $\text{Pu}(\text{Pd}, \text{In}, \text{Sn Te})_{3+x}$; oxydo-nitrates de Pd(IV)
Ru	RuO_4 (gazeuse) $\rightarrow \text{H}_2\text{RuO}_5$ $\text{Ru}_4(\text{OH})_{12}$ ou $\text{Ru}_4\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $[\text{RuNO}]_{3+}$; $\text{RuO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ colloïdale ; RuO_2 , Alliage de Ru
Rh	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	Alliage de Ru

2.1.3. *Comportement en corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique*

2.1.3.1. *Application industrielle*

Un acier inoxydable austénitique (par exemple l'acier AISI 304L ou l'acier AISI 316) diffère généralement des autres aciers par de meilleures propriétés anticorrosives. Celles-ci sont attribuées à leur composition, sachant qu'ils sont cristallisés dans la phase γ [25]. Typiquement ces aciers contiennent 18 % en masse de Chrome et 10 % en masse de Nickel, ainsi que quelques espèces mineures (C, Mo, Si...)[25]. Une augmentation du potentiel de corrosion (vers les potentiels plus nobles) est liée à la présence du nickel dans l'acier tandis que le chrome améliore les propriétés passivantes de l'acier [25]. Ce dernier effet apparaît grâce à la formation d'une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 très stable d'une épaisseur de quelques nanomètres, dont la perméabilité pour les ions métalliques du matériau est faible [25, 26]. Grâce à cet effet, la dissolution du matériau est notablement ralentie, ce qui se traduit par un courant de corrosion très faible. Grâce à leurs propriétés, ces aciers sont utilisés pour les procédés industriels qui mettent en jeu des milieux acides et oxydants, comme l'acide nitrique, milieu réactionnel du traitement des combustibles usés.

2.1.3.2. Comportement électrochimique des aciers inoxydables austénitiques dans l'acide nitrique

Le comportement électrochimique d'un acier inoxydable en milieu acide nitrique est présenté sur la Figure 3. On peut définir des domaines de réactivité différents en fonction du potentiel :

- la zone de dissolution du matériau (ou zone active),
- la zone passive
- la zone de transition (entre la zone passive et la zone transpassive)
- la zone transpassive

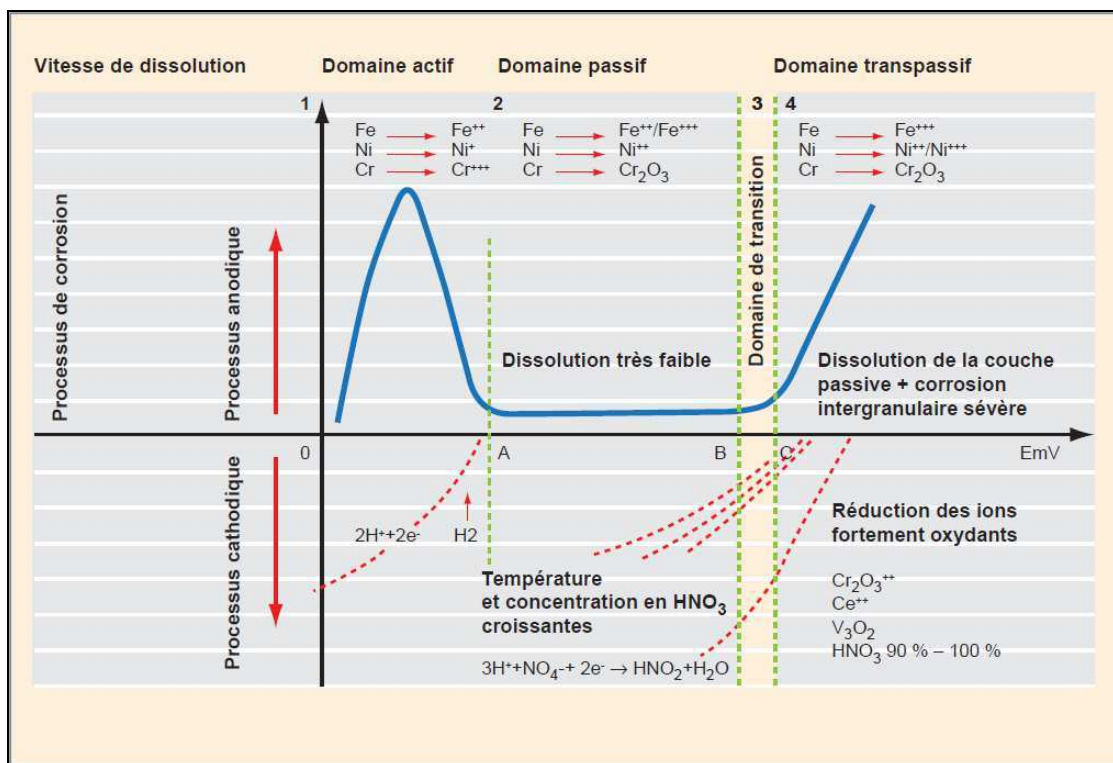


Figure 3: Comportement d'un acier inoxydable en milieu acide nitrique en fonction du potentiel ^[27].

La zone passive diffère des autres zones par un courant de dissolution plus faible. Il est donc souhaitable que les conditions de fonctionnement d'un processus industriel quelconque permettent à l'acier de rester dans cette zone de potentiel. La composition des aciers austénitiques est usuellement adaptée pour prendre en compte ces conditions agressives. Il est à noter qu'en milieu acide nitrique concentré le potentiel de corrosion des aciers se situe pourtant proche de la zone de transition, compte tenu du caractère oxydant du milieu ^[26].

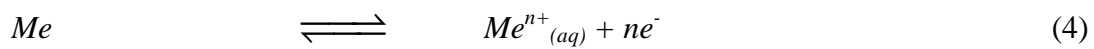
La corrosion est la résultante de deux processus partiels, un processus anodique et un processus cathodique. Le processus anodique, l'oxydation du matériau, fournit les électrons, tandis que le processus cathodique, la réduction du milieu, les consomme. Au potentiel de corrosion, le flux

d'électrons des deux processus est le même, c'est-à-dire que les deux processus ont lieu à la même vitesse. En fonction de la zone dans laquelle se situe l'acier, différentes réactions cathodiques et anodiques peuvent avoir lieu (Figure 3).

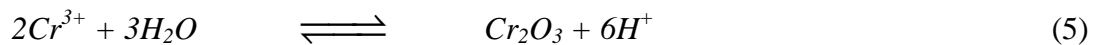
2.1.3.3. Le processus anodique

Le processus anodique correspond à l'oxydation du matériau. L'oxydation des trois éléments majeurs (Ni, Cr et Fe) a lieu simultanément dans toutes les zones de réactivité du matériau. Cependant, en fonction du potentiel, des réactions différentes peuvent avoir lieu (Figure 3).

Dans toutes les zones (Figure 3), une réaction de dissolution des éléments d'alliage se produit (réaction (4)) ^[25, 28].

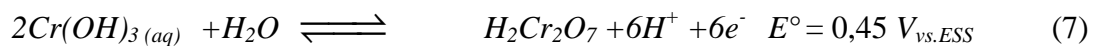
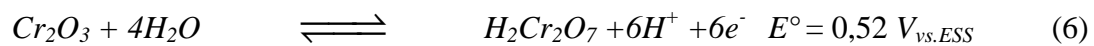


Où Me est respectivement le Ni, le Cr ou le Fe et n et le nombre d'électrons échangés (Figure 3). Dans la zone passive, la réaction (5) a lieu ^[28].



Cet oxyde de chrome forme une couche non poreuse sur l'acier ce qui a pour conséquence de ralentir la dissolution du matériau. Les deux autres métaux ne forment pas une telle couche protectrice et stable en milieu acide nitrique ^[25, 28].

Si le potentiel d'oxydation de la solution (qui est contrôlé par tous les équilibres chimiques dans le milieu) correspond à celui de la zone transpassive du matériau, la couche se solubilise *via* les réactions (6) et/ou (7) ^[29].



En absence de couche protectrice, le courant de dissolution de l'acier est très élevé (zone transpassive sur la Figure 3). Dans cette zone, une corrosion intergranulaire apparaît, c'est-à-dire que les joints de grains du matériau sont plus particulièrement attaqués. Par conséquent, les grains peuvent se déchausser en augmentant la vitesse de la corrosion de façon significative. Cette corrosion apparaît, bien que l'acier ait été métallurgiquement optimisé (teneur en carbone faible) afin de résister à la corrosion ^[17]. Il faut noter qu'une proportion élevée en carbone peut conduire à la formation de carbure comme le $Cr_{23}C_6$ aux joints de grains, composés favorables au développement d'une corrosion intergranulaire ^[25].

La résistance de l'acier à la corrosion peut également être diminuée pour des raisons métallurgiques ou mécaniques (par exemple les défauts structuraux du matériau, la corrosion sous contrainte...) [26]. Ces conditions particulières, bien qu'elles puissent influencer la corrosion en milieu acide nitrique, ne seront pas traitées en détail dans ce document.

2.1.3.4. *Le processus cathodique*

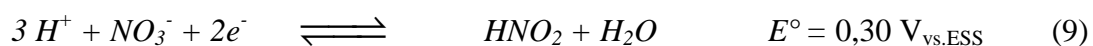
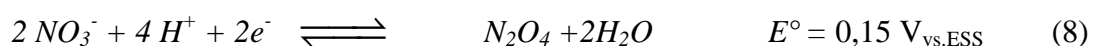
Le processus cathodique correspond à la réduction du milieu et, en absence d'ions oxydants, à la réduction des ions nitrate. Dans certaines conditions la vitesse de la réaction consommatrice d'électrons a lieu plus rapidement, en engendrant un manque d'électrons dans le matériau. Par conséquent la vitesse de la dissolution du matériau est également augmentée. La cinétique de la réduction des ions nitrate contrôle donc la dissolution du matériau. Les conditions conduisant à une accélération de la dissolution de l'acier sont, entre autres :

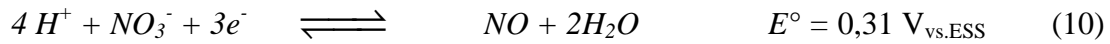
- l'augmentation du pouvoir oxydant de la solution (par exemple à cause d'une présence d'espèces oxydantes) ;
- l'augmentation de la température locale ;
- l'accumulation des espèces réduites de l'azote près du matériau (NO_x , HNO_2 ...) [6] ;
- le dépôt de métaux nobles ou non, générant un couplage galvanique ;
- ...

Toutes ces conditions ont pour conséquence un décalage du potentiel de corrosion vers la zone transpassive (ou active), ce qui accélère la vitesse de corrosion. Dans les deux cas, la couche protectrice est dissoute. Si le potentiel de corrosion est décalé vers la zone active du matériau, une corrosion uniforme apparaît. Par contre dans le cas d'un décalage vers la zone transpassive, la corrosion intergranulaire apparaît pour les aciers austénitiques [26].

2.1.3.5. *Mécanisme de réduction des ions nitrate sur acier*

Comme E_{corr} pour un acier austénitique dans une solution de HNO_3 se situe juste avant la zone de transition de l'acier (Figure 3) à environ $0,3 \text{ V}_{vs.ESS}$, plusieurs étapes de transfert de charge pour la réduction directe des ions nitrate sont possibles [29]. Evans a constaté que les trois réactions de transfert de charge suivantes pouvaient théoriquement avoir lieu sur l'acier dans des conditions de passivité du matériau :





Comme les potentiels standard de ces réactions sont assez proches, il est également possible qu'elles aient lieu simultanément. La stœchiométrie du processus cathodique global de la réduction des ions nitrate en milieu acide se décrit selon l'équation (9). Cependant expérimentalement il a été observé que pour faire la réduction directe des ions nitrate, des surtensions importantes sont nécessaires ($E \approx -0,2 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$)^[29]. Néanmoins la réduction du milieu se produit à des surtensions plus faibles. La réduction directe des ions nitrate dans des conditions de passivité de l'acier ne peut donc pas être l'étape de transfert de charge. La réduction globale des ions nitrate a donc lieu *via* un mécanisme indirect, dans lequel le nitrate n'est à proprement parlé pas l'espèce électroactive, mais vraisemblablement une espèce au degré d'oxydation (+III)^[5, 30, 31].

Evans a montré, que la cinétique des mécanismes est liée aux différents paramètres physicochimiques, entre autres, la concentration de l'acide nitrique, la concentration de l'acide nitreux ou la température du milieu^[29]. Une caractéristique principale de ce mécanisme est la régénération de l'espèce électroactive (acide nitreux) en excès. Par conséquent la réduction des ions nitrate à lieu *via* un mécanisme autocatalytique^[30, 31]. Plus récemment Balbaud *et al.* ont proposé un schéma réactionnel pour cette réduction des ions nitrate sur acier :^[30]



où $HNO_{2(el)}$ est l'espèce nitreuse (N(+III)) qui est adsorbée puis réduite.

Certaines réactions du mécanisme autocatalytique de la réduction des ions nitrate peuvent être accélérées, ce qui conduit à un déplacement du potentiel de corrosion vers la zone transpassive de l'acier. Pour comprendre pourquoi certaines conditions peuvent accélérer la vitesse de la réduction des ions nitrate, les différents mécanismes proposés sont discutés en détail dans les parties suivantes.

2.1.3.6. Paramètres connus conditionnant la corrosion d'un acier inoxydable

Influence des espèces oxydantes

En général, la présence d'espèces oxydantes accélère la dissolution de l'acier. L'influence est partiellement liée à l'augmentation du potentiel d'oxydation de la solution par ces espèces^[29, 32], c'est-à-dire que les équilibres thermodynamiques dans la solution sont déplacés vers les produits

oxydés à cause de la présence des espèces oxydantes. Si le potentiel d'équilibre de ces ions oxydants est voisin de celui du couple $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ leur présence peut également engendrer la formation d'espèces nitreuses, ce qui selon les réactions (11)-(13) peut accélérer la vitesse de la réduction au niveau de l'acier et donc également sa dissolution. En outre, si le potentiel de ces couples est supérieur à celui du couple $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ (réaction (9)), leur réduction au niveau de l'acier est favorisée thermodynamiquement, provoquant également une dissolution bien plus rapide ^[17]. Evans a montré que seules les espèces avec un potentiel oxydo-réduction compris entre $0,65 V_{\text{vs.ESS}}$ et $0,9 V_{\text{vs.ESS}}$ ont un effet accélérateur sur la corrosion ^[29]. Les espèces avec un potentiel redox inférieur à $0,65 V_{\text{vs.ESS}}$ ne peuvent pas être réduites par la solution, sachant que celles ayant un potentiel redox supérieur à $0,9 V_{\text{vs.ESS}}$, sont réduites d'une manière irréversible, et n'ont donc aucun impact sur la corrosion ^[29].

Accumulation près de l'acier d'espèces réduites de l'azote (NO_x , HNO_2 ...)

Balbaud *et al.* ont montré qu'une accélération distincte de la vitesse de corrosion apparaît lors que le rapport volume sur surface (V/S) est extrêmement faible ^[33]. Le même résultat a été obtenu dans les cas où une phase condensée, qui est en équilibre avec une phase gazeuse, est en contact avec l'acier. À cause du mécanisme autocatalytique (réactions (11)-(13)), un petit volume a pour conséquence une accumulation d'espèces réduites, donc une accélération de la réduction et par conséquent une accélération de la corrosion de l'acier.

Contact avec des matériaux plus nobles ou non

L'autre effet très important est la possibilité d'un couplage galvanique, où un autre matériau conducteur est en contact avec l'acier ^[12]. Lorsque deux matériaux conducteurs différents sont en contact dans le même électrolyte, un couplage galvanique peut apparaître. Les deux matériaux ensemble ont un potentiel de couplage commun (E_{cg}), en sachant que le potentiel du matériau le moins noble est décalé vers les potentiels plus anodiques tandis que celui du matériau le plus noble est décalé vers des potentiels plus cathodiques. Ce couplage provoque donc une modification de la cinétique des réactions sur chacun des deux matériaux. En général les réactions cathodiques sur le matériau le plus noble sont accélérées, tandis que les réactions anodiques (par exemple la dissolution) sont ralenties. Au contraire, au niveau du matériau moins noble les réactions anodiques sont accélérées tandis que les réactions cathodiques sont ralenties. Pour les aciers qui ont un comportement en dissolution plus compliqué (zone active, passive...), le contexte est moins évident.

Si un acier austénitique qui est à l'état passif est mis en contact avec un autre matériau conducteur, dont le E_{corr} est différent, deux effets distincts peuvent être observés. Si l'acier est mis en contact avec un matériau moins noble par exemple l'aluminium, son potentiel de corrosion peut être déplacé

vers la zone active, en causant une dissolution bien plus rapide mais homogène ^[12]. Par contre, en contact avec un matériau plus noble (par exemple des platinoïdes, l'or, ...), son E_{corr} peut être déplacé vers la zone transpassive, en causant également une dissolution accélérée (dans ce cas du type intergranulaire) ^[12].

2.1.4. Conséquences de la présence de platinoïdes sur la corrosion des aciers

2.1.4.1. Influence des platinoïdes sous forme dissoute

Evans a le premier mis en évidence l'effet accélérateur des espèces de type platinoïde sur la vitesse de corrosion des aciers inoxydables (Tableau 2).

Tableau 2 : Facteur d'accélération sur la vitesse de corrosion suite à un ajout de platinoïdes pour un acier 304L (18Cr13Ni0.77Nb0.09C) dans HNO_3 12 mol·L⁻¹ à ébullition ^[29].

Espèce	Concentration / mmol·L ⁻¹	Facteur d'accélération ($v_{corr+platinoïdes} / v_{corr sans}$)
Ru(VIII)	8,6	25
Ru(IV)	6	1,2
Ru(III)	6	12
Pd(IV)	10	3,4
Pd(II)	10	1,9
Rh(III)	10	1

Il a conclu que l'augmentation de la vitesse de corrosion observée est due, soit aux systèmes redox qui augmentent la concentration de HNO_2 au sein de la solution, soit à la réduction de ces ions oxydants sur l'acier en lieu et place de celle de l'acide nitrique. Par conséquent, la cinétique du processus cathodique est augmentée, avec pour résultat le décalage du potentiel de corrosion de l'acier vers sa zone transpassive ^[29]. Il a également conclu que les platinoïdes ajoutés n'ont un effet accélérateur sur la corrosion que si le potentiel d'équilibre de ces platinoïdes est plus élevé et du même ordre de grandeur que le potentiel d'équilibre du couple $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$. De tels couples sont par exemple Ru(VIII)/Ru(III) et Pd(IV)/Pd(II). À cause de cette différence de potentiels d'équilibre, l'espèce oxydée (Ru(VIII) ou Pd(IV)) peut être réduite sur l'acier (ou réagir avec l'acide nitrique en formant l'acide nitreux) puis être ré-oxydée par les espèces formées pendant la dissolution de l'acier ou la réduction d'acide nitrique. Pour des potentiels d'équilibre plus électro-négatifs (par exemple: Re(VII)/Re(IV) ($E^\circ = -0,14 \text{ V}_{vs.ESS}$)), l'espèce oxydée est formée rapidement, mais elle ne peut oxyder ni l'acier ni l'acide nitrique. De même, les espèces oxydantes (par exemple Mn(VII)/Mn(IV) $E^\circ = 1,05 \text{ V}_{vs.ESS}$) ne restent pas suffisamment de temps dans le milieu et donc n'ont pas d'influence significative sur la corrosion de l'acier.

Une étude récente réalisée par Takeuchi *et al.* dans HNO_3 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à ébullition a confirmé l'effet accélérateur de Ru sur la corrosion en milieu acide nitrique ^[32]. Elle mentionne que non seulement le couple redox $\text{Ru}^{\text{VIII}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ peut jouer un rôle mais qu'il faut aussi prendre en compte le couple $\text{Ru(III)}/\text{Ru(II)}$ ($E^\circ = 0,65 \text{ V}_{\text{ESS}}$ pour le couple $\text{Ru}_2\text{O}_3/\text{Ru}^{\text{II}}$) ^[32]. Même si les concentrations de ruthénium sont élevées par rapport de celles qui peuvent être atteintes dans les milieux de traitement des combustibles usés, cette étude a clairement montré l'augmentation importante de la corrosion liée à la présence du ruthénium en solution. Le Tableau 3 récapitule les résultats de cette étude ^[32].

Tableau 3 : Décalage du potentiel de corrosion E_{corr} et facteur d'accélération sur la vitesse de corrosion d'un acier 304L lors d'un ajout de platinoïdes (HNO_3 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à ébullition) ^[32].

Espèce	Concentration / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	E_{corr} (acier304L) / $V_{\text{vs.ESS}}$	Facteur d'accélération ($v_{\text{corr+platinoïdes}} / v_{\text{corr sans}}$)
HNO_3 seul	---	0,09	1 (référence)
Ru(III) ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	0,1	0,55	900
Pd(II) ($\text{Pd(NO}_3)_2$)	0,01	0,21	<2
Rh(III) $\text{Rh(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05	0,19	<2

Une autre étude réalisée par Hirose *et al.*, s'est intéressée à l'influence du degré d'oxydation de Ru sur la corrosion des aciers en fonction de la concentration en HNO_3 (2, 3, 6 et $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[1]. Il a été montré qu'un ajout de RuO_4 , par rapport à d'autres platinoïdes, a un impact beaucoup plus marqué sur tous les aciers testés. Un ajout de $\text{RuNO(NO}_3)_2$ accélère également la vitesse de corrosion mais d'une manière moins importante. Cette étude montre également l'influence de la concentration de HNO_3 sur la vitesse de corrosion en fonction de l'espèce de Ru. Pour un ajout de RuO_4 , la vitesse de corrosion est plutôt indépendante de la concentration en HNO_3 (bien qu'une légère diminution de la vitesse de corrosion ait été observée pour les concentrations de HNO_3 les plus importantes). Par contre, la vitesse de corrosion augmente de façon significative avec la concentration en acide nitrique pour des ajouts de $\text{RuNO(NO}_3)_2$ avec un effet toujours inférieur à celui de Ru^{VIII} . Ces résultats confirment la théorie d'Evans, selon laquelle, seules les espèces dont le potentiel standard est dans une gamme de potentiels peu élevés par rapport au potentiel de la solution, peuvent avoir une influence sur la corrosion. Hirose *et al.* ont conclu que le couple $\text{Ru(VIII)}/\text{Ru(III)}$ dirige la corrosion des aciers. Une étude similaire menée par Araï *et al.* a abouti aux mêmes conclusions ^[2].

Une autre explication pour les phénomènes observés pourrait être que la présence de platinoïdes dans la solution augmente la concentration des espèces nitreuses, ce qui a pour conséquence l'accélération de la réduction des ions nitrate selon le mécanisme autocatalytique proposé par Balbaud ^[33].

2.1.4.2. Influence d'un dépôt de platinoïdes sur la corrosion des aciers

Il est bien connu que la volatilité de RuO_4 peut conduire à des phénomènes de déposition de RuO_2 sur l'acier. Plusieurs études ont regardé l'impact d'un dépôt de RuO_2 sur la corrosion.

Hirose *et al.* ont étudié l'influence d'un dépôt de RuO_2 sur la vitesse de corrosion des aciers. Un facteur d'accélération de 6 a été observé entre les mesures réalisées avec et sans dépôt. Cet effet s'accompagne d'une augmentation du potentiel de corrosion. Après l'élimination du dépôt, non seulement le potentiel de corrosion, mais également la vitesse de corrosion ^[1] sont revenus à leur valeur nominale.

Araï *et al.* ont étudié l'influence d'un dépôt de RuO_2 sur la cinétique de la réduction des ions nitrate ^[2]. Les courbes de polarisation d'un acier 304L avec et sans dépôt ont été comparées avec celles obtenues sur platine. Les résultats montrent que la présence du dépôt accélère la vitesse de la réduction de manière comparable à celle mesurée sur platine et les courants cathodiques atteints pour l'acier avec dépôt sont beaucoup plus grands que ceux obtenus sur l'acier sans dépôt. Une telle augmentation de la cinétique de l'étape de réduction se traduit par une accélération de la corrosion de l'acier.

Une étude sur un acier austénitique (316L) illustre également l'impact des dépôts de différents platinoïdes sous forme métallique (Ru, Pd et Rh) sur la corrosion ^[34]. Le Tableau 4 récapitule les résultats de cette étude.

Tableau 4 : Potentiel de corrosion (E_{corr}) et facteur accélérateur sur la vitesse de corrosion d'un acier 316L en contact avec un dépôt de platinoïdes (HNO_3 1 mol·L⁻¹ à 80 °C).

Système	$E_{corr} / V_{vs.ESS}$	Facteur d'accélération ($v_{corr+platinoïdes} / v_{corrsans}$)
Acier en HNO_3 seul	0,11	1
Acier + dépôt de Ru(0)	0,41	10
Acier + dépôt de Pd(0)	0,39	12
Acier + dépôt de Rh(0)	0,39	8

Comme précédemment, on retrouve un décalage du potentiel de corrosion de l'acier en présence d'un dépôt de platinoïdes. Un facteur d'accélération de la vitesse de corrosion de l'acier d'environ 10 a été déterminé. Un dépôt de platinoïdes sous forme métallique accélère donc significativement la dissolution de l'acier analysé. Dans le cas de la poudre de Pd(0), le dépôt se dissolvait lors de l'essai d'immersion, tandis que les dépôts de Ru(0) et Rh(0) paraissaient stables. Il est à noter que ces dépôts ont été réalisés par entassement des poudres de platinoïdes. Il est donc possible qu'ils ne forment pas les mêmes liaisons avec l'acier comme les platinoïdes déposés dans les milieux de

traitement de combustible. On en déduit pourtant que la présence de platinoïdes est pénalisante pour la corrosion des aciers austénitiques. Les mécanismes mis en jeu à cause de leur présence ne sont pas encore bien élucidés. Les platinoïdes pouvaient augmenter la vitesse de dissolution non seulement sous forme dissoute mais aussi leur présence sous forme de dépôts sur ces métaux. Différentes approches ont été proposées par le passé, comme la formation d'un couplage galvanique^[34], une modification du pouvoir oxydant de la solution ou encore une catalyse d'une ou plusieurs réactions chimiques mise en jeu.

Une courte distinction entre ces trois phénomènes est présentée dans le chapitre suivant.

2.1.5. Définition du couplage galvanique, de la catalyse et du pouvoir oxydant

2.1.5.1. Le pouvoir oxydant d'une solution

Le pouvoir oxydant d'une solution est sa capacité potentielle à oxyder une espèce chimique. Il est fortement lié aux équilibres redox ainsi qu'aux potentiels redox. Plus le potentiel redox est grand, plus le pouvoir oxydant est grand. Les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution influent sur le potentiel redox. Pour un équilibre indépendant ($Ox^{n+} + ne^- \rightleftharpoons Red$), l'équation de Nernst donne le rapport entre les concentrations et le potentiel redox E_R (on considèrera que l'activité d'une espèce est égale à sa concentration).

$$E_R = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Ox^{n+}]}{[Red]} \quad (14)$$

où E° est le potentiel standard du couple Ox^{n+}/Red , R est la constante universelle des gaz parfaits, F est la constante de Faraday, $[Ox^{n+}]$ est la concentration de l'espèce oxydée et $[Red]$ la concentration de l'espèce réduite.

Selon l'équation (14) le potentiel redox E_R se déplace vers des potentiels plus anodiques si $[Ox]$ augmente, tandis que, si $[Red]$ augmente, E_R est déplacé vers des potentiels plus cathodiques. L'analyse est plus compliquée pour un ajout d'une espèce supplémentaire dans le système. Si l'espèce peut être réduite ou oxydée par les espèces présentes, le potentiel redox change, parce que le rapport $[Ox^{n+}]/[Red]$ change. Dans le cas de l'acide nitrique, plusieurs espèces sont initialement présentes. Par conséquent on doit prendre en considération toutes ces espèces dans l'équation (15), ce qui n'est pas trivial.

Néanmoins la majorité des platinoïdes est présente sous leur forme oxydée dans le milieu de traitement du combustible. Suite à leur comportement oxydo-réducteur dans HNO_3 un déplacement du potentiel de corrosion de l'acier vers la zone transpassive a été montré^[29, 32].

2.1.5.2. Définition du couplage galvanique

Le couplage galvanique est un phénomène résultant d'un contact entre deux matériaux conducteurs (par exemple des métaux, des oxydes conducteurs...), présentant un comportement électrochimique différent. Les deux matériaux en contact prennent le même potentiel, appelé potentiel de couplage galvanique (E_{cg}), en sachant que celui des matériaux qui à le potentiel le moins noble est décalé vers les potentiels plus anodiques tandis que celui des matériaux qui à le potentiel le plus noble est décalé vers les potentiels plus cathodiques. Le couplage galvanique se traduit généralement par une corrosion sélective de l'un des deux matériaux [35]. Pour des matériaux ayant un comportement de dissolution plus compliqué (apparition d'une zone active, passive, etc.) le contexte est moins évident (par exemple aciers, aluminium...). Pour prendre un modèle simple, les réactions qui peuvent avoir lieu au niveau des deux métaux Me_z (avec $z = 1$ ou 2) sont les suivantes :



où Ox_z (avec $z=1$ ou 2) sont deux oxydants dont le potentiel redox E_R et plus électropositif que celui du couple Me_z^+/Me_z .

On considère Me_2 plus noble que Me_1 ; l'équilibre de la réaction (15) pour Me_1 se situe donc à un potentiel thermodynamiquement plus électronégatif que celui de Me_2 (Figure 4).

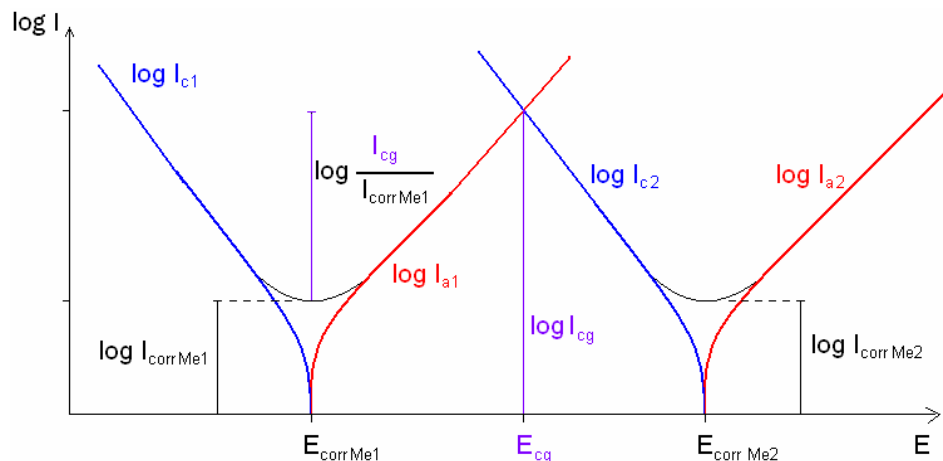


Figure 4 : Schéma du couplage galvanique, établissement du potentiel de couplage E_{cg} et du courant de couplage I_{cg} , $E_{corr Me_z}$...potentiel de corrosion des métaux Me_z ($z=1$ ou 2) sans couplage, $I_{corr Me_z}$...courant de corrosion des métaux Me_z sans couplage (oxydation selon réaction (15)) ;

- courants des réaction partielles cathodiques I_{c1} et I_{c2} (réaction (16)),
- courant des réactions partielles anodiques I_{a1} et I_{a2} en fonction du potentiel,
- courants des couplage , facteur d'accélération de corrosion : $I_{cg} / I_{corr Me1}$.

En absence de contact électrique entre les deux métaux, chaque système est indépendant et les

potentiels de corrosion à l'équilibre valent $E_{corrMe1}$ (pour Me_1) et $E_{corrMe2}$ (pour Me_2). La dissolution du Me_1 (Me_2) donne le courant anodique I_{a1} (I_{a2}). La réduction de Ox_1^+ (Ox_2^+) a lieu au niveau du métal Me_1 (Me_2) et donne un courant cathodique I_{c1} (I_{c2}). Dans de telles conditions la dissolution du métal Me_1 (Me_2) (réaction (15)) a lieu avec la même vitesse que la réduction de Ox_1^+ (Ox_2^+). Par conséquent pour Me_z le courant anodique I_{az} et le courant cathodique I_{cz} sont égaux en valeur absolue.

Lorsque les deux métaux sont en contact, une pile de corrosion se forme due à la différence de potentiel entre les deux métaux [35, 36]. On en déduit que i_{a2} diminue et i_{c2} croît tandis que les courants i_{a1} et i_{c1} évoluent dans le sens contraire.

Pour une différence de potentiel de corrosion suffisamment importante, la dissolution du métal (réaction (15)) est restreinte à Me_1 tandis que la réaction cathodique réaction (16) n'a lieu qu'au niveau de Me_2 . Un couplage galvanique est donc généré (Figure 4). Le courant de dissolution du métal Me_1 est plus important dans de telles conditions, ce qui cause une corrosion plus rapide. Les réactions sont confinées au niveau de l'interface entre les deux matériaux, ce qui se traduit par une distribution des lignes de champ [8]. Par conséquent, le rapport entre les courants (des deux métaux) pour la réaction (15) ainsi que le rapport pour la réaction (16) est modifié localement (au niveau du contact).

2.1.5.3. Définition de la catalyse

La catalyse est, par définition, l'accélération d'une réaction chimique par une espèce appelée catalyseur. Un catalyseur est une substance qui interagit avec un (des) réactif(s) et qui accélère la réaction en baissant son énergie d'activation [37]. Il peut former des produits intermédiaires, mais est régénéré en fin de cycle et n'intervient donc pas dans le bilan global de la réaction.

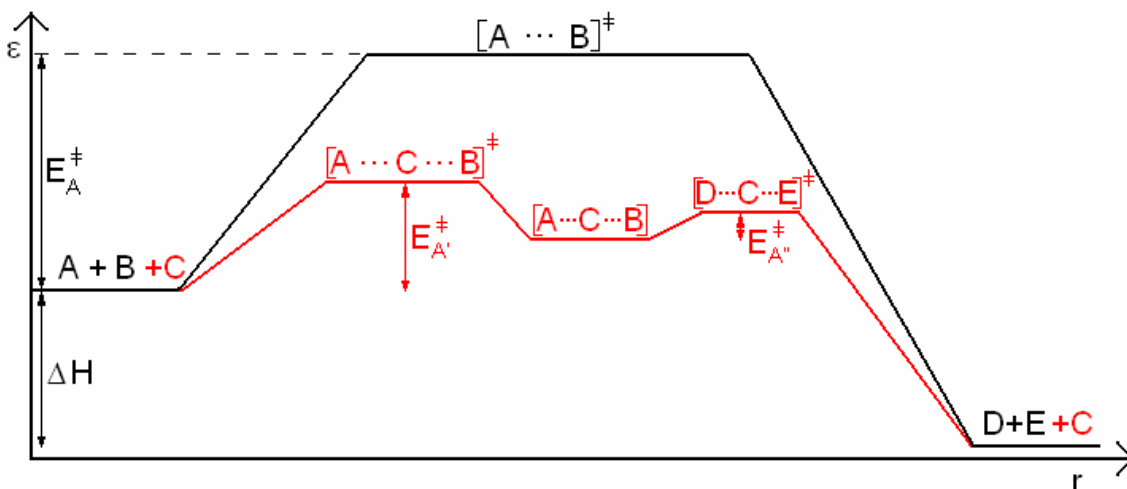


Figure 5 : Représentation schématisée de l'influence d'un catalyseur C sur l'énergie d'activation ainsi que sur le chemin réactionnel d'une réaction entre deux espèces A et B, formant les produits D et E (l'axe r , représente le chemin de réaction et ε est l'énergie [37]).

La Figure 5 montre de manière schématique l'influence d'un catalyseur sur l'énergie d'activation E_A^\ddagger et le chemin réactionnel. L'influence du catalyseur se manifeste par une augmentation de la vitesse de réaction par rapport au cas sans catalyseur (— Figure 5). La constante de la vitesse de réaction k et l'énergie d'activation E_A^\ddagger sont liés par la loi d'Arrhenius (Equation (17)).

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_A^\ddagger}{R \cdot T}\right)} \quad (17)$$

où A est le facteur pré-exponentiel, R est la constante universelle des gaz parfaits et T est la température absolue.

En fonction de l'environnement physico-chimique, deux processus de catalyse différents sont observés. On parle d'une catalyse homogène si le catalyseur est présent dans la même phase que le réactif. Dans le cas contraire, il s'agit d'une catalyse hétérogène.

L'effet accélérateur observé en présence des dépôts de platinoïdes pourrait être attribué à une catalyse hétérogène d'une ou plusieurs des nombreuses réactions chimiques en milieu acide nitrique. De manière simplifiée, la catalyse hétérogène suit un processus en cinq étapes, soit deux étapes supplémentaires (adsorption et désorption) par rapport à la catalyse homogène :

- diffusion du (des) réactif(s) vers le catalyseur,
- adsorption du (des) réactif(s),
- réaction entre le(s) réactif(s) et le catalyseur (Figure 5),
- désorption du (des) produit(s),
- diffusion du (des) produit(s).

Chacune de ces étapes peut être l'étape limitante.

La réaction autocatalytique

Une forme spéciale de catalyse qui apparaît dans le milieu nitrique est l'autocatalyse. Une réaction autocatalytique est une réaction pour laquelle le catalyseur C est également le produit de la réaction (équation (18)).



Par conséquent, le chemin réactionnel (cf. Figure 5) change avec l'avancement de la réaction et la vitesse de la réaction devient également plus rapide.

La cinétique d'une telle réaction (Eq. (18)) se décrit de la manière suivante (Eq. (19))^[37]:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = v = k \cdot [C] \cdot [A] \cdot [B] \quad (19)$$

où des espèces A, B, C et P en crochets signifient leur concentration et k est la constante de vitesse de réaction et v est la vitesse de la réaction (la réaction dans le sens produits-réactifs est négligée).

En général, la concentration initiale de C est faible ($[C]_{t=0} \ll [A]_{t=0}, [B]_{t=0}$). Dans ce cas, le mécanisme autocatalytique se caractérise par :

- une augmentation exponentielle de la vitesse de réaction v au début de la réaction
- une valeur maximale de la vitesse de réaction v_{max} quand $[A] = \frac{1}{2}[A]_{t=0}$ (pour $[A] < [B]$) ou $[B] = \frac{1}{2}[B]_{t=0}$ (pour $[A] > [B]$)^[37]
- une décroissance de la vitesse de réaction v pour $[C] \geq [A]$ (pour $[A] < [B]$) ou $[C] \geq [B]$ (pour $[A] > [B]$).

Des exemples d'une telle cinétique sont la réaction d'oxydation des ions iodure avec H_2O_2 pour former HIO_3 ^[38], la réaction Belousov-Zhabotinsky (entre le bromure et le bromate en présence d'acide malonique) ou l'oxydation des ions ferreux dans HNO_3 ^[39, 40]. En ce qui concerne les réactions électrochimiques, qui impliquent une étape de transfert de charge, quelques exemples existent également. L'étape de transfert de charge de la réduction de H_2O_2 , par exemple, est catalysée par ces propres produits^[41].

Un mécanisme électrochimique peut également présenter un caractère autocatalytique si une réaction chimique autocatalytique (réaction (18)) suit l'étape de transfert de charge (Eq. (20)) et régénère l'espèce électroactive :



avec l'étape chimique consécutive : $A + B \rightleftharpoons C + P$ (réaction (18)).

Comme pour un processus électrochimique, les étapes chimiques possibles sont nombreuses (par exemple l'adsorption de l'espèce électroactive, la désorption des produits, la régénération de l'espèce électroactive, la recombinaison des produits radicalaires...), un catalyseur peut jouer un rôle différent sur les étapes chimiques impliquées^[18].

Par définition le mécanisme global (réactions (18) + (20)) est catalytique pour $n \geq 1$, c'est-à-dire l'espèce électroactive C est régénérée (partiellement) par la réaction chimique (Eq. 19)^[42-44]. Deux exemples pour un tel mécanisme sont la réduction des ions ferriques en présence de H_2O_2 ^[44] et la réduction des ions Ti(+IV) en présence d'hydroxylamine (NH_2OH)^[43].

Un mécanisme n'est autocatalytique que si $n < 1$ (Eq. (20), c'est-à-dire que l'espèce électroactive

est régénérée en excès. Un exemple pour un tel mécanisme est la réduction des nitrates en milieu acide nitrique concentré. Le mécanisme de cette réduction est discuté dans le chapitre § 3.1.3.

2.2. Méthodologie

Afin de mieux comprendre l'influence des dépôts de platinoïdes sur la corrosion de l'acier 304L en milieu de dissolution des combustibles usés, leur effet sur les propriétés électrochimiques de l'acier et la cinétique de la réduction des ions nitrate a été étudié expérimentalement. Les conditions expérimentales sont décrites dans cette partie suivante.

2.2.1. Essais d'immersion

2.2.1.1. Matériaux et réactifs

Nous avons concentrés les essais de corrosion sur deux différentes formes chimiques du ruthénium, le $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{Ru}(0)$. Ces composés sont sous forme de poudre de faible granulométrie (une centaine de nanomètres de rayon). $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a été choisi parce qu'il représente les oxydes de ruthénium présents (l'oxyde colloïdale, cf. §2.1.2.1) dans le milieu des combustibles usés ^[3]. De même le $\text{Ru}(0)$ représente la forme métallique (alliage de Ru). Similairement, des espèces ont été choisies qui représentent les composés du palladium (PdO) et du rhodium ($\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans ce milieu. Les poudres de platinoïdes utilisées au cours des expériences, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ru}(0)$ ainsi que le PdO , ont une pureté de 99,9 %. Seul le $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a eu une pureté de 99,99 %.

Ces poudres ont été déposées sur des échantillons d'acier 304L. La composition de l'acier utilisé est donnée dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Composition des échantillons d'acier 304L.

Élément	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Cu	Si	P	S
Acier 304L	70,8	18,4	9,0	10,9	2,73	2,41	0,21	0,02	0,02

[%] en masse, incertitude ± 3 % relatif, mesure par ICP- AES (Perkin Elmer Optima 2000)

Suite à une faible formation de dépôt pour les oxydes de $\text{Rh}(+\text{III})$ et de $\text{Pd}(\text{II})$, les essais n'ont pas été effectués. Par conséquent, seule l'influence du platinoïde Ru ($\text{Ru}(0)$ et $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) sur la corrosion de l'acier 304L a été étudiée.

2.2.1.2. Protocole expérimental

Les échantillons pour les études de corrosion sont des éprouvettes rectangulaires, dont les dimensions sont $30 \times 20 \times 6,5 \text{ mm}^3$, ce qui correspond à une surface exposée de $18,5 \pm 0,1 \text{ cm}^2$. Trois échantillons sont utilisés simultanément au cours des essais pour s'assurer de la reproductibilité des phénomènes. Avant essais, les échantillons ont été polis (papier SiC, grain 4000), puis nettoyés aux ultrasons dans un mélange acétone-éthanol (1:1) pendant 15 minutes.

Les essais ont été réalisés, pour chaque période, en 2 phases : une phase permettant la réalisation du dépôt de ruthénium sur les échantillons (phase de déposition), et une phase d'exposition des échantillons au milieu corrosif (phase d'immersion). Le schéma d'une période d'essai est présenté sur la Figure 6. Ce schéma est répété pour cumuler une durée d'essai suffisante afin d'étudier les phénomènes sur des durées pouvant aller jusqu'à 50 jours. Pour l'analyse des résultats, seule la durée de la phase d'immersion est comptabilisée pour la durée de l'essai.

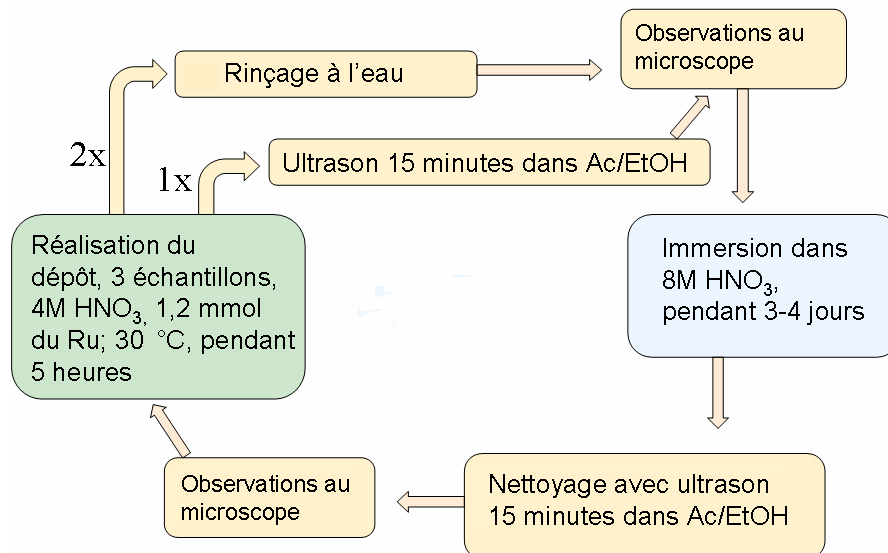


Figure 6: Déroulement des essais

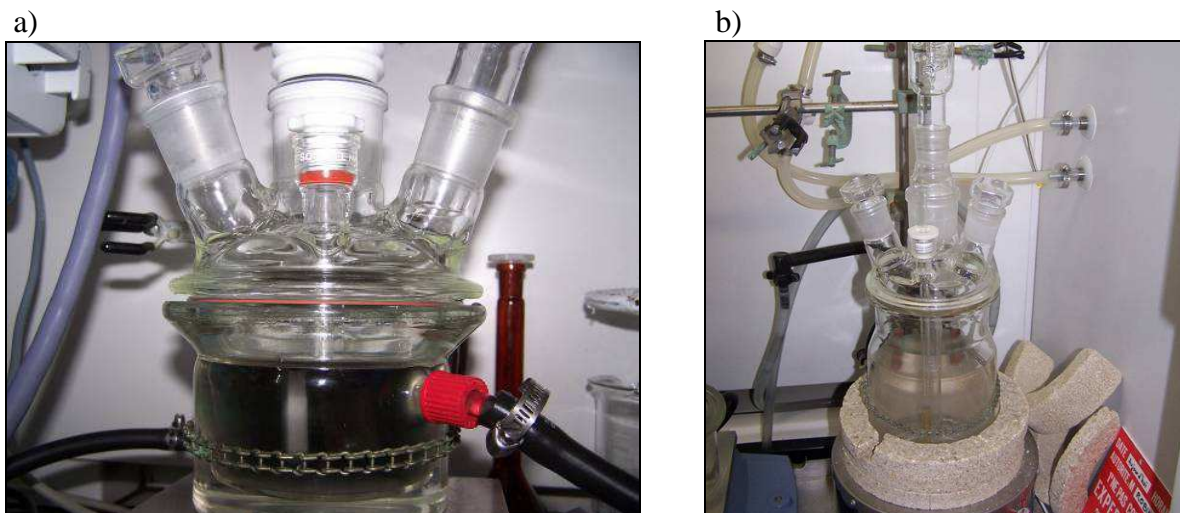


Figure 7 : a) Montage « Réalisation du dépôt » b) Montage « Phase d'immersion »

2.2.1.3. Phase de dépôt

Les échantillons nettoyés sont introduits dans une solution HNO_3 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (volume de 200 cm^3) contenant $0,12 \text{ g}$ de Ru ($\cong 1,2 \text{ mmol}$) pendant une durée de 5 heures (montage Figure 7a). La solution est agitée (agitateur magnétique) avec une vitesse d'environ 100 rpm (rotations par minute) afin d'éviter la sédimentation des platinoïdes. Ces conditions ont été choisies d'après les travaux de Massit ^[3] car elles permettent de réaliser, sur une durée courte, un dépôt sur la surface métallique. De plus, l'acier 304L ne subit pas de corrosion dans ces conditions d'acidité et de température, ce qui permet de négliger une éventuelle propagation de la corrosion lors de cette phase de préparation. Les échantillons sont ensuite sortis et nettoyés prudemment avec de l'eau désionisée pour éliminer les traces d'acide, mais sans éliminer le dépôt. Afin de discriminer l'influence du milieu de celle du dépôt de ruthénium au cours de la phase d'immersion, le dépôt d'un échantillon a été volontairement enlevé (bain ultrason). Les échantillons sont ensuite observés au microscope.

2.2.1.4. Phase d'immersion

Après la phase de dépôt, les trois échantillons d'acier 304L sont introduits dans une solution de HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figure 7b). La température est fixée à 30 , 60 ou $100 \text{ }^\circ\text{C}$ et le volume de la solution est de 2000 cm^3 , ce qui correspond à un rapport V/S pour les échantillons de 36 cm .

Pour les essais à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, les conditions expérimentales sont proches de la limite d'utilisation industrielle de l'acier 304L, qui est HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à ébullition ($110 \text{ }^\circ\text{C}$) ^[45]. Une légère modification du potentiel du matériau (liée soit à l'environnement, soit au dépôt de platinoïdes) devrait donc faire passer l'acier 304L d'un état passif à un état transpassif, ce qui permettra d'identifier de manière plus marquée le rôle des platinoïdes. Cependant à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, la perte du dépôt de platinoïde a été constatée lors de l'essai. Les séries d'expériences aux températures plus basses (30 et $60 \text{ }^\circ\text{C}$) n'ont pas montré ce problème. Les échantillons sont immergés pendant 3 à 4 jours. La solution n'est pas renouvelée au cours de cette période, mais elle est changée en fin de chaque cycle afin d'éviter une accumulation des produits de corrosion dans la solution. Pour des raisons de sécurité, le chauffage de l'expérience est allumé après l'introduction des échantillons (délai pour arriver à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ environ une heure) et que celui-ci est également éteint une heure (pour les essais à $100 \text{ }^\circ\text{C}$) avant la fin de l'expérience pour revenir à une température permettant de manipuler les échantillons sans risque.

Après exposition, les échantillons sont nettoyés (bain ultrason) pour éliminer entièrement le dépôt. Les échantillons sont ensuite caractérisés par observation au microscope et par une mesure gravimétrique (balance de précision à $0,1 \text{ mg}$).

2.2.2. Essais électrochimiques

Une partie des essais a été réalisée avec une électrode à disque tournant afin de maîtriser les conditions hydrodynamiques du milieu et de s'assurer d'une meilleure reproductibilité lors de la phase de dépôt des platinoïdes.

L'échantillon d'acier 304L est sous forme d'une vis serrée sur un connecteur métallique et isolée du milieu par un embout en Perfluoroalkoxy-polymère (PFA). De plus, cette électrode est directement utilisable pour des mesures en électrochimie locale. L'ensemble est monté sur le corps d'une électrode tournante (Figure 8). La surface de l'électrode exposée au milieu est de 0,5 cm². Avant chaque essai, l'échantillon d'acier a été poli (papier SiC, grain 4000), puis nettoyé aux ultrasons dans un mélange acétone-éthanol (1:1) pendant 15 minutes.



Figure 8 : Electrode tournante avec l'échantillon d'acier 304L.

La phase de dépôt est réalisée dans les mêmes conditions que pour les essais d'immersion (cf. § 2.2.1.3). Cependant pour s'assurer d'un régime hydrodynamique défini et reproductible à la surface de l'électrode d'acier, une vitesse de rotation de l'électrode est imposée (1000 rpm).

La phase de caractérisation est réalisée dans HNO₃ 8 mol·L⁻¹. Pour être en accord avec les mesures d'électrochimie locale, dont les appareillages ne permettent pas de travailler à température élevée, la solution n'a pas été chauffée mais laissée à température ambiante (environ 25 °C).

Le dispositif électrochimique est un montage classique à 3 électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode. L'électrode de référence est une électrode de sulfate mercurieux saturé (ESS) ; le potentiel de cette électrode par rapport à une électrode normale à hydrogène est de 0,658 V_{vs.ENH}. La contre électrode est un disque de platine de 2 cm² de surface.

Les techniques électrochimiques mises en œuvre sont les suivantes :

- suivi du potentiel d'abandon (OCP) en fonction du temps,
- chronoampérométrie,

- voltampérométrie cyclique ($E_{initial} = E_{OCP}$; $E_{min} = -0,4 \text{ V}_{vs.ESS}$; $E_{max} = 0,35 \text{ V}_{vs.ESS}$; $\nu = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$).

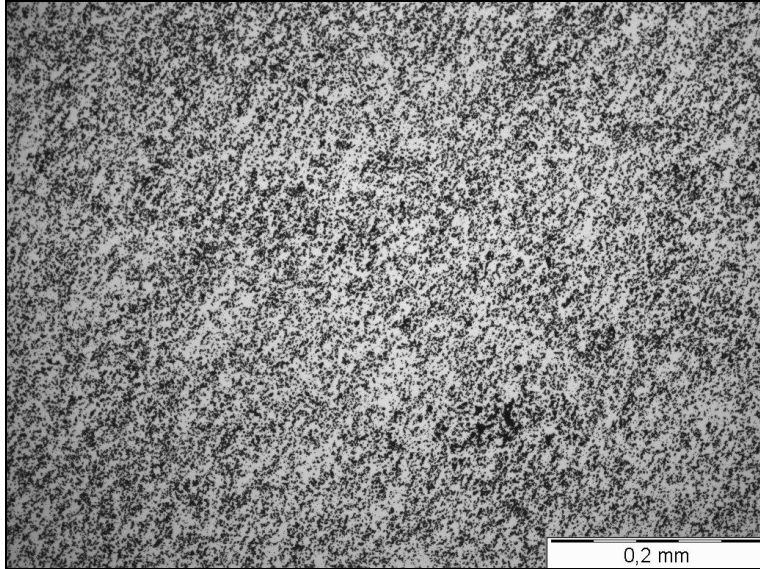
2.3. La nature de la liaison acier – dépôt de platinoïdes

La nature des liaisons platinoïdes-acier est analysée, afin de mieux comprendre l'interaction acier-platinoïdes.

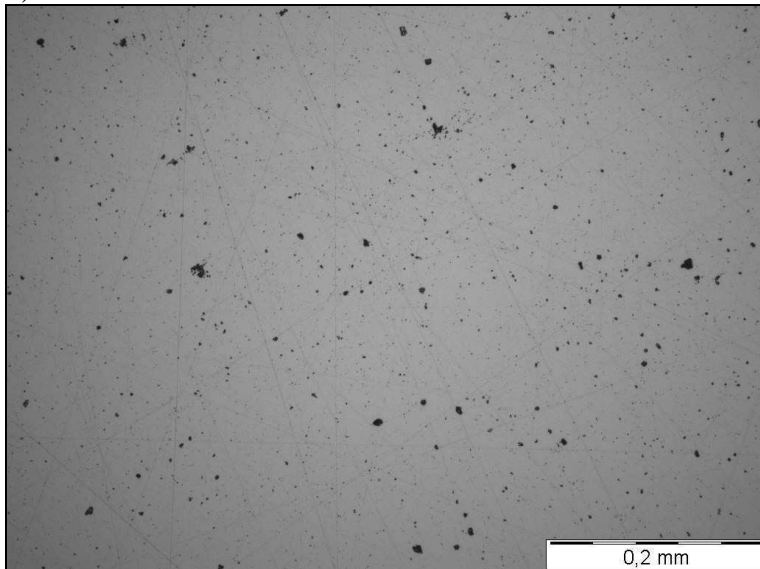
2.3.1. Dépôts de ruthénium ($\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ru}(0)$)

La Figure 9 présente la surface des échantillons d'acier 304L après la première étape de dépôt, mais avant l'étape d'immersion. Ces observations montrent clairement que le dépôt réalisé à partir de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ est nettement plus important que celui réalisé à partir de ruthénium métallique $\text{Ru}(0)$. La surface d'acier recouverte par $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ est d'environ 45 % (analyse d'image des niveaux de gris) tandis que pour $\text{Ru}(0)$ elle n'est que de 1 %. Cette différence pour les deux espèces de ruthénium a également été observée par Massit ^[3] et peut s'expliquer, pour une même quantité initiale de ruthénium, par le caractère plus hydrophile des particules de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ (présence d'hydrate et de charge). Ce caractère permettrait d'une part de ralentir leurs sédimentations et assurer une meilleure répartition en solution, et d'autre part de favoriser leur interaction avec des surfaces chargées, comme celle de l'acier (couche passive d'oxydes). Néanmoins, tous les dépôts peuvent être enlevés « facilement » en utilisant simplement un bain d'ultrasons.

a)



b)



c)

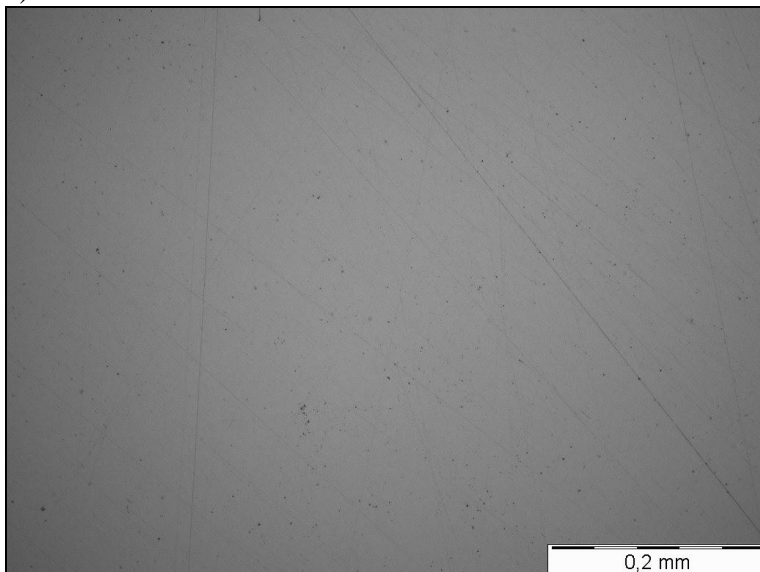
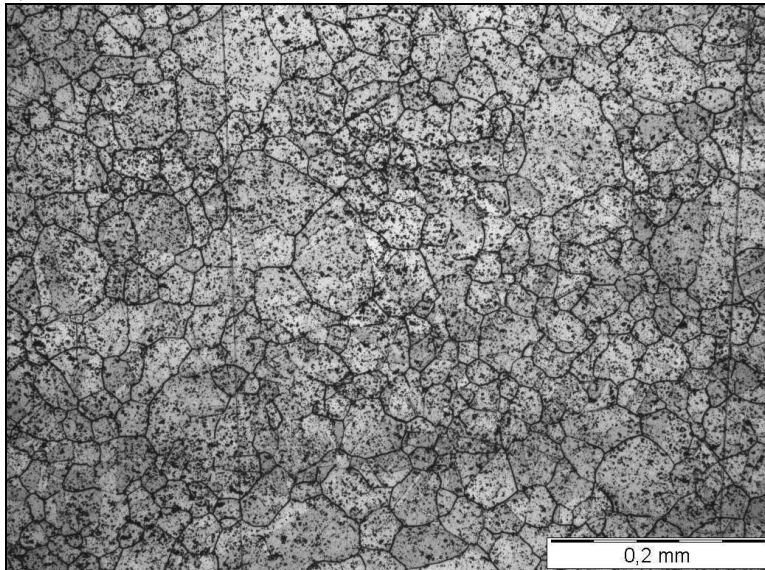
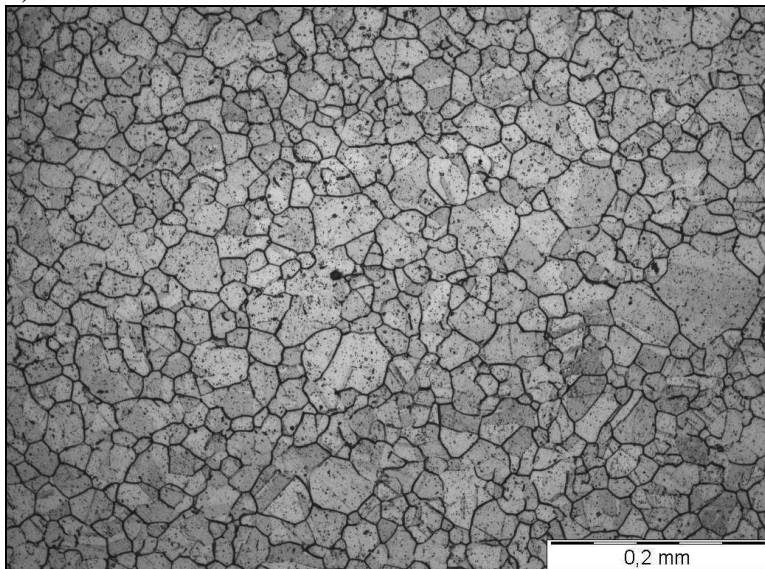


Figure 9: Observation au microscope optique après la phase de déposition, a) acier 304L recouvert par un dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$, b) pour un dépôt de $\text{Ru}(0)$, c) sans dépôt.

a)



b)



c)

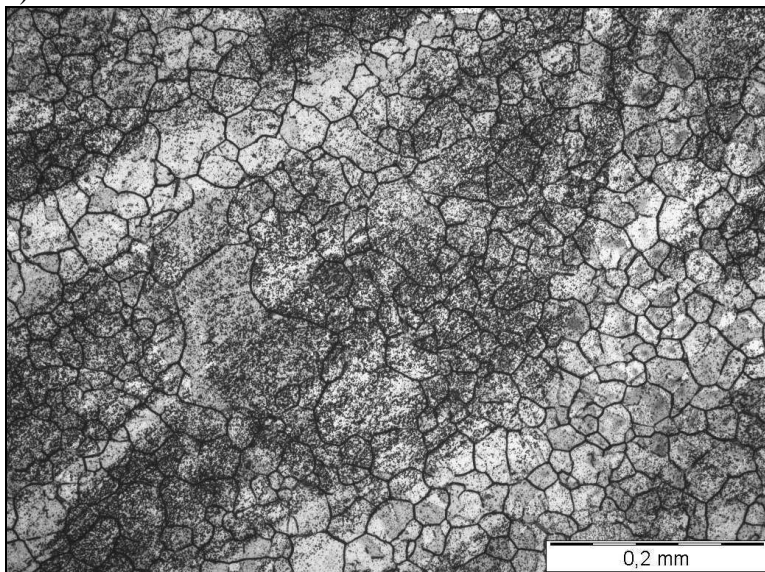


Figure 10: Dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sur acier après a) 19 b) 23 c) 25,5 jours d'immersion.

Il est à noter que le processus de déposition n'est pas parfaitement reproductible (Figure 10). La quantité de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ qui est déposée peut être très différente, ainsi que la répartition de cet oxyde sur la surface de l'électrode (Figure 10). La cause de ce manque de reproductibilité est vraisemblablement fonction des paramètres liés à la formation du dépôt, comme la position des échantillons dans la cellule (prise en compte de l'hydrodynamique de la solution comme le montre la Figure 10). Cet effet peut également expliquer la variation de la quantité déposée sur l'acier. L'état de surface résultant de la corrosion (indentations intergranulaires) peut également influencer la déposition du ruthénium.

2.3.2. *Forme chimique du dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$*

La Figure 11 présente les observations au MEB-FEG de la surface d'un échantillon d'acier 304L après la phase de dépôt des particules de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, et après plusieurs cycles de vieillissement (échantillon « vieilli »).

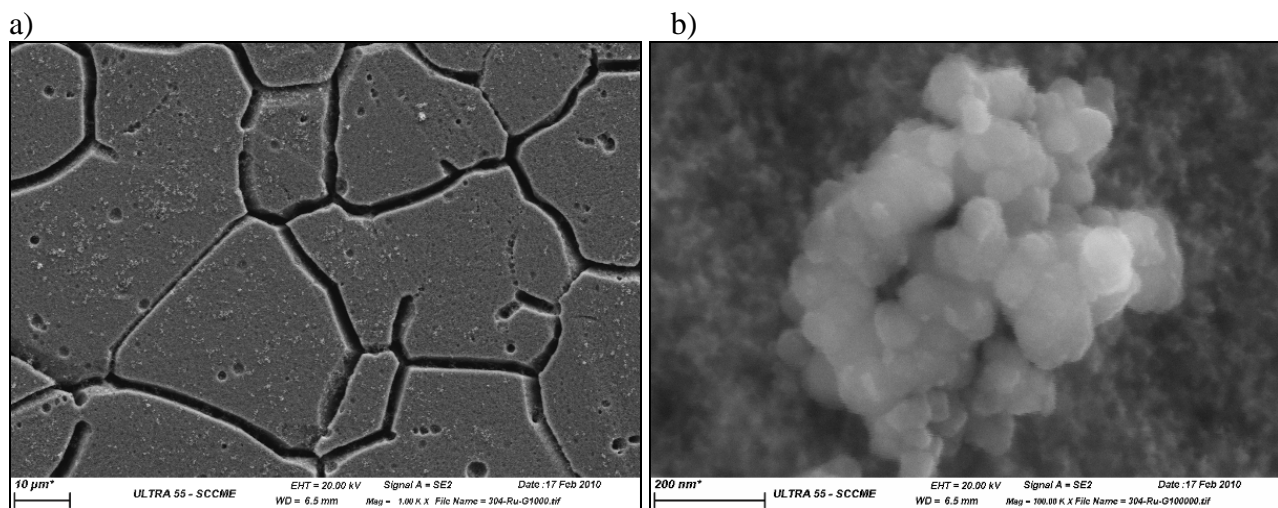


Figure 11 : Surface d'un échantillon d'acier 304L après la phase de déposition (échantillon « vieilli ») ; a) vue générale, b) vue agrandie d'une particule déposée.

Ces observations montrent que les particules sont déposées de manière homogène sur la surface d'un acier, même lorsque celui-ci est corrodé. Les particules élémentaires sont « liées » sous forme d'agglomérats ayant une taille nanométrique. Leur forme est globalement sphérique, avec un diamètre moyen d'environ 400 nm. L'analyse élémentaire réalisée au niveau d'une nanoparticule montre clairement un pic attribuable au ruthénium (Figure 12).

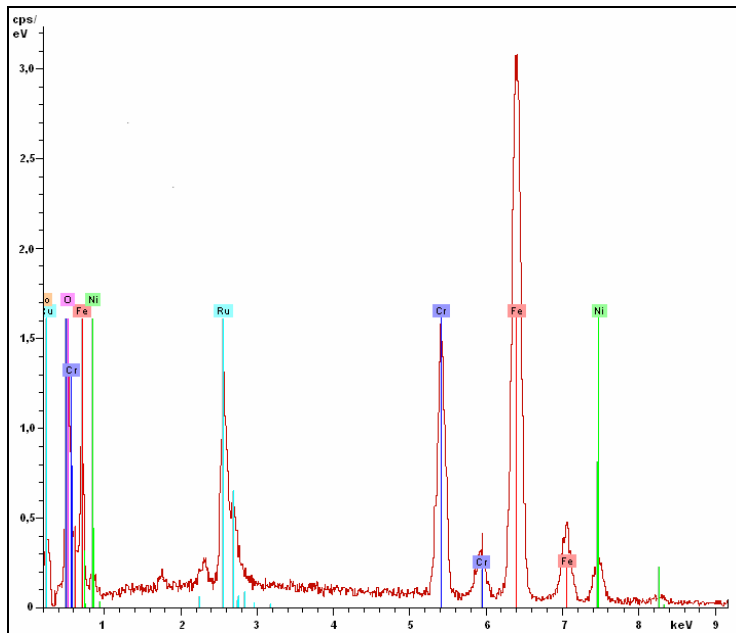


Figure 12 : Analyse élémentaire EDS au niveau d'une nanoparticule de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ déposée sur acier (Figure 11).

Pour confirmer la nature chimique des particules déposées, une spectrométrie de photoélectron X (XPS) a été effectuée sur un échantillon. Les positions des pics des orbitales 3p de différentes espèces du ruthénium (poudres de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$, RuO_2 , $\text{Ru}(0)$) ont été comparées avec celles obtenues avec notre échantillon (Figure 13).

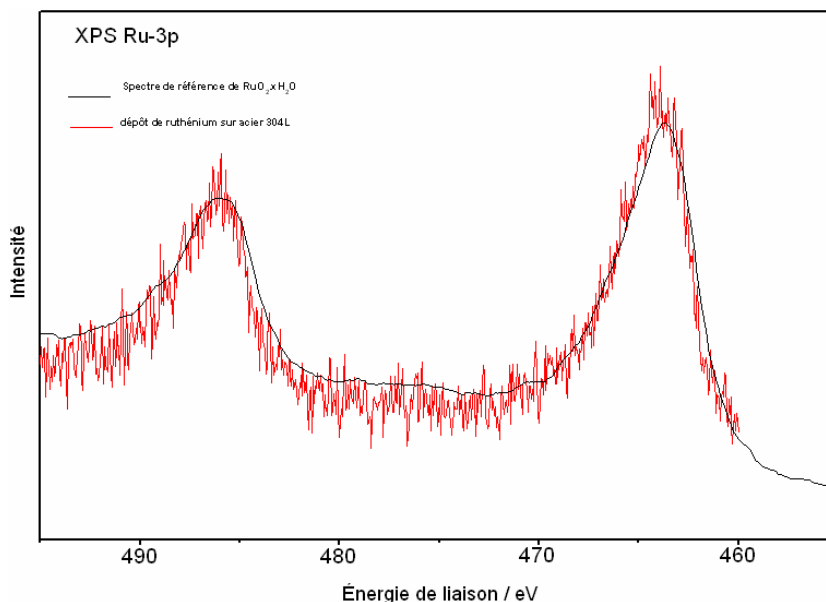


Figure 13 : Comparaison du spectre XPS (niveau 3p du ruthénium) du dépôt avec une référence (poudre de l'oxyde de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$). À cause de problèmes d'interférences avec le carbone, l'identification de la nature chimique du dépôt est réalisée avec les orbitales 3p du ruthénium (la littérature préconise l'utilisation des orbitales 3d).

Le spectre de référence de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ est en tout point similaire avec celui de l'échantillon. La position du pic de plus forte intensité est de 464,0 eV. Pour les spectres de référence de $\text{Ru}(0)$ et

RuO_2 anhydre, la position de ce pic se situe à de plus faibles énergies (respectivement 461,9 et 462,7 eV). On en déduit donc que le dépôt sur l'échantillon d'acier 304L est bien du $\text{RuO}_{2,x}\text{H}_2\text{O}$ et que la nature chimique des particules de ruthénium utilisées pour réaliser le dépôt ne change pas. Ceci laisse penser que la liaison entre les particules et l'acier est de type physisorption. Une liaison chimique aurait très vraisemblablement conduit à une modification chimique au niveau des particules. Ceci explique également la facilité avec laquelle il est possible d'enlever le dépôt de $\text{RuO}_{2,x}\text{H}_2\text{O}$ dans un bain d'ultrasons ^[3, 4].

Quant aux dépôts de $\text{Ru}(0)$, l'identification de la liaison dépôt – acier à l'aide de la technique XPS n'a pas été possible, probablement à cause de l'hétérogénéité et de la très faible quantité de nanoparticules déposées.

2.3.3. Dépôts d'autres platinoïdes

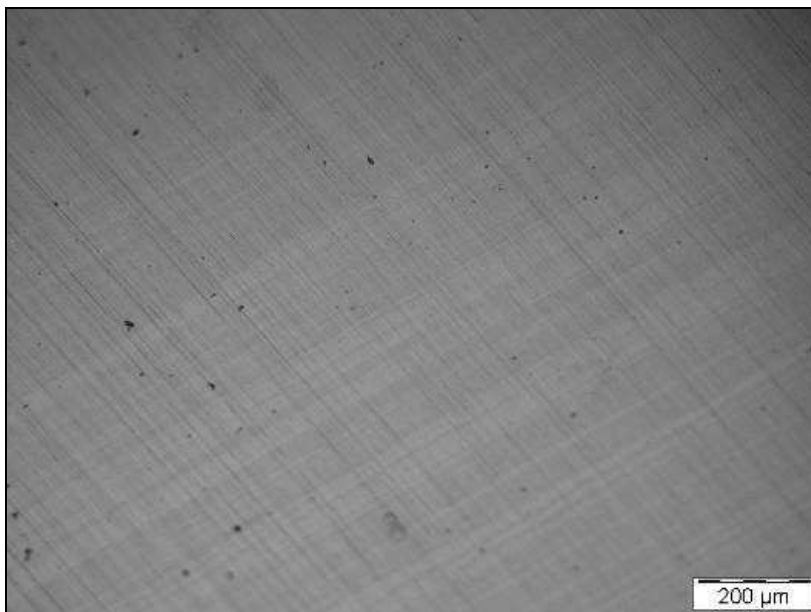


Figure 14: Acier 304L couvert par un dépôt de PdO après la phase de déposition (observation au microscope optique).

Deux autres types de dépôt ont été réalisés : un dépôt d'oxyde de Pd(II) (PdO) et un dépôt d'oxyde de Rh(III) ($\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). De manière comparable à $\text{Ru}(0)$, le taux de recouvrement de ces dépôts est faible (environ 1%) (Figure 14).

2.4. Effet des platinoïdes sur la corrosion de l'acier

2.4.1. Objectif

L'objectif général de cette partie est de mettre en évidence l'effet accélérateur des différents dépôts de platinoïdes sur la vitesse de corrosion de l'acier 304L. Un autre objectif est l'identification de la nature du mécanisme (couplage galvanique, pouvoir oxydant, catalyse). La méthodologie développée consiste en des essais d'immersion avec des échantillons d'acier 304L sur lesquels ont été réalisés des dépôts de platinoïdes (cf. §2.2). La cinétique et la morphologie induite par la corrosion ont été déterminées. L'influence de trois paramètres a été analysée : la température, la répartition du dépôt (surface recouverte) et la nature des platinoïdes. Une série d'expériences sans dépôt de ruthénium a également été effectuée dans le même milieu, ce qui permet d'évaluer quantitativement l'effet accélérateur des dépôts sur la corrosion de l'acier par comparaison.

2.4.2. Impact des platinoïdes sur le potentiel de corrosion d'un acier avec dépôt de $RuO_2 \cdot xH_2O$.

L'évolution du potentiel de corrosion est mesurée pendant la phase de dépôt (Figure 15).

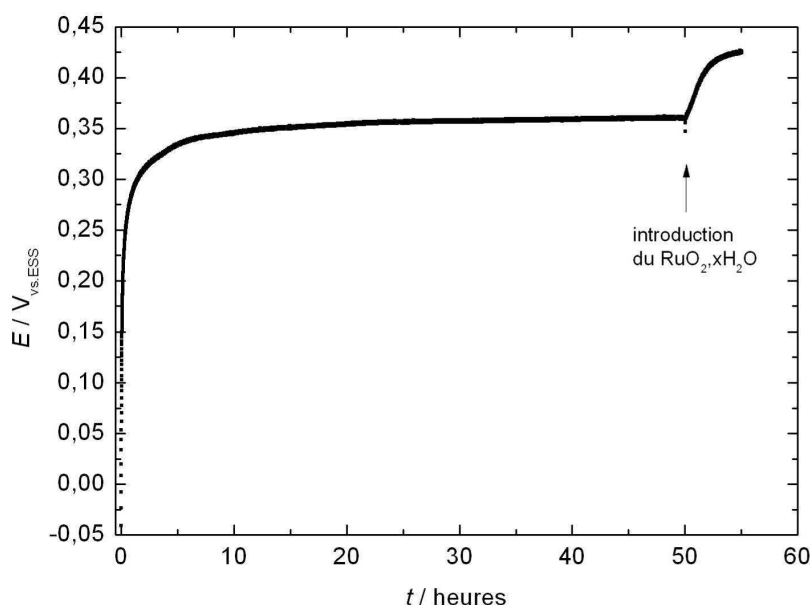


Figure 15 : Mesure de E_{corr} de l'acier 304L en milieu HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à température ambiante ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) avec une vitesse de rotation $\omega = 1000 \text{ rpm}$. Introduction de 20 mg de $RuO_2 \cdot xH_2O$ après 50 heures ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Le potentiel de corrosion de l'acier se stabilise rapidement dans ce milieu (après quelques heures) à une valeur d'environ $0,35 \text{ V}_{vs. ESS}$. Juste après l'introduction du ruthénium, ce potentiel augmente rapidement pour atteindre une nouvelle valeur plus anodique (environ $0,425 \text{ V}_{vs. ESS}$). Ceci indique un changement des propriétés chimiques à l'interface acier-solution. Ce changement est expliqué

par le dépôt de particules de ruthénium sur l'acier 304L, qui est un matériau plus noble (couplage galvanique, activités catalytiques exacerbées, pouvoir oxydant...). Ce comportement pourrait également s'expliquer par la présence des ions oxydants dans la solution, car les particules de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sont partiellement solubles. En effet, comme l'a montré la bibliographie les platinoïdes dissous peuvent altérer les propriétés de corrosion de l'acier ^[29, 32].

2.4.3. Essais à 100°C

2.4.3.1. Morphologie de corrosion de l'acier 304L

La Figure 16 présente l'état de surface des échantillons après 33 jours d'immersion dans HNO_3 8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 100 °C.

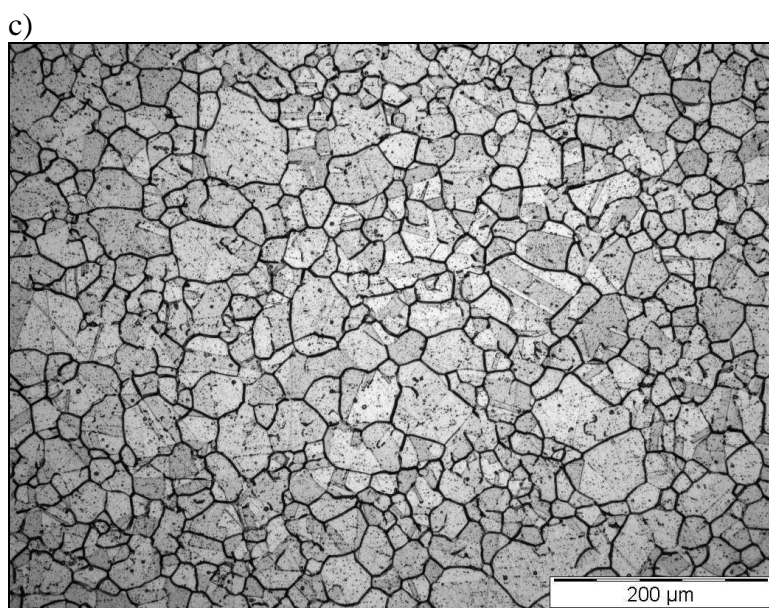
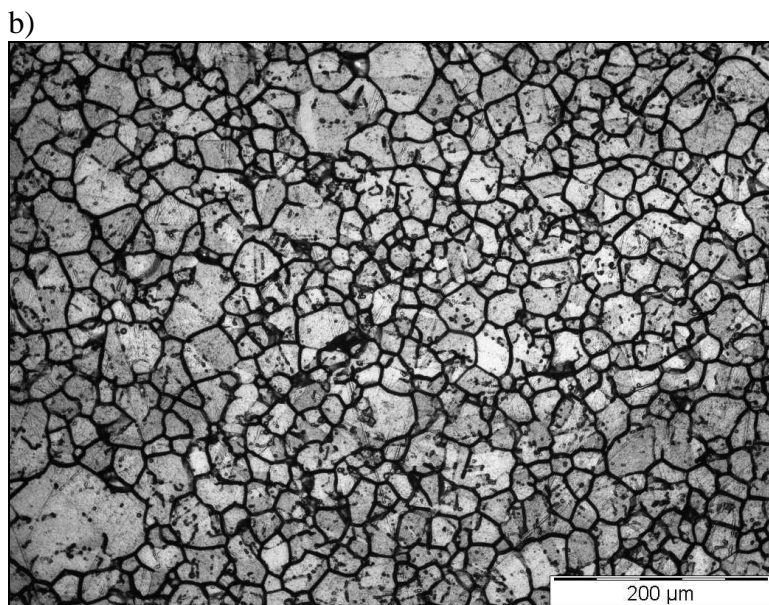
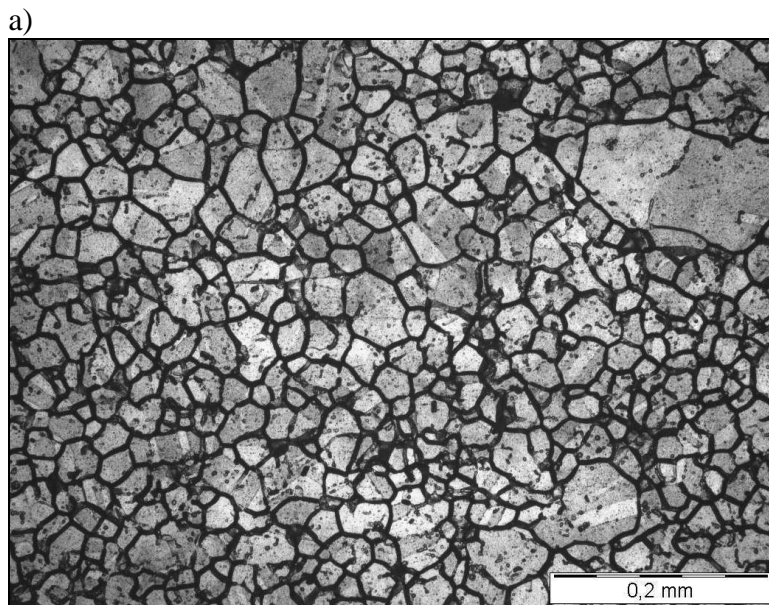


Figure 16 : Etat de la surface des échantillons après 33 jours d'immersion en milieu HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 100°C ; a) avec dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$, b) avec dépôt de $\text{Ru}(0)$, c) sans dépôt.

Ces observations montrent que l'ensemble des joints de grains de la surface est marqué, ce qui est caractéristique d'une sensibilité intergranulaire du matériau dans ce milieu, et ce même lors qu'il n'y a pas de dépôt de ruthénium initialement présent à la surface de l'acier. Cependant la corrosion est plus sévère en présence d'un dépôt de ruthénium, au vu des largeurs et de la profondeur des attaques aux joints de grains. Ces résultats sont cohérents avec les variations du potentiel de corrosion qui montre que le potentiel de l'acier se déplace vers la zone transpassive.

Par contre, la comparaison entre l'échantillon avec dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ et celui avec dépôt de $\text{Ru}(0)$ ne met pas en évidence de différence notable. Cette observation peut être surprenante compte tenu du fait que le recouvrement du substrat avec le dépôt de $\text{Ru}(0)$ est plus faible que celui avec $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$. Une des explications possibles serait que la quantité des espèces déposées pourrait ne jouer qu'un rôle mineur sur la corrosion ; une autre étant que l'effet « accélérateur » de $\text{Ru}(0)$ sur la corrosion est plus grand que celui de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$.

La Figure 17 présente une vue sur coupe des échantillons correspondant aux observations de surface précédentes. On remarque que les indentations sont plus profondes et plus fréquentes pour les échantillons avec un dépôt de ruthénium par rapport à celui sans dépôt. La profondeur maximale observée est de $15\ \mu\text{m}$ environ, là encore sans différence notable entre $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ru}(0)$. Pour l'échantillon sans dépôt, la corrosion se limite à un simple marquage des joints de grains mais le matériau n'est pas notablement affecté en profondeur.

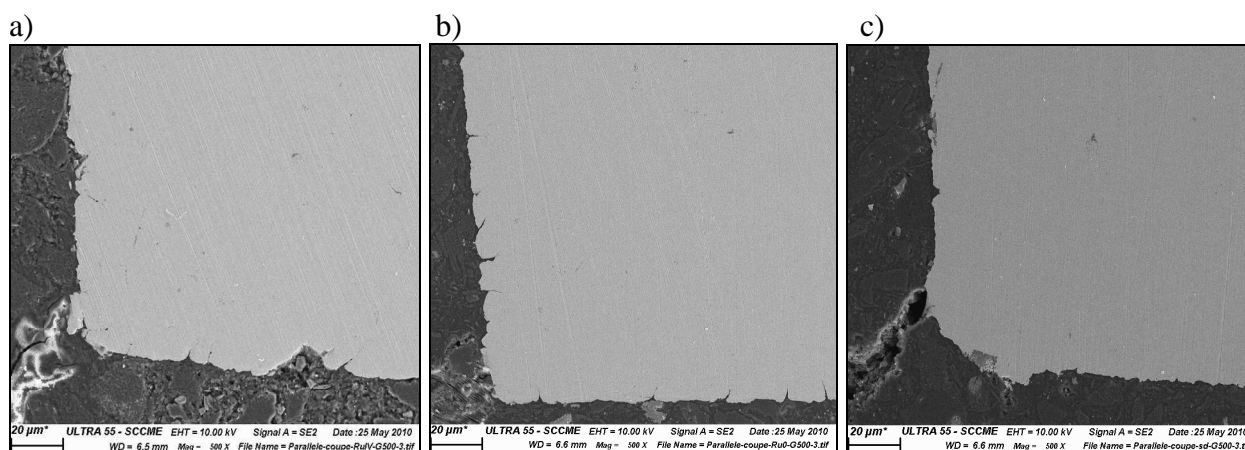


Figure 17 : Observations sur coupe des échantillons après 33 (avec dépôt de ruthénium) et 53 jours (sans dépôt) d'immersion en milieu $\text{HNO}_3\ 8\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $100\ ^\circ\text{C}$; a) avec dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$, b) avec dépôt de $\text{Ru}(0)$ c) sans dépôt.

2.4.3.2. Comportement du dépôt de ruthénium au cours de la phase d'immersion

Une des observations les plus importantes (et non attendues) est que le dépôt n'est plus observé après l'étape d'immersion. Le dépôt part au cours de l'expérience en l'espace de trois jours, que ce soit avec $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ru}(0)$. Des analyses élémentaires sur la surface (EDS) ont confirmé

l'absence du ruthénium. Compte tenu qu'aucune particule solide n'a été visuellement constatée dans la solution, une dissolution du dépôt par le milieu nitrique est supposée. Des analyses ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atom Emission Spectrometry) de la solution après la phase d'immersion ont été effectuées. Dans le cas de l'essai avec $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, une quantité de ruthénium a systématiquement été retrouvée en solution après cette phase. La Figure 18 illustre ces résultats.

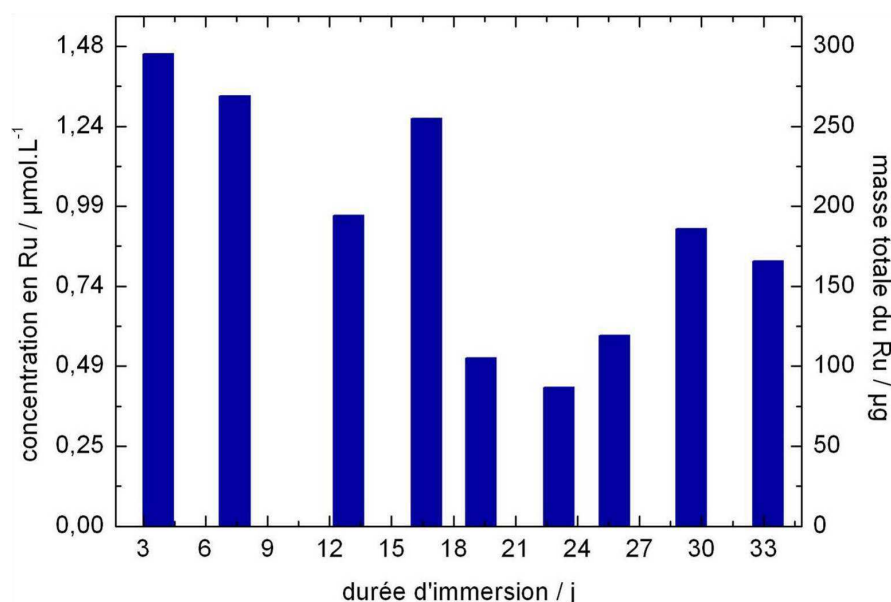


Figure 18 : Quantité de Ru dans la solution d'immersion après l'essai (déterminée par ICP-AES).

Les valeurs de concentration varient entre 0,4 et 1,5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (ce qui correspond à une masse totale de ruthénium en solution comprise entre 85 et 300 μg). Les valeurs différentes de concentration confirment la présence du dépôt de ruthénium sur les échantillons, mais suggèrent également que la quantité de ruthénium déposée n'est pas totalement reproductible lors de la phase de dépôt, car la quantité mesurée de Ru montre des grandes variations ($186 \pm 70 \mu\text{g}$). La Figure 18 montre que la concentration de Ru diminue avec la durée d'immersion. Il est possible que la formation du dépôt soit légèrement défavorisée pour les échantillons corrodés.

Un dépôt noir formé sur le couvercle du réacteur a également été observé. Ce dépôt conforte également la présence de ruthénium en solution sous forme dissoute. Un dépôt similaire a été décrit dans la littérature pour des conditions comparables ^[4, 21]. Ce dépôt a été identifié comme étant un oxyde de Ru(IV). Cet oxyde n'est pas gazeux, et donc sa formation ne peut qu'avoir lieu *via* une espèce gazeuse intermédiaire. D'après la littérature, ce composé se forme *via* la décomposition de l'espèce gazeuse RuO_4 ^[4, 21]. La décomposition a lieu *via* l'équation (21) aux endroits les moins chauds (réaction exothermique) ^[4].



Le $RuO_{4(g)}$ est formé en milieu HNO_3 *via* plusieurs réactions d'oxydation et de dismutation catalysées par la présence d'acide nitreux^[4].



où HNO_3 a été choisi comme exemple pour le rôle de l'oxydant.



Dans nos essais, la teneur en acide nitreux au sein de la solution est vraisemblablement faible ($< 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) car la solution est périodiquement renouvelée et la durée des essais est relativement courte. Cette faible teneur en HNO_2 favorise la forme soluble (H_2RuO_5) et donc la formation de RuO_4 . Si les teneurs étaient plus élevées, la formation du complexe de ruthénium $[RuNO]^{3+}$ serait vraisemblablement favorisée.

Dans le cas de l'essai avec $Ru(0)$, aucune trace de ruthénium n'a été trouvée, ni dans la solution (la limite de détection de l'ICP-AES est de $0,08 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ni sur les parois du dispositif. Le fait que la quantité de ruthénium déposé initialement avec des particules de $Ru(0)$ est moindre reste cohérent avec l'absence d'identification de ruthénium. On peut donc conclure que même avec des quantités infimes de ruthénium $Ru(0)$, un impact significatif sur la corrosion est constaté, et proche de celui résultant d'un dépôt initial de $RuO_{2,x}H_2O$.

La corrosion apparaît « uniformément » sur la surface (l'ensemble des joints de grains est affectés), sans qu'aucune zone ne soit localement attaquée au niveau des particules, même pour des observations faites à fort grossissement. En supposant que le couplage galvanique soit le processus responsable de la corrosion exacerbée de l'acier, un endommagement aux endroits où sont déposées les particules de ruthénium devrait être observé. Ceci suggère donc une influence de la présence des platinoïdes sur la cinétique de la réduction des ions nitrate. Cependant il faut aussi remarquer que la disparition des particules de ruthénium de la surface de l'acier (vraisemblablement suite à une dissolution), correspond à un temps de contact très court entre la surface et les particules, ce qui pourrait également expliquer l'absence des traces de couplage galvanique en fin d'expérience.

La dissolution du ruthénium en solution implique une évolution possible du pouvoir oxydant du milieu. Pour confirmer cela, le potentiel de la solution a été suivi sur une électrode de platine au cours d'une phase d'immersion. La Figure 19 présente l'évolution de ce potentiel.

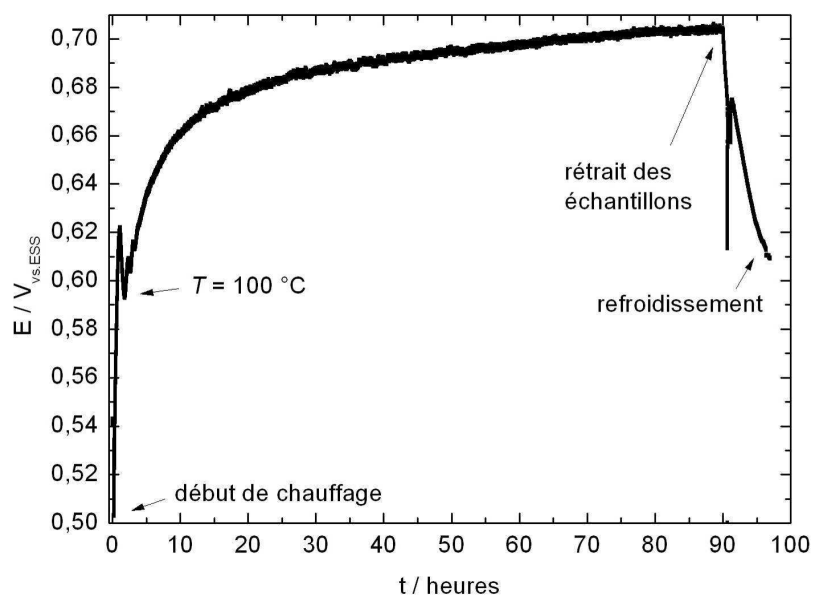


Figure 19 : Mesure du potentiel de circuit ouvert d'une électrode de platine au cours de la phase d'immersion d'un essai avec dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$. Conditions : HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le potentiel de l'électrode croît continûment au cours de l'essai. Cette évolution pourrait indiquer une accumulation d'espèces oxydantes dans la solution liée au processus de dissolution du dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$, compte tenu du fait que ce potentiel est supposé traduire le potentiel oxydo-réducteur de la solution. L'évolution rapide en début d'essai pourrait indiquer que le dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ se dissout durant les premières heures d'immersion (10 à 20 heures).

2.4.3.3. Effet accélérateur des platinoïdes sur la corrosion de l'acier 304L

La Figure 20 présente l'évolution gravimétrique des échantillons au cours des phases d'immersion.

En milieu HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, la corrosion de l'acier 304L (essai de référence) est établie (courbe noire —, Figure 20). L'évolution des pertes de masse cumulées est linéaire, avec une vitesse de corrosion constante s'élevant à $18 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. Ce résultat est en accord avec la littérature ($19 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ dans le même milieu ^[46]).

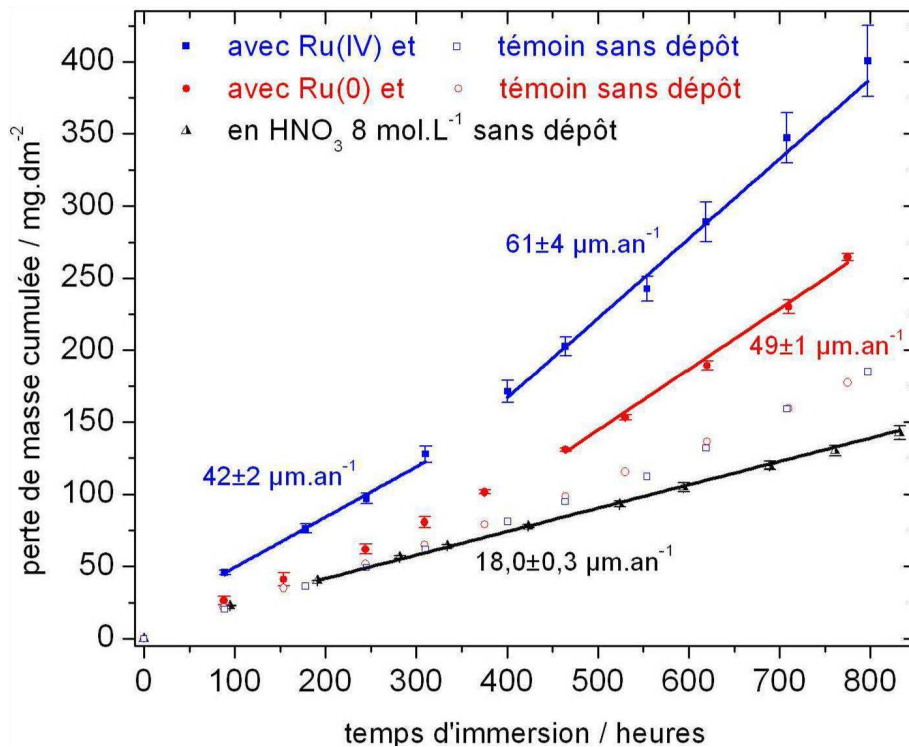


Figure 20 : Résultats des mesures gravimétriques pour les essais d'immersion avec ruthénium ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ru}(0)$) et sans ruthénium (référence) à $100\text{ }^\circ\text{C}$. Conditions : acier 304L en HNO_3 $8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $V/S = 36\text{ cm}$.

En présence du dépôt de ruthénium, on peut constater que la corrosion du matériau est plus marquée qu'en absence de dépôt. La corrosion est également plus importante en présence d'un dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ que de $\text{Ru}(0)$. En comparaison avec l'échantillon de référence, l'évolution des pertes de masse cumulées n'est pas linéaire. Une légère augmentation est observée au cours des cycles, ce qui est caractéristique, en milieu HNO_3 , d'une amorce de corrosion intergranulaire (confirmée par les observations précédentes). La vitesse de corrosion estimée par régression linéaire sur les derniers points et exprimée en épaisseur homogène de métal perdue, est de $61\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ (courbe bleue —, Figure 20) en présence d'un dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, et de $50\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ (courbe rouge —, Figure 20) en présence d'un dépôt de $\text{Ru}(0)$. Le facteur d'accélération est défini par rapport à la vitesse de corrosion de l'essai de référence. Ce facteur d'accélération des dépôts sur la corrosion est de 3,4 et 2,7, respectivement pour $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ru}(0)$.

L'échantillon sur lequel le dépôt a été enlevé (les témoins dans Figure 20)) et qui est introduit conjointement avec les deux échantillons sur lesquels le dépôt est présent, apporte des informations sur l'influence du milieu sur la corrosion. La Figure 20 montre que ces échantillons témoins (symboles \square et \circ) subissent une corrosion légèrement plus marquée que celle de l'acier de référence. Ceci confirme une influence du milieu et conforte la présence potentielle d'espèces oxydantes issues de la dissolution des dépôts de ruthénium ou celle de l'acier. Toutefois, leur vitesse de corrosion reste bien inférieure à celle des échantillons avec dépôts. Le milieu impacte sur la corrosion, mais

c'est réellement la présence du dépôt qui contrôle la corrosion de l'acier 304L.

Il est intéressant de noter que la vitesse de corrosion est pratiquement égale pour les échantillons avec dépôt enlevé réalisé à partir de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou de $\text{Ru}(0)$. Ce résultat suggère que le pouvoir oxydant des milieux est relativement comparable, bien que leur composition ne soit pas identique (teneur différente en ruthénium dans la solution). En outre, l'influence du pouvoir oxydant sur la corrosion est, d'après ce résultat, faible par rapport à l'influence liée au contact du dépôt (soit couplage, soit catalyse).

2.4.4. Essais à 30 et 60 °C

2.4.4.1. Morphologie des échantillons

Les essais réalisés à 30 °C n'ont montré aucun impact du dépôt sur la morphologie des échantillons d'acier. Pour tous les échantillons, une corrosion faible et homogène est observée à cette température. Ce résultat montre que le dépôt de platinoïdes ne déplace pas le potentiel jusqu'à la zone transpassive et, par conséquent, aucun marquage de grains, synonyme de corrosion intergranulaire, n'est observé. En outre, dans de telles conditions, le dépôt est stable, c'est-à-dire que le dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est toujours présent après la phase d'immersion, sans modification apparente.

Concernant les essais à 60 °C, un autre comportement a été observé. La Figure 21 présente l'état de surface des échantillons après une durée d'immersion de 31 jours en milieu HNO_3 8 mol·L⁻¹.

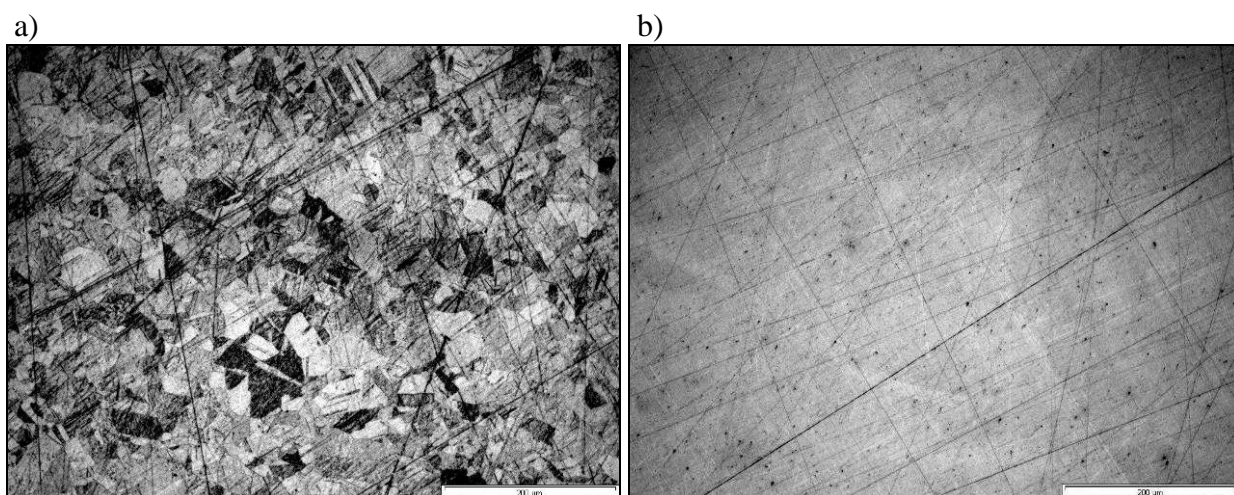


Figure 21 : Morphologie d'un échantillon d'acier 304L a) avec dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et b) sans dépôt (référence) immergé en milieu HNO_3 8 mol·L⁻¹ à 60 °C pour une durée cumulée de 31 jours.

Un marquage de grains est observé pour l'acier avec dépôt, tandis que l'acier de référence ne montre pas un tel marquage. Ce résultat démontre l'effet des platinoïdes sur la corrosion de l'acier dans ces conditions. On peut alors supposer que le potentiel de corrosion se situe proche de la zone transpassive de l'acier.

Cependant, comme pour les essais à 30°C aucune dissolution du dépôt n'a été observée ; la quantité apparente (observation microscopique) du dépôt avant et après l'essai est équivalente. Ceci indique que la physisorption des platinoïdes sur l'acier n'est pas modifiée par l'utilisation de température comprises entre l'ambiante et 60 °C.

2.4.4.2. Influence de la température sur la corrosion

La Figure 22 montre les résultats des mesures gravimétriques des essais de corrosion à 30 °C et à 60 °C. Comme pour les essais réalisés à 100 °C en présence du dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, on peut constater une perte de masse plus élevée avec une évolution qui peut être considérée comme linéaire pour les deux températures. Ces résultats sont en accord avec les observations de la surface des échantillons où, au cours des expériences, aucune perte de grain n'a été observée.

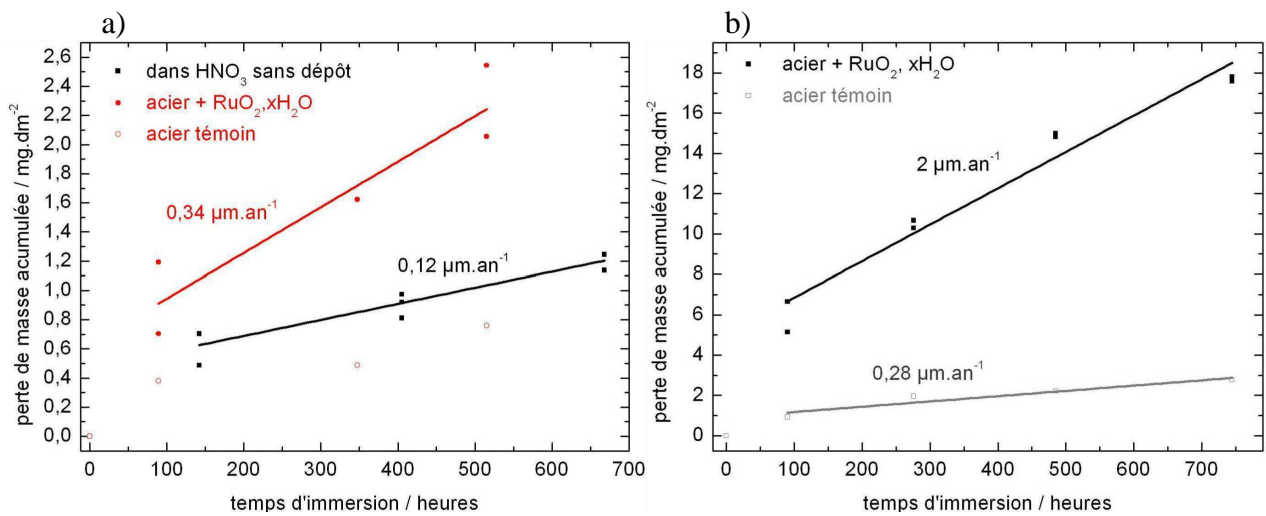


Figure 22 : Résultats des mesures gravimétriques pour les essais d'immersion avec ruthénium ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ru}(0)$) et sans ruthénium a) à 30 °C b) à 60 °C.

L'épaisseur du métal perdu (en supposant une corrosion homogène) est de $0,3 \mu\text{m} \cdot \text{an}^{-1}$ pour l'acier avec dépôt à 30 °C, soit une vitesse 3 fois plus importante que celle de l'acier de référence. *A contrario*, l'acier avec dépôt se corrode à 60 °C avec une vitesse de $2 \mu\text{m} \cdot \text{an}^{-1}$ soit 7 fois plus vite que l'acier de référence. Cependant dans les conditions de ces deux séries d'expérience, l'acier se dissout avec une vitesse nettement inférieure à celle atteinte à 100 °C.

Il est à noter que l'effet accélérateur du dépôt de platinoïdes à 60 °C est plus important que celui obtenu à 100 °C. Au regard de la pente exponentielle du courant dans la zone transpassive, un

facteur d'accélération de corrosion constant, voire un facteur croissant (à cause de la cinétique autocatalytique de la réduction) est attendu. Le facteur d'accélération est vraisemblablement plus grand à 100 °C que celui mesuré expérimentalement, car le dépôt se dissout au cours de l'essai.

L'impact de la température sur la vitesse de corrosion est présenté sur la Figure 23. On remarque que la vitesse de corrosion augmente avec la température (décroissance en fonction de $1/T$) pour tous les aciers. Selon la loi d'Arrhenius (Eq. (17)), l'énergie d'activation peut être déterminée. On en déduit une énergie d'activation E_A comparable pour l'acier avec et sans dépôt (environ $68,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cependant le facteur pré-exponentiel A , également appelé facteur de fréquence, change nettement si l'acier est couvert avec un dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$. L'interprétation de ce facteur pour un processus de corrosion qui est gouverné par un couplage galvanique ou une catalyse hétérogène est compliquée. Cependant, il faut noter que la loi d'Arrhenius ne s'applique pas pour des réaction catalysées ou les mécanismes en plusieurs étapes ^[37]. Par conséquent la seule conclusion solide est que la vitesse de corrosion augmente pour toutes les températures en présence d'un dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$.

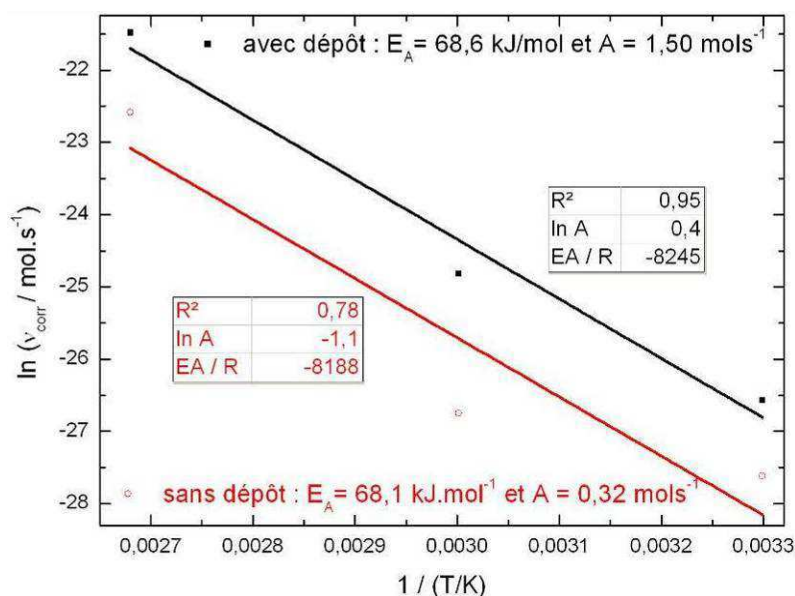


Figure 23 : Vitesse de corrosion en fonction de T^{-1} , pour l'acier sans dépôt et avec dépôt dans HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.4.5. Influence de la répartition du dépôt sur la corrosion de l'acier 304L

Une des questions principales de la thèse fait référence à la nature du mécanisme de corrosion en présence d'un dépôt de platinoïdes (catalyse ou couplage galvanique). Si la morphologie de la corrosion d'un échantillon est fonction de la répartition du dépôt sur l'échantillon, un couplage galvanique semble le plus probable, parce que l'échange électronique aurait lieu au niveau de la zone de contact acier- platinoïdes. *A contrario*, un endommagement homogène sur la surface et

indépendant de la répartition du dépôt, comme la corrosion intergranulaire, plaide en faveur d'un mécanisme catalytique.

Les essais réalisés à 60 °C et à 100 °C ont montré une corrosion intergranulaire (Figure 17) ou au moins le marquage des grains (Figure 21) sur l'ensemble de la surface. Pour un couplage galvanique une morphologie liée à la présence du dépôt est attendue (Figure 9). Afin de distinguer entre ces deux effets, une série d'essais avec un échantillon partiellement couvert par un dépôt (sur la moitié de l'échantillon) a été effectuée à 60 °C. L'intégralité de l'échantillon est immergée dans le milieu réactionnel.

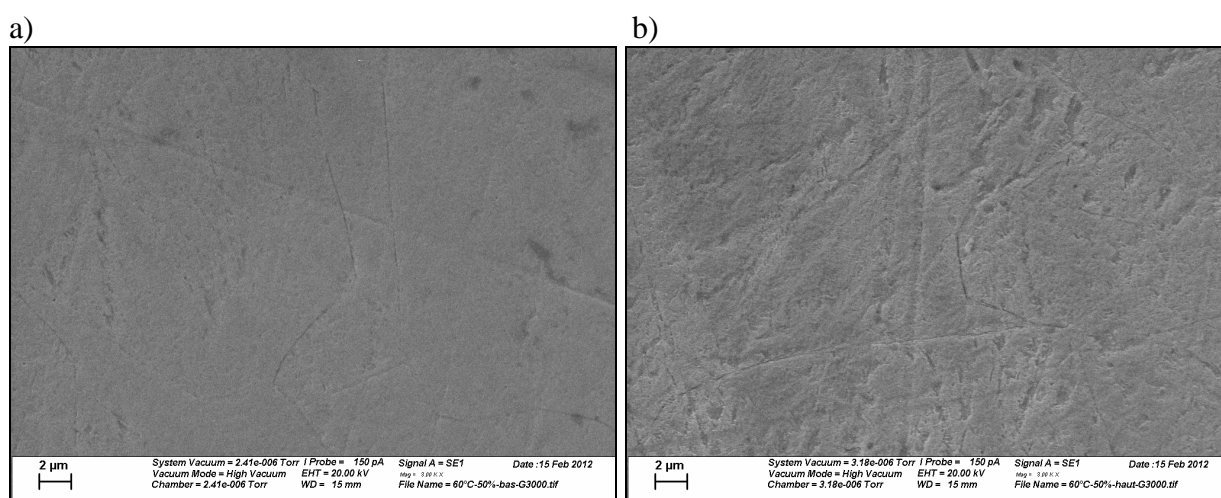


Figure 24 : Morphologie d'un échantillon d'acier 304L couvert partiellement avec RuO_2 , $x\text{H}_2\text{O}$; a) zone avec dépôt, b) zone non recouverte. L'échantillon a été immergé dans HNO_3 8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 60 °C pendant une période cumulée de 52 jours.

L'observation au MEB-FEG de l'échantillon (Figure 24) montre un marquage de grains sur l'ensemble de la surface, sans différence notable entre la zone couverte et non recouverte par le dépôt de RuO_2 , $x\text{H}_2\text{O}$. Le marquage de l'échantillon partiellement couvert se manifeste de manière moins marquée que celui de l'échantillon complètement couvert (Figure 21). Au vu de ce résultat, un couplage galvanique semble donc peu probable.

La vitesse de corrosion est moins importante (Tableau 6) que celle d'un échantillon complètement recouvert. Ce comportement est attendu, car le décalage du potentiel doit être moins important pour un dépôt plus faible.

On en déduit qu'un couplage galvanique est peu probable, car l'oxydation se fait sur toute la surface. On peut donc supposer que la réduction des ions nitrate est catalysée par le dépôt de platinoïdes. Par conséquent une corrosion accélérée est provoquée, et celle-ci se manifeste aux endroits plus sensibles : les joints de grains.

2.4.6. Tableau récapitulatif de tous les essais d'immersion

Le Tableau 6 résume les résultats de vitesse de corrosion des différents essais d'immersion réalisés, ainsi que le facteur d'accélération, qui est la vitesse corrosion par rapport à celle de l'acier 304L nu, la référence dans les conditions considérées.

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des résultats de l'ensemble des essais d'immersion. Les écarts sur les vitesses de corrosion v_{corr} sont issus de la régression linéaire.

Echantillons : Acier 304L	$T/ ^\circ\text{C}$	$v_{corr} / \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$	Facteur d'accélération
référence (essai sans dépôt)	100	18±0,3	1
avec dépôt de Ru(0)	100	49±0,9	2,7
témoin de l'essai Ru(0)	100	25,1±0,5	1,4
avec dépôt de RuO ₂ ,xH ₂ O	100	61±4	3,4
témoin de l'essai RuO ₂ ,xH ₂ O	100	25,5±0,5	1,4
avec dépôt de RuO ₂ ,xH ₂ O	60	2±0,1	7,1
témoin de l'essai RuO ₂ ,xH ₂ O	60	0,28±0,05	1
taux de couverture de 50 % RuO ₂ ,xH ₂ O	60	1,6±0,1	5,7
référence (essai sans dépôt)	30	0,12±0,01	1
avec dépôt de RuO ₂ ,xH ₂ O	30	0,34±0,05	2,8
témoin de l'essai RuO ₂ ,xH ₂ O	30	0,09	0,75

2.5. Impact des dépôts de platinoïdes sur la cinétique de réduction des ions nitrate

L'impact des dépôts de platinoïdes a été mis en évidence dans la section précédente. Il est supposé que la présence de ces dépôts de platinoïdes conduit à une accélération de la vitesse de réduction du milieu, menant à une corrosion exacerbée de l'acier. L'influence des dépôts de platinoïdes sur la cinétique de réduction des ions nitrate est analysée dans ce chapitre. Pour comprendre l'influence de ces dépôts, les caractéristiques du mécanisme de réduction sont déterminées en présence de dépôts avec des méthodes électrochimiques standard (CV, chronoampérométrie). Les résultats sont comparés avec les expériences en absence de dépôts.

Pour ces expériences, l'électrode d'acier est polarisée pendant l'essai. Il est donc à noter que le mécanisme de réduction pourrait changer sous polarisation. Néanmoins, ces méthodes peuvent aider à comprendre les caractéristiques principales de la réduction des ions nitrate.

2.5.1. Réponse électrochimique d'un acier 304L avec dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

2.5.1.1. Influence du dépôt

La Figure 25 présente les voltampérométries de l'acier 304L, avec et sans dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en coordonnées linéaires et semi-logarithmiques.

On remarque qu'en présence du dépôt de ruthénium, seule la partie cathodique a été étudiée. En effet, une polarisation anodique de l'électrode conduit à un détachement du dépôt, en particulier du fait de l'oxydation de l'acier 304L ou de l'oxydation du dépôt.

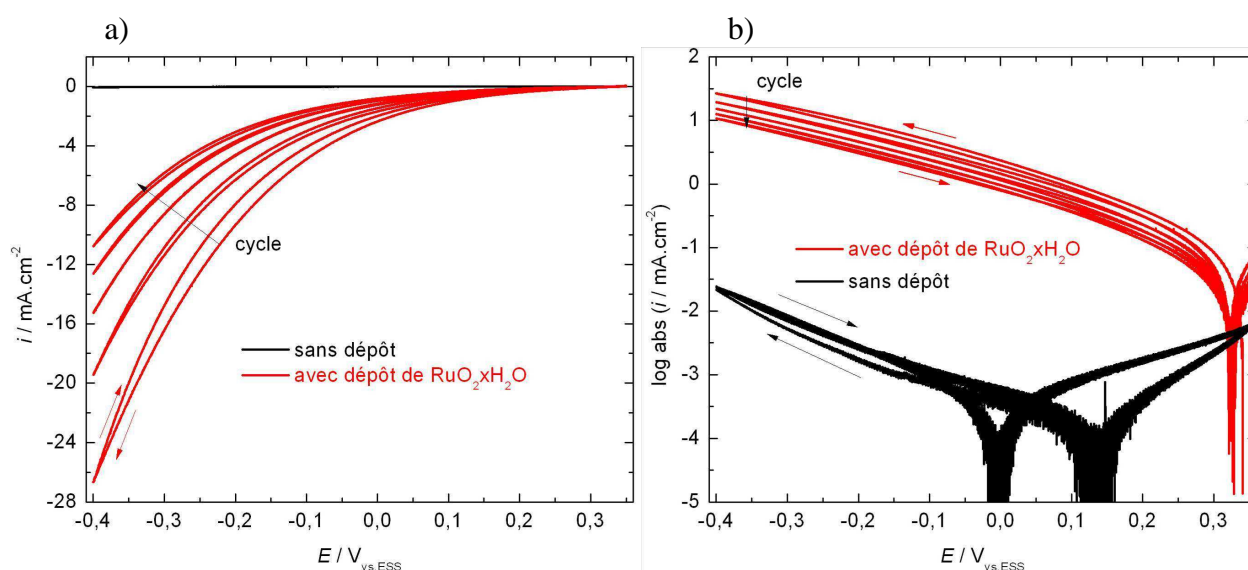


Figure 25 : Voltampérométries cycliques (CV) sur acier 304L avec et sans dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, dans une solution HNO_3 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à température ambiante, $\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, a) échelle linéaire, b) échelle semi-logarithmique.

Les courants cathodiques mesurés pour l'acier nu (— courbes noires, Figure 25) correspondent à la réaction globale de réduction des ions nitrate. Cette réaction de réduction est complexe et met en jeu plusieurs étapes élémentaires chimiques et électrochimiques^[31]. Cependant une seule vague de réduction est observée. Le caractère autocatalytique du mécanisme (réactions (11)-(13))^[6, 31, 33] de réduction est confirmé par ces résultats, le courant cathodique croît exponentiellement et le courant de la vague retour est plus important.

Les courbes obtenues sur l'acier avec un dépôt (— courbes rouge, Figure 25) diffèrent nettement de celles de l'acier sans dépôt (— courbes noires). En supposant que les mêmes réactions élémentaires soient mises en jeu sur l'acier avec et sans dépôt, ces résultats montrent que le dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a un effet catalytique sur la cinétique de la réaction globale de réduction des ions nitrate. La réaction s'initie à des valeurs de potentiel plus anodiques en présence d'un dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($E_{I=0} = 0,1 \text{ V}_{\text{vs. ESS}}$ vs. $0,35 \text{ V}_{\text{vs. ESS}}$) et les courants cathodiques sont beaucoup plus élevés (en se plaçant à un potentiel donné) en présence du dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ qu'en son absence. La représentation en

coordonnées semi-logarithmiques permet d'estimer que les courants cathodiques sont environ deux ordres de grandeur plus importants (environ 300 fois).

Une observation surprenante est que l'effet catalytique diminue avec le nombre de cycles réalisés (Figure 25 et Figure 27). Après cinq cycles, le courant cathodique maximal est un tiers de celui du premier cycle. L'effet peut même devenir négligeable (réponse équivalente à un acier sans dépôt) si on augmente le nombre de cycles. L'observation au microscope après polarisation confirme la présence du dépôt et ne permet pas de mettre en évidence une quelconque modification de l'état de surface apparente.

Il se peut que la diminution de l'effet catalytique apparaisse à cause de l'historique de polarisation ou à cause de l'oxydation du dépôt aux potentiels plus anodiques. Un essai chronoampérométrique a été effectué afin d'exclure ces phénomènes et d'investiguer le courant transitoire à un potentiel donné. La Figure 26a montre l'évolution du courant suite à un saut de potentiel (du potentiel de corrosion à $0 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$) pour un acier avec un dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et en absence d'un tel dépôt (ce potentiel a été choisi d'après la CV de la Figure 25).

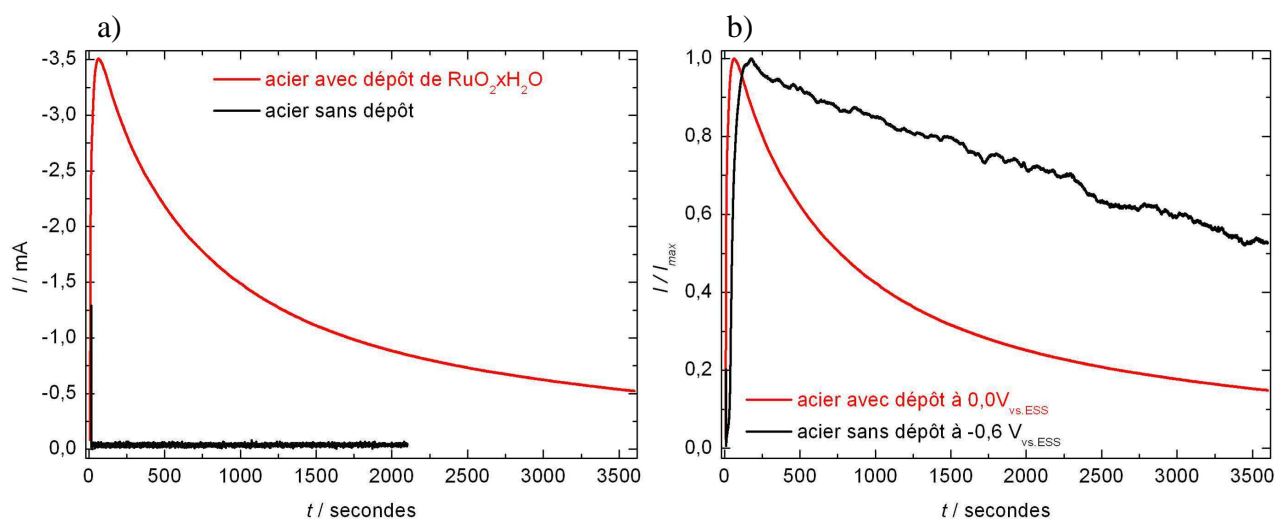


Figure 26 : Chronoampérométries d'un acier avec dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et en absence du dépôt, a) courant transitoire pour $E = 0,0 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, b) courant transitoire pour l'acier nu à $-0,6 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ (courant maximal de l'acier nu : $41 \mu\text{A}$).

Le courant de réduction à $0 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ pour l'acier nu (Figure 26a, —) a une très faible intensité ($40 \mu\text{A}$) et reste stable au cours du temps. *A contrario*, le comportement transitoire change complètement si l'acier est couvert avec un dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Figure 26a, —). L'intensité initiale du courant de réduction est également faible mais croît très rapidement pour atteindre une valeur maximale de $3,5 \text{ mA}$ soit $7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (surface calculée en négligeant la rugosité introduite par le dépôt) après une minute de polarisation. Le courant de réduction est 100 fois plus important qu'en absence du dépôt dans les mêmes conditions, ce qui montre l'effet accélérateur du dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La

croissance initiale du courant peut être expliquée par le caractère autocatalytique du mécanisme.

Après avoir atteint le courant maximal, une chute exponentielle du courant est observée sachant que $\tau_{1/2}$ (le temps où le courant atteint la moitié de son intensité maximale) est d'environ 760 secondes. Cette chute du courant n'est pas attendue. Elle apparaît vraisemblablement à cause du même effet d'inhibition qui a été observé pendant les expériences potentiodynamiques (Figure 25).

Afin d'atteindre une intensité de courant comparable, l'acier nu doit être polarisé avec une forte surtension ($E = -0,6 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$) (— Figure 26b). Dans ce cas une chute du courant est également observée mais elle suit une loi linéaire. Il est difficile de trouver une explication satisfaisante pour cette chute. Il est possible qu'elle soit liée à la corrosion cathodique de l'acier, qui se situe dans la zone active, conduisant à une diminution de l'activité.

2.5.1.2. *Evolution de l'effet accélérateur lié aux platinoïdes*

L'étude de l'évolution de l'effet catalytique a été approfondie. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette diminution de l'activité au cours du temps :

- une réduction partielle des particules de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ liée à la présence d'espèces issues du mécanisme de réduction de HNO_3 lors de la polarisation, voire liée à la polarisation elle-même,
- la présence d'espèces plus réductrices aux surtensions plus cathodiques ($E < -0,1 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$) causant une réduction des oxydes de platinoïde,
- un changement chimique du dépôt dû à la présence d'un adsorbat, généré uniquement aux surtensions plus cathodiques ($E < -0,1 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$),
- un changement de la couche d'oxyde de l'acier qui induit un renforcement du caractère isolant de la couche passive.

Pour le processus autocatalytique il est attendu (si la vitesse de balayage est moins rapide que la vitesse de la régénération de l'espèce électroactive) que les courants lors du balayage anodique d'un cycle soient plus élevés que les courants lors du balayage cathodique, car il y a une accumulation d'espèces réduites à l'interface. Cet effet est effectivement constaté lorsque qu'aucun dépôt n'est présent sur l'acier (Figure 25 et Figure 27). Par contre, lorsque un dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est présent, cet effet n'est plus observé. Ce constat mène à la conclusion que la diminution de l'effet accélérateur du dépôt contrebalance celui lié au cycle autocatalytique (accumulation d'espèces). Une inhibition de l'activité du matériau (qui diminue le transfert de charge comme par exemple un adsorbat, une modification de la couche d'oxyde...) paraît probable.

Un autre effet intéressant a également été observé : l'effet accélérateur réapparaît si l'échantillon est

laissé à l'air. En répétant l'expérience en milieu HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ après une certaine durée d'exposition à l'air (environ 4 jours), le même dépôt permet d'obtenir des courants cathodiques de nouveau plus élevés (— Figure 27). Mais comme précédemment, l'effet accélérateur diminue lorsqu'on effectue des cycles successifs. De plus, si le même échantillon est laissé en solution (au lieu de le laisser à l'air), aucun de ces deux effets n'est observé.

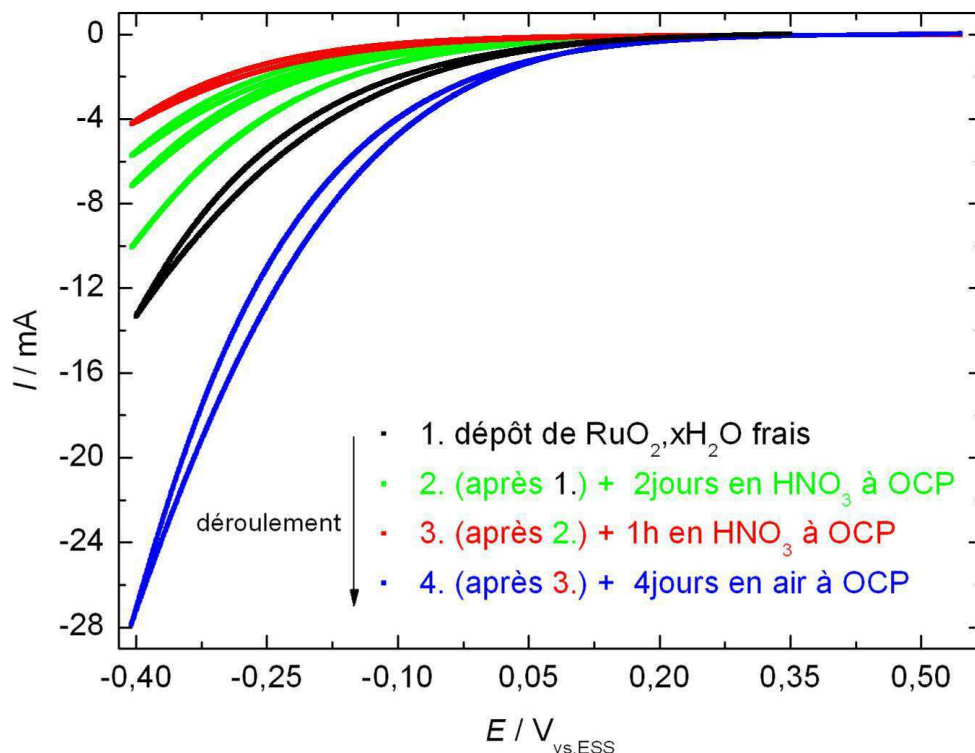


Figure 27: Voltammétries cycliques sur acier 304L avec dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$, en milieu HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à température ambiante ($\nu = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Une explication pour ce renouvellement de l'activité lorsque l'échantillon est exposé à l'air est que le dépôt peut être ré-oxydé. Une autre possibilité est qu'un adsorbat quelconque, qui a empêché la réduction, peut partir à l'air, tandis qu'il serait stable en milieu acide nitrique.

2.5.1.3. Influence de la vitesse de balayage

La vitesse de balayage (ν) a une grande influence sur l'intensité du courant de réduction des ions nitrate, car elle agit sur la régénération de l'espèce électroactive par la réaction (12) ^[6, 47]. La modification de la vitesse de balayage peut conduire à l'identification de la nature du mécanisme. Par exemple pour une réaction sous contrôle diffusionnel et aussi pour un mécanisme EC, le courant croît avec ν . Inversement pour un processus autocatalytique, un comportement opposé apparaît ^[6], c'est-à-dire que les courants sont plus importants aux faibles vitesses de balayage. En absence du dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ un tel comportement est observé, ce qui confirme le caractère autocatalytique du mécanisme de réduction ^[6]. Dans le cas de l'acier avec dépôt, un comportement très différent peut être observé (Figure 28).

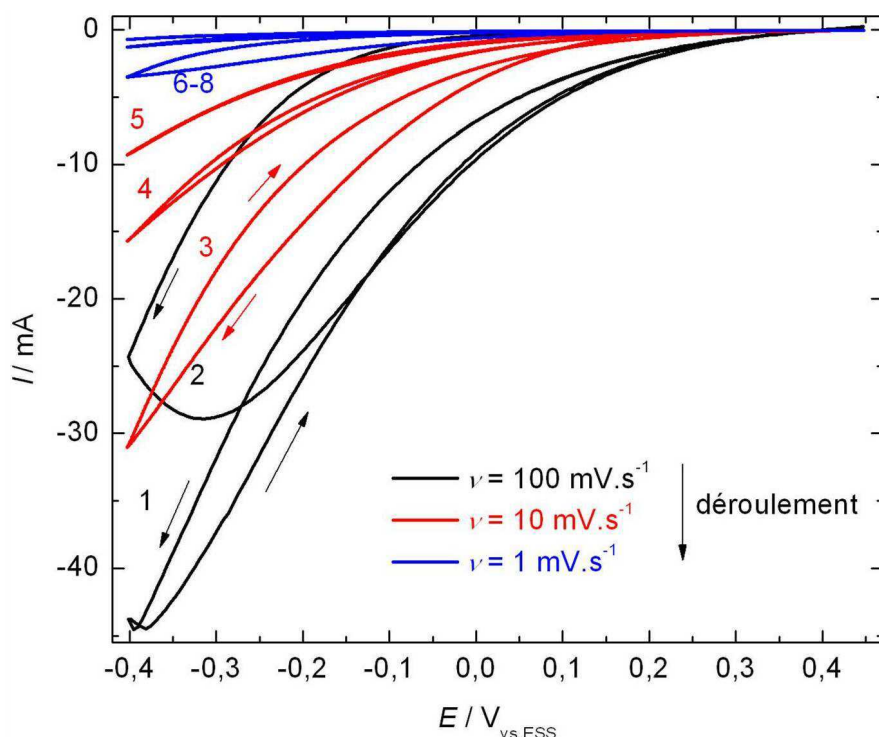


Figure 28 : Voltammétries de l'acier avec dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la vitesse de balayage ν . Conditions : HNO_3 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, température ambiante ; les chiffres denomnent le numéro de cycle après la réalisation du dépôt.

Le rapport entre ν et l'intensité du courant (I) semble inversé sur la Figure 28. Effectivement, le déroulement et donc, l'historique de la polarisation, superpose l'effet de ν (cf. Figure 27) avec celui de la décroissance de I avec le nombre de cycles. Le caractère autocatalytique (courant plus important lors du balayage anodique) peut être observé pour la vitesse de balayage la plus rapide ($100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). Il est possible qu'une espèce réduite (par exemple NO ou N_2O) adsorbée cause cette inhibition et réduise le courant cathodique pour les faibles ν . Aux balayages plus rapides il n'y a pas suffisamment d'espèces pour bloquer la surface. L'influence de l'historique ainsi que les problèmes de reproductibilité quant à la déposition du dépôt empêchent une analyse plus détaillée de la cinétique de réduction des ions nitrate sur l'acier avec dépôt à l'aide de méthodes électrochimiques classiques.

2.5.2. Réponse électrochimique d'un acier 304L avec dépôt de $\text{Ru}(0)$

Contrairement aux essais avec $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, le suivi du potentiel de circuit ouvert lors de la phase de dépôt n'a pas permis de mettre en évidence une évolution significative après l'introduction de $\text{Ru}(0)$. Une observation de la surface a néanmoins confirmé la présence d'un faible dépôt de ruthénium (Figure 9b). Le dépôt reste en « quantité faible », quantité comparable à celle des essais d'immersion.

Un voltampérogramme sur acier 304L avec un dépôt de Ru(0) est présenté sur la Figure 29.

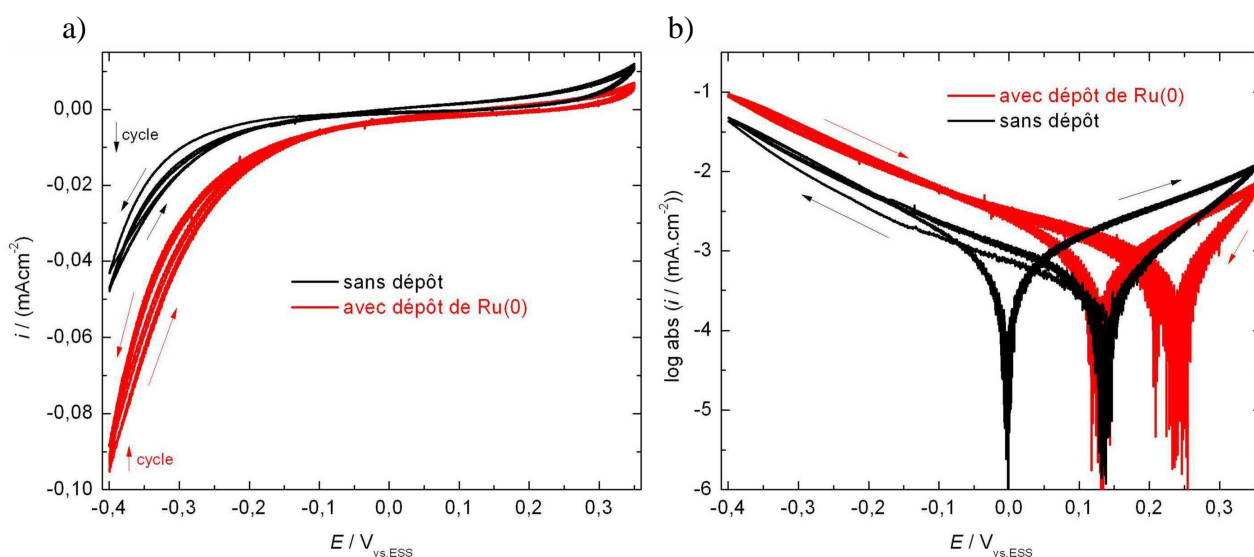


Figure 29 : Voltammétries cycliques sur acier 304L avec dépôt de Ru(0) et sans dépôt, en milieu HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à température ambiante et $\nu = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a) échelle linéaire, b) échelle semi-logarithmique.

Même si le dépôt est en faible quantité et qu'aucun changement n'ait été constaté sur le suivi du potentiel de corrosion lors de la déposition, on peut néanmoins observer un effet du dépôt sur la cinétique de la réduction des ions nitrate. Les courants cathodiques mesurés sont plus importants en présence du dépôt qu'en absence, mais l'effet catalytique n'est que d'un facteur 2 à 3 sur le courant (facteur d'environ 300 pour $\text{RuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$). Un décalage du potentiel $E_{I=0}$ vers les potentiels plus élevés est observé, mais là aussi, ce décalage est moins marqué que pour $\text{RuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Le fait que la quantité de Ru(0) déposé soit faible par rapport à celle de $\text{RuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1% contre 45% de la surface) pourrait être une explication de cette différence de l'effet catalytique entre les deux formes de ruthénium.

Comme précédemment, on retrouve avec le dépôt de Ru(0) la diminution de l'effet « accélérateur » en cumulant des cycles de balayage en potentiel. Cette diminution de l'activité reste plus modérée que celle constatée avec l'oxyde de ruthénium hydraté.

Contrairement au dépôt de $\text{RuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, les courants du balayage anodique d'un cycle sont un peu plus élevés que les courants du balayage cathodique avec le dépôt de Ru(0) ce qui indique également une accumulation des espèces et l'apparition d'un mécanisme autocatalytique.

2.5.3. Réponse électrochimique d'un acier 304L avec dépôt de PdO

L'impact d'un dépôt de PdO sur la cinétique de la réduction d'acide nitrique est présenté sur la Figure 30.

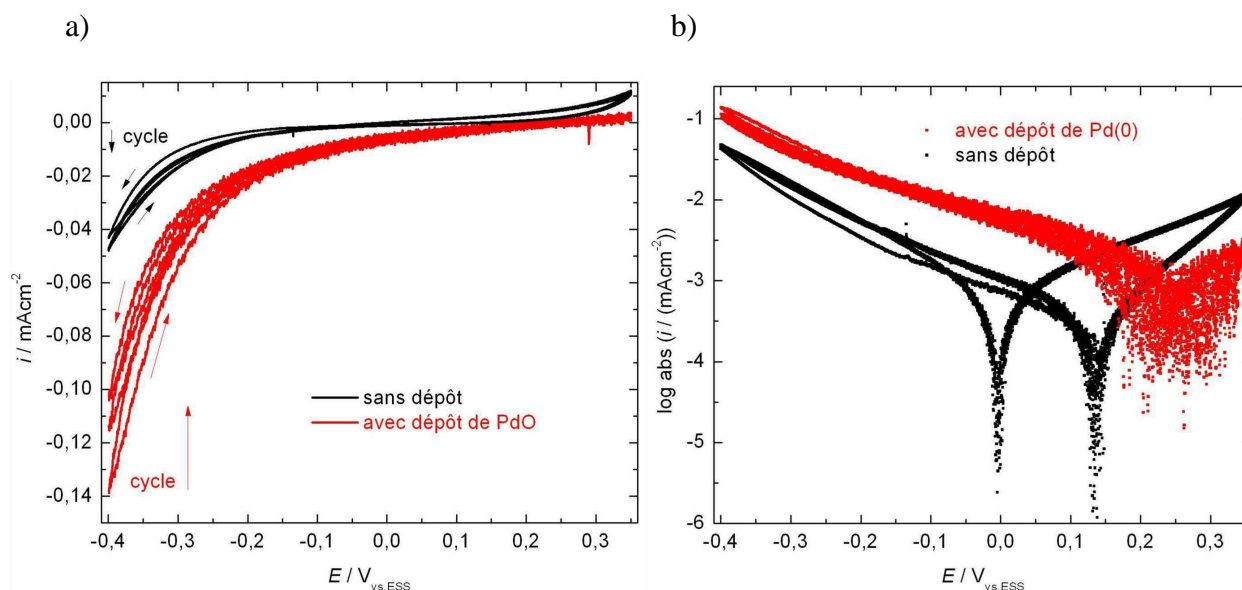


Figure 30 : Voltammétries cycliques sur acier 304L avec dépôt de PdO et sans dépôt, en milieu HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à température ambiante et $\nu = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, a) échelle linéaire, b) échelle semi-logarithmique.

Face à un faible taux de couverture du dépôt de PdO, un faible effet sur la cinétique de réduction est attendu. Néanmoins, comme dans le cas du dépôt de Ru(0), un effet accélérateur perceptible est observé. Les courants de réduction des ions nitrate sont trois fois plus importants qu'en cas d'absence du dépôt, ce qui est un résultat similaire à ce qui a été observé dans le cas du dépôt de Ru(0). Un décalage du potentiel $E_{T=0}$ de la réaction est observé également. Comme pour les dépôts de Ru, les courants cathodiques des balayages anodiques sont plus importants que ceux du balayage cathodique.

2.6. Conclusions

Une introduction préliminaire du contexte industriel de cette thèse, le traitement des combustibles nucléaires usés, a été présentée (§ 2.1.1). Le but de ce traitement est le recyclage des matériaux valorisables des combustibles nucléaires usés (U et Pu). Parmi les nombreux éléments qui peuvent apparaître pendant ce procédé, les platinoïdes, comme le Pd, le Rh et le Ru, sont en quantité importante^[16]. Leurs différentes formes identifiées à la dissolution ont été présentées (§ 2.1.2). Les matériaux de structure utilisés sont des aciers austénitiques, comme l'acier 304L, car ils forment une couche passive (Cr_2O_3) dans le milieu du procédé PUREX, ralentissant leur corrosion. Un bref

descriptif du processus de corrosion de l'acier 304L dans le milieu est donné (§ 2.1.3). Une synthèse de la littérature sur les effets pénalisants de ces platinoïdes pour les aciers en milieu acide nitrique a ensuite été présentée (§ 2.1.4). Les mécanismes mis en jeu ne sont cependant pas clairement connus. Quelques phénomènes physico-chimiques classiques, responsable pour une corrosion accélérée d'un matériau, ont également été identifiés (§ 2.1.5).

Après cette analyse de la problématique, une partie expérimentale a été menée. Les expériences ont permis de mettre en évidence l'effet accélérateur des dépôts de platinoïdes sur la corrosion et la réduction de nitrate.

Dans la première partie de ce chapitre, la liaison entre les platinoïdes et l'acier 304L et leur impact sur les propriétés électrochimiques de l'acier ont été étudiés (§ 2.3). Il a été montré qu'une liaison de type physisorption était le plus vraisemblable. Contrairement au dépôt, les propriétés électrochimiques de l'acier changent notablement. Il a été mis en évidence que le potentiel de corrosion est déplacé et que la résistance de l'acier vis-à-vis de la corrosion diminue distinctement à cause de la présence de platinoïdes.

Dans la deuxième partie, l'effet du dépôt de Ru ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ru}(0)$) sur la corrosion est analysé (§ 2.4). Il a été montré qu'un dépôt de Ru accélère la corrosion de l'acier 304L d'un facteur entre 3 et 7 et que le pouvoir oxydant des dépôts n'est pas à l'origine de l'augmentation de la vitesse de corrosion. Les facteurs d'accélération trouvés dans cette étude (3-7) sont donc comparables à ceux de la littérature ^[1, 17]. En outre, une corrosion intergranulaire a été observée sur l'ensemble de la surface des échantillons. Les particules de Ru ne laissent localement aucune trace visible sur l'acier, ce qui tendrait à privilégier une catalyse.

Enfin, une étude concernant la cinétique de réduction de nitrate sur acier et l'influence de dépôts de platinoïdes a été effectuée (§ 2.5). L'effet accélérateur des dépôts de platinoïdes sur la cinétique de réduction des ions nitrate a été mis en évidence. Les différences constatées entre $\text{Ru}(0)$, PdO et $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ semblent être liées à la quantité de platinoïde déposée. Un autre effet observé pour tous les dépôts de platinoïdes est une diminution de l'activité « accélérateur » au cours des expériences. En outre, cette diminution de l'activité semble être réversible pour le dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

L'effet quantitatif des dépôts de platinoïdes sur les propriétés de l'acier, la corrosion de l'acier et la réduction de nitrate a été mis en évidence dans ce chapitre. Une étude sur le mécanisme de réduction de nitrate vis-à-vis la présence de dépôts de platinoïdes sera donnée dans le chapitre suivant. Une méthode électrochimique locale, la SECM, sera utilisée pour retirer des informations qualitatives et semi-quantitatives sur le mécanisme de réduction en absence et en présence des dépôts.

3. APPROCHE LOCALE SUR LE MECANISME D'INTERACTION ACIER-PLATINOÏDES

Un des objectifs principaux de ce travail de thèse est de déterminer le mécanisme de réduction des ions nitrate en présence des dépôts de platinoïdes. Afin d'atteindre cet objectif, les espèces actives (chimiquement ou électrochimiquement), ainsi que les caractéristiques du mécanisme doivent être déterminés.

Une des méthodes électrochimiques permettant la détection des espèces en fonction de la distance à l'interface est la SECM (Scanning electrochemical microscopy)^[48]. Cette méthode facilite l'analyse cinétique des différents étapes d'un processus électrochimiques, soit^[48] :

- le transfert de charge,
- la diffusion,
- les réactions chimiques en solution,
- ainsi que l'adsorption et désorption.

Grâce à cette technique, les paramètres électrocinétiques (par exemple la constante électrocinétique ou le coefficient de diffusion) peuvent être déterminés^[48, 49]. L'utilisation des microélectrodes (typiquement d'une taille inférieure à 50 μm de rayon) permet l'identification des zones d'activité avec une résolution correspondant aux dimensions de l'électrode utilisée. La SECM a donc été choisie comme moyen d'analyse pour ces réactions à l'interface entre le métal (acier, acier avec dépôt...) et le milieu acide nitrique concentré.

Les expériences effectuées se divisent en deux grandes parties. Dans un premier temps, les caractéristiques du mécanisme de réduction des ions nitrate en milieu acide nitrique ont été étudiées sur des microélectrodes. Très peu d'études se sont intéressées à un tel sujet. Par conséquent une étude de ce mécanisme est effectuée aux microélectrodes. La deuxième partie se concentre sur les expériences de SECM proprement dit. Une étude comparative a été effectuée, permettant la détermination des différentes espèces participant en fonction de la nature du substrat (acier, acier avec dépôt...).

3.1. Etat de l'art sur l'électrochimie locale

La première section de ce chapitre présente des généralités sur l'électrochimie sur microélectrodes.

3.1.1. Electrochimie sur microélectrodes

3.1.1.1. Caractéristiques, définitions et applications

Une tendance moderne dans la chimie analytique est la miniaturisation, ce qui se manifeste par le développement des microcapteurs ou des laboratoires sur puce. En ce qui concerne l'électrochimie, des électrodes miniaturisées, appelées microélectrodes ou ultra-microélectrodes (UME), ont été largement développées à partir des années 1980^[50-58]. Ce développement s'est mis en place grâce aux nombreux avantages de ces électrodes, sachant qu'il a pu avoir lieu grâce aux avancées dans la mesure des faibles courants. Leur petite dimension facilite les mesures aux endroits non accessibles aux électrodes de taille classique (typiquement quelque millimètres de rayon)^[53]. Néanmoins, ce seul avantage ne justifie pas à lui seul leur large utilisation au jour d'aujourd'hui. Effectivement, l'utilisation de microélectrodes apporte plusieurs bénéfices pour les mesures^[50-53] :

- une faible chute ohmique,
- un impact sur le système analysé négligeable (inférieur à celui d'une électrode classique),
- une couche de diffusion « mince » et hémisphérique, au sein de laquelle le transport de masse est rapide,
- un état stationnaire rapidement atteint, lié à la faible capacité de double couche (pour une UME de 4 μm de rayon, environ 3 μs ^[53] (cf. Eq. (25)) et à la formation rapide de la couche de diffusion (cf. Figure 31),
- un analyte en faible concentration peut être détecté facilement (rapport signal sur bruit).

De ce fait, une grande variété d'applications s'est développée autour des UME. Par exemple, la faible capacité de double couche rend possible la mesure de cinétiques rapides de transfert de charge^[53].

Une UME est une électrode pour laquelle la taille de la couche de diffusion est plus grande que les dimensions caractéristiques de l'électrode. Inversement, pour une électrode classique, la taille de la couche de diffusion est très inférieure ($\delta_N = 200 \mu\text{m}$) au rayon. Il existe plusieurs géométries de microélectrodes. La plus communément utilisée est l'électrode à disque plan, suivie par l'électrode hémisphérique^[59]. D'autres géométries moins répandues sont l'électrode à bande, l'électrode cylindrique, l'électrode à anneau et l'électrode conique. Dans ce travail de thèse, seule l'électrode

disque plan a été utilisée. Pour ces électrodes, le comportement électrochimique est bien connu ^[59]. Néanmoins une étude approfondie de leur comportement dans une solution d'acide nitrique est nécessaire préalablement à leur utilisation en SECM.

La réduction des ions nitrate sur microélectrode sera caractérisée par deux méthodes électrochimiques : la chronoampérométrie (CA) et la voltammétrie cyclique (CV). La partie suivante traite des éléments principaux relatifs au comportement des microélectrodes lors de l'expérience de CA, avant de traiter le cas de la CV.

3.1.1.2. Comportement transitoire et stationnaire

Lors d'une expérience de chronoampérométrie, un saut de potentiel ΔE est effectué. Typiquement, avant ce saut, le potentiel de l'électrode se situe à son potentiel de circuit ouvert. À l'OCP, l'électrode est dans un état d'équilibre qui se manifeste par un courant global nul. Suite au saut de potentiel, cet équilibre est perturbé. Deux processus consécutifs ont lieu après le saut. Le premier est la charge de la double couche, sachant que la réponse du système (I_c) dépend de la grandeur du saut ΔE (Eq.(25)) ^[60].

$$I_c = 4 \cdot \kappa \cdot a \cdot \Delta E \cdot \exp\left(\frac{-4 \cdot t \cdot \kappa}{\pi \cdot a \cdot C_d}\right) \quad (25)$$

où κ est la conductivité de la solution, a est le rayon de l'électrode à disque et C_d est la capacité de double couche.

I_c est le courant capacitif. Ce courant décroît exponentiellement avec le temps t (Eq. (25)). De plus, le temps nécessaire pour charger la double couche diminue avec la taille d'électrode. Comme le courant capacitif est un courant parasite pour la détermination des constantes électrocinétiques rapides, l'avantage des microélectrodes à ce niveau est évident.

Le second phénomène qui se déroule parallèlement à la charge de la double couche est une réaction de transfert de charge au niveau de l'électrode, par exemple la réaction (20) ($n \cdot P + e^- \rightarrow A$). Si cette réaction est rapide, ce qui est le cas pour une surtension η suffisamment grande, le transport de matière de P vers l'électrode (ou l'éloignement de A) devient l'étape limitante. Par conséquent, une zone avec un gradient de concentration, appelée couche de diffusion, est formée. Typiquement, la formation de la couche de diffusion dure beaucoup plus longtemps que la charge de la double couche, mais reste beaucoup plus rapide pour une microélectrode. Pour de telles électrodes, un profil de concentration hémisphérique est atteint en conditions stationnaires.

La couche de diffusion croît au cours du temps, sachant que le gradient $(d[P]/dz)_{z=0}$ à l'interface décroît. Pour une réaction électrochimique quelconque (Eq. (20)), ce gradient est proportionnel à la densité de courant, selon la première loi de Fick (Eq. (26)) ^[59].

$$i = n \cdot F \cdot D_p \cdot \left[\frac{d[P]}{dz} \right]_{z=0} \quad (26)$$

où D_p est le coefficient de diffusion de P et $[P]$ est la concentration de P.

Pour une microélectrode disque plan, le gradient $(d[P]/dz)_{z=0}$ n'est pas constant mais est fonction de la distance r du centre de disque. Par conséquent la densité de courant n'est pas homogène sur la surface de l'électrode.

Le comportement transitoire peut être déterminé à partir de la deuxième loi de Fick ^[59]. En coordonnées cylindriques, cette loi s'exprime selon l'équation (27).

$$\frac{\partial[P]}{\partial t} = D_p \cdot \left[\frac{\partial^2[P]}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial[P]}{\partial r} + \frac{\partial^2[P]}{\partial z^2} \right] \quad (27)$$

où r est la position latérale (par rapport à l'orientation de la surface de l'électrode).

Pour une microélectrode disque plan, on peut dériver une solution analytique (Eq. (28)) ^[59].

$$I = 4 \cdot a \cdot n \cdot F \cdot D_p \cdot c_0 \cdot f(\tau) \quad (28)$$

sachant que $f(\tau)$ est une fonction du temps t et où τ est le temps normé ($\tau = 4D_i \cdot t \cdot a^{-2}$), c_0 est la concentration de P dans le bulk de la solution et a est le rayon du disque.

Une solution analytique pour $f(\tau)$ n'existe pas, mais elle peut être approchée avec l'équation (29) ^[48].

$$f(\tau) = 0,7854 + 0,8862 \cdot \tau^{-1/2} + 0,2146 \cdot \exp(-0,7823 \cdot \tau^{-1/2}) \quad (29)$$

Sur la Figure 31, le comportement transitoire de diffusion est présenté pour des électrodes de taille différentes.

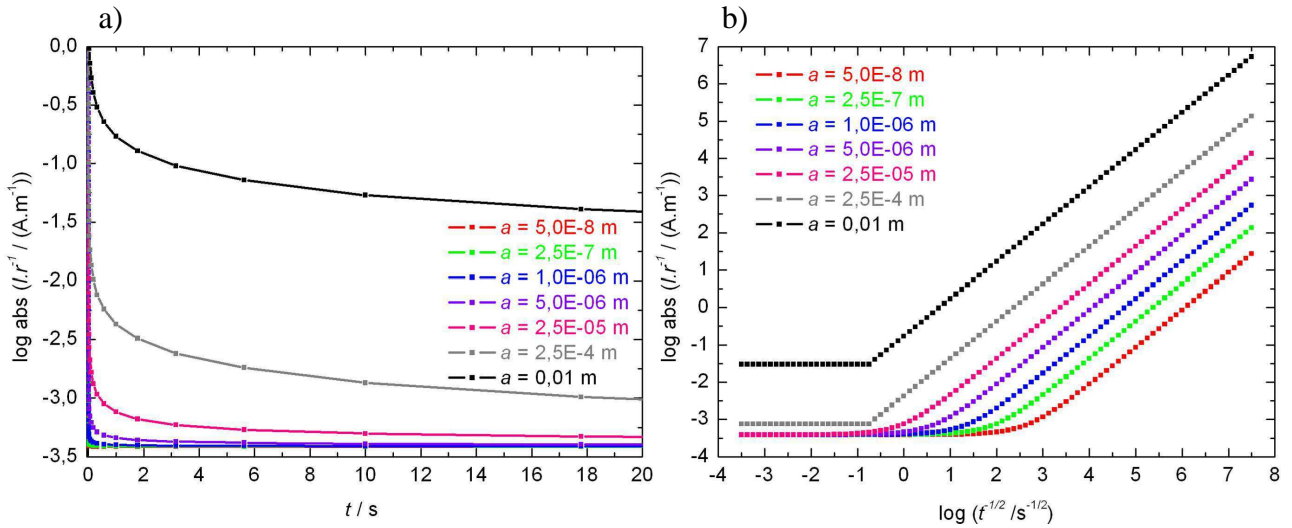


Figure 31 : Illustration de l'équation (28) : Comportement transitoire des électrodes de tailles différentes lié à la formation de gradients de concentration suite à un saut de potentiel. a) échelle sémi-logarithmique, b) échelle logarithmique – courant normalisé sur racine de t . avec $c_i = 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $D = 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $n = 1$. (Pour les électrodes $a = 2,5\cdot 10^{-4} \text{ m}$ et $a = 0,01 \text{ m}$ un comportement de Cottrell est supposé ainsi qu'une largeur de couche de diffusion maximale de $\delta = 1\cdot 10^{-4} \text{ m}$).

Le courant décroît exponentiellement avec le temps. La Figure 31 fait également ressortir les principales différences entre le comportement des microélectrodes ($a \leq 25 \mu\text{m}$) et les électrodes classiques. Sur microélectrodes, un courant stationnaire est atteint très rapidement (ordre de grandeur : quelques millisecondes ou moins) en comparaison avec les électrodes classiques (ordre de grandeur : de l'ordre de plusieurs secondes). Le courant stationnaire I_S d'une microélectrode, atteint pour un temps suffisamment long est proportionnel à son rayon et est décrit par l'équation (30) qui découle de l'équation (28) pour $t > 10 \text{ s}$.

$$I_S = 4 \cdot a \cdot n \cdot F \cdot D_P \cdot c_0 \quad (30)$$

Ce courant stationnaire est lié à la formation d'une couche de diffusion hémisphérique. Il est à noter que le profil de concentration de cette couche n'est pas fonction du coefficient de diffusion D_P à l'état stationnaire. En coordonnées cylindriques (r, z) , ce profil peut être décrit pour $z > 0$ par l'équation (31) ^[61].

$$c(z, r) = c_0 \cdot \left(1 - \frac{2}{\pi} \cdot \arcsin \left[\frac{2 \cdot a}{\sqrt{z^2 + (a+r)^2} + \sqrt{z^2 + (a-r)^2}} \right] \right) \quad (31)$$

où a est le rayon d'électrode, r et z , sont les distances latérale et normale dans le système de coordonnées cylindriques.

Le profil de concentration hémisphérique décrit par l'équation (31) est illustré pour une microélectrode de $1 \mu\text{m}$ de rayon sur la Figure 32.

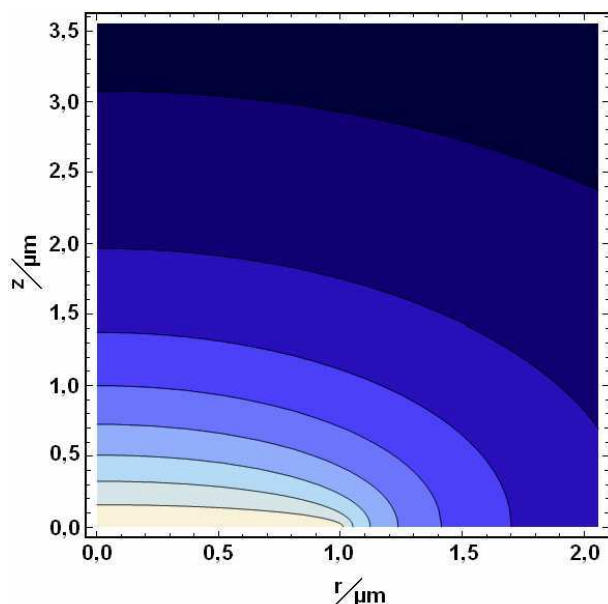


Figure 32 : Profil de concentration (c/c_0), devant une microélectrode (surface entre 0/0 et 1/0) de rayon $a = 1 \mu\text{m}$ selon Eq. (31), en coordonnées cylindriques (r, z) sachant que l'axe de symétrie est à $r = 0$. Vue sur le plan de rotation. Courbes isoconcentration de $0, I_{c_0}$ [61].

Les électrodes classiques diffèrent par la formation d'un profil de concentration linéaire (gradient constant sur la surface de l'électrode) en forme d'une couche plane. Cependant aux bords de l'électrode, le profil de concentration n'est pas linéaire, ce qui peut être négligé pour l'évaluation du courant global. À cause des différences de concentration, une convection naturelle est également engendrée, provoquant l'agitation de la solution et limitant l'épaisseur de la couche de diffusion. Par conséquent le gradient de concentration $(d[P]/dz)_{z=0}$ atteint également une valeur stationnaire (Figure 31b, $\delta = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ pour $a \geq 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$) et le courant tend vers une valeur stationnaire.

3.1.1.3. Comportement potentiodynamique – Méthode Voltampérométrie cyclique

Une voltampérométrie cyclique (CV pour Cyclic Voltammetry) est une mesure potentiodynamique, qui fait varier le potentiel linéairement avec le temps (Figure 33a). La réponse du système électrochimique (le courant I) dépend directement de l'étape du transfert de charge (par exemple : réaction réversible, irréversible ou quasiréversible) mais également des étapes liées (réactions chimiques, adsorption...).



Si le transfert de charge est un processus réversible, la loi de Nernst (Eq. (14)) s'applique. Dans ce cas, le courant d'une microélectrode n'est fonction que du potentiel et de la vitesse du transport de matière. Dans de telles conditions, l'équation (33) est valable pour décrire la réponse du système en courant à une perturbation périodique en potentiel [62].

$$I = f(E) = -\frac{I_{S,Red}}{1 + \frac{D_{Ox}}{D_{Red}} \cdot \exp\left(\frac{n \cdot F(E^\circ - E)}{R \cdot T}\right)} + \frac{I_{S,Ox}}{1 + \frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \cdot \exp\left(\frac{n \cdot F(E - E^\circ)}{R \cdot T}\right)} \quad (33)$$

Où le $I_{S,Red}$ et $I_{S,Ox}$ sont les courants stationnaires contrôlés par la diffusion (après Eq. (30)) D_{Ox} et D_{Red} sont les coefficients de diffusion de l'espèce Ox et Red , respectivement.

La perturbation potentiodynamique ainsi que la réponse du système à cette perturbation sont schématisées sur la Figure 33.

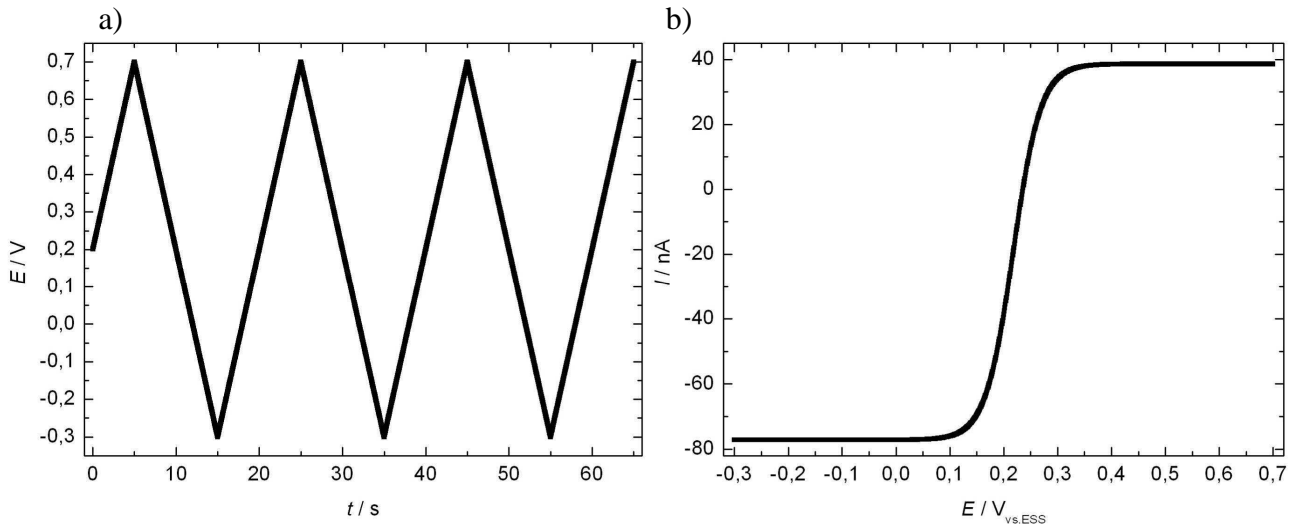


Figure 33 : a) Perturbation périodique du potentiel pour $v=0,1 \text{ Vs}^{-1}$. b) Schéma de la réponse du système pour une microélectrode dans le cas d'un transfert de charge réversible (selon Eq. (33) : conditions : $D_{Ox} = 2 \cdot D_{Red} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $[Ox] = [Red] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $E^\circ = 0,2 \text{ V}$, $n = 1$, $T = 298 \text{ K}$, $a = 10 \text{ } \mu\text{m}$.

Dans de telles conditions, le courant résultant sur une microélectrode est caractérisé par les propriétés suivantes :

- la courbe a une forme sigmoïdale,
- près du potentiel E° ($E=E^\circ \pm R \cdot T/(n \cdot F)$), le courant croît exponentiellement avec le potentiel (loi de Nernst (Eq. (14)),
- pour un potentiel éloigné de E° ($E \neq E^\circ \pm R \cdot T/(n \cdot F)$), le courant stationnaire obéit à l'équation (30). Pour de tels potentiels, le transport de matière est le facteur cinétiquement limitant.

Pour une électrode de taille classique, un autre comportement est atteint, mais la transition entre ces deux types d'électrode n'est pas brutale. La densité de courant, en fonction de taille de l'électrode et du potentiel, se calcule selon équation (34) ^[59].

$$i = i_p + i_r = n \cdot F \cdot [Red] \cdot \left(D_{Red} \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \nu \right)^{1/2} \cdot \pi^{1/2} \cdot \chi(E) + n \cdot F \cdot D_{Red} \cdot \pi \cdot a \cdot c_D \cdot \phi(E) \quad (34)$$

où i_p est le courant pour une diffusion plane et i_r est la correction radiale, ν est la vitesse de balayage, $\chi(E)$ et $\phi(E)$ sont des nombres fonction du potentiel selon Bard *et al.* ^[59].

Selon cette équation la densité de courant dépend de deux termes : un terme planaire et un terme radial. Le terme planaire n'est que fonction de la vitesse de balayage ν , tandis que le terme radial est proportionnel au rayon a et n'est pas fonction de ν . La grandeur du terme planaire diminue avec la taille d'électrode et croît avec la vitesse de balayage. La vitesse de balayage et le rayon de l'électrode sont donc deux paramètres clés. L'influence de ces deux paramètres sur la courbe de densité de courant en fonction du potentiel est présentée sur la Figure 34.

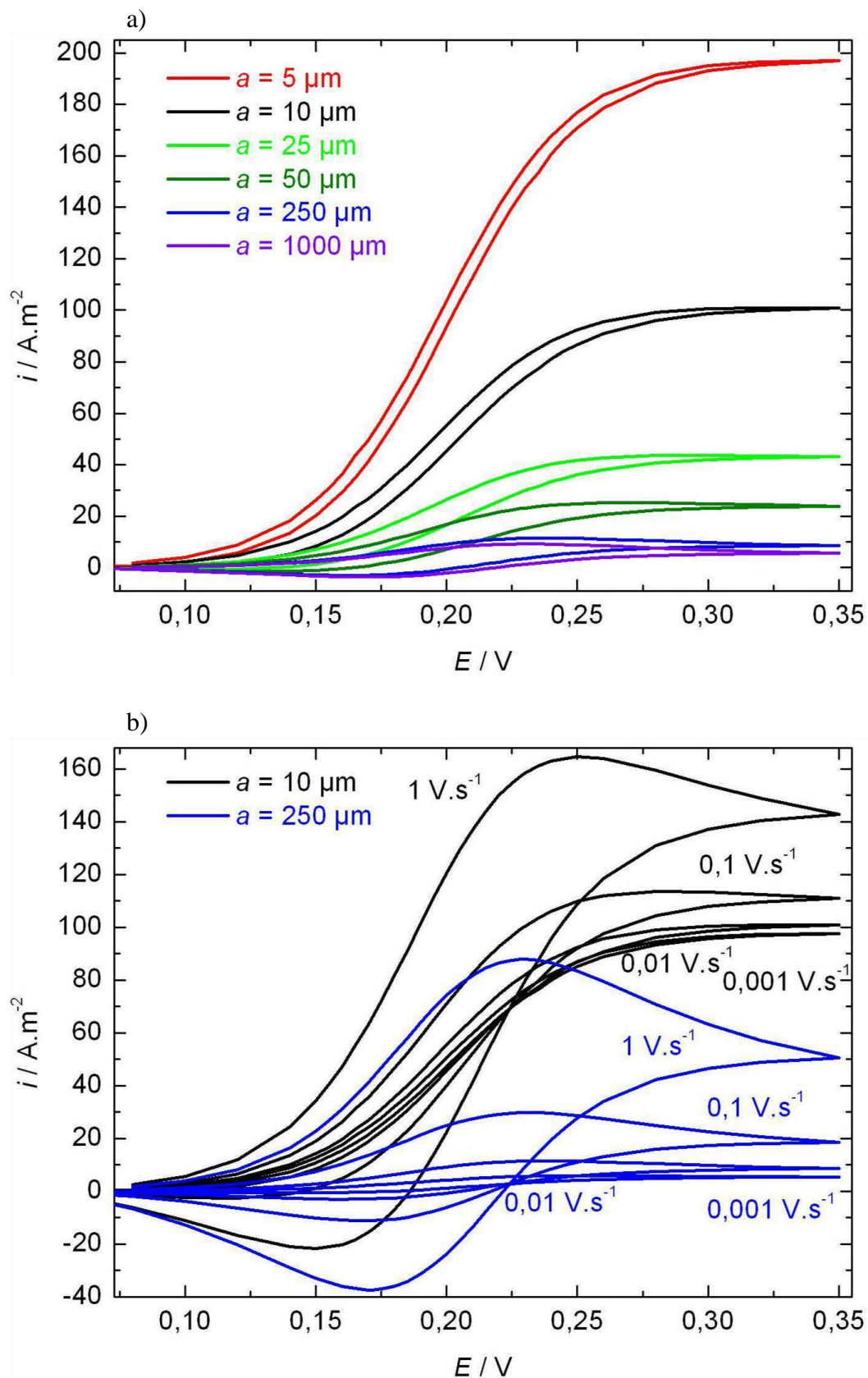


Figure 34 : a) Influence de la taille d'électrode, pour $\nu=0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ b) Influence de la vitesse de balayage pour une microélectrode ($a = 10 \mu\text{m}$) et une électrode classique ($a = 250 \mu\text{m}$) : les autres paramètres sont identiques à ceux de la Figure 33 mais avec $[Red] = 0$. Ni le courant capacitif ni la chute ohmique ne sont pris en compte.

L'influence de la taille d'électrode est représentée sur la Figure 34a. Mise à part la diminution de la densité de courant avec a , la forme de la courbe change. Un maximum est atteint suivi par une diminution pour les grandes électrodes. La forme de la courbe est sigmoïdale pour $a \leq 25 \mu\text{m}$. L'apparition du maximum est liée à la croissance de la couche de diffusion dans la solution et la diminution du gradient $(d[P]/dz)_{z=0}$ qui s'ensuit.

L'apparition du maximum de courant dépend également de la vitesse de balayage ν . En général, la densité de courant augmente avec la vitesse de balayage. Aux vitesses de balayage rapides ($\nu \geq 0,1 \text{ Vs}^{-1}$) un maximum apparaît également pour les microélectrodes les plus grandes. La forme de la courbe de l'électrode classique devient presque sigmoïdale pour les petites vitesses de balayage ($\nu = 0,001 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). Cela démontre clairement que la vitesse de balayage et le rayon influence mutuellement le même phénomène, qui est le transport de matière.

Ces relations sont encore plus compliquées dans les deux cas suivants :

- Le transfert de charge est irréversible ou quasi-réversible, c'est-à-dire une surtension pour le transfert de charge η apparaît
- Une ou plusieurs réactions chimiques interviennent parallèlement au transfert de charge, ce qui a pour conséquence un changement de concentration des espèces participant au transfert de charge dans la couche de réaction.

Dans le cas d'un transfert de charge quasi-réversible, l'équation de Butler-Volmer décrit la relation potentiel courant (Eq. (35)) pour un échange électronique simple (Eq. (32)).

$$I = n \cdot F \cdot k_{\text{hét}} \cdot \left[[\text{Red}]_{z=0} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) + [\text{Ox}]_{z=0} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \quad (35)$$

où $k_{\text{hét}}$ est la constante hétérogène, α est le coefficient de transfert, $[\text{Red}]_{z=0}$ et $[\text{Ox}]_{z=0}$ sont des concentrations de Red et Ox à l'interface d'électrode et η est la surtension $E-E^\circ$.

Dans le deuxième cas, une réaction chimique couplée au processus de transfert de charge a une influence sur les concentrations à l'interface de l'électrode. On peut différencier généralement un processus avec une réaction chimique associée qui précède (mécanisme CE) d'un processus avec une réaction chimique associée qui suit (mécanisme EC), ainsi que le cas d'une réaction chimique réversible ou irréversible. Pour cela il faut utiliser la loi de Butler-Volmer pour la réaction électrochimique et la loi classique de la cinétique pour rendre compte des processus chimiques.

3.1.2. La microscopie électrochimique à balayage – SECM

Cette technique est la technique largement utilisée dans ce travail de thèse, car elle permet localement la détermination des processus. Les dépôts de platinoïdes se caractérisent par des agglomérats d'une taille submicrométrique, réparti à peu près de manière homogène sur la surface de l'acier (cf. Figure 11). La SECM permet de déterminer des concentrations en fonction de la répartition des particules du dépôt, ce qui facilite l'identification du mécanisme et éclaire sur le rôle du dépôt. En outre, grâce à cette technique, les constantes cinétiques des réactions impliquées sont accessibles.

3.1.2.1. Principe de la SECM

La SECM est une technique qui permet l'obtention d'une image tridimensionnelle décrivant la réactivité chimique, électrochimique ou la topographie d'une surface ^[48, 63]. Par conséquent, la SECM fait partie des techniques de microscopie à sonde locale ou microscopie en champ proche, appelées SPM (pour Scanning Probe Microscopy). Dans ce groupe, se trouvent également la microscopie à effet tunnel et la microscopie à force atomique ^[48, 63]. L'avantage de la SECM par rapport aux autres techniques est la possibilité d'obtenir des informations chimiques, par exemple des propriétés catalytiques de la surface à analyser. La résolution de la technique est gouvernée par la taille d'électrode qui est utilisée pour imager la surface. Ces électrodes sont classifiées selon leur taille en microélectrodes ou ultra-microélectrodes (UME) pour $a < 25 \mu\text{m}$ et en nanoélectrodes (NE) pour $a < 1 \mu\text{m}$. Comme la surface active d'une telle électrode est d'ordinaire un disque plan, la résolution spatiale est inversement proportionnelle au rayon d'électrode a .

Les mesures de SECM sont réalisées dans une cellule électrochimique qui comporte également une contre-électrode (par exemple une grille de Pt) et une électrode de référence (Figure 35). En appliquant un potentiel entre la microélectrode et l'électrode de référence, une réaction électrochimique a lieu. On suppose maintenant que l'on a une réaction cathodique (Eq. (32)). Si on applique une surtension η suffisamment importante, la réaction est limitée par le transport de matière (espèce Ox^{n+}) vers la microélectrode. Après un certain temps, un courant stationnaire I_s est atteint et celui-ci peut être décrit par l'équation (30) ^[48, 63].

Les microélectrodes sont habituellement appelées sondes en SECM, car elles permettent d'obtenir des informations sur la réactivité d'une deuxième électrode appelée substrat. Ce dernier est la surface d'intérêt, c'est-à-dire celle dont le comportement électrochimique est analysée. Le principe essentiel de la SECM est qu'un substrat à proximité de la sonde a une influence sur le profil de diffusion hémisphérique de la sonde et donc sur son courant. Pour les mesures, la géométrie de la sonde doit être bien connue. Plusieurs paramètres de la sonde influencent ce profil de concentration,

par exemple le rayon a , le rapport du rayon de l'isolant extérieur avec le rayon de la sonde RG , la rugosité du disque...

En fonction de la nature du substrat, on peut distinguer trois différents modes opératoires. Le montage général d'un SECM, ainsi que les trois modes opératoires sont schématisés sur la Figure 35.

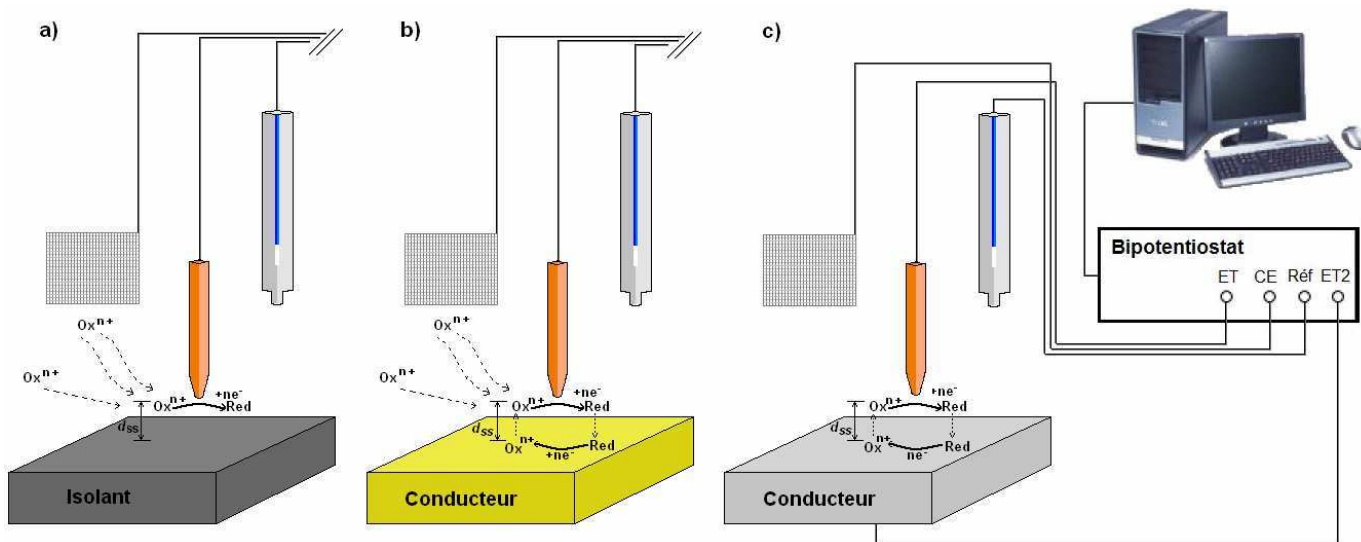


Figure 35: Principe de la SECM dans le cas a) d'un substrat isolant b) d'un substrat conducteur et c) du mode generateur – collecteur [48, 63] pour un processus électrochimique selon la réaction (32), d_{ss} est la distance entre le substrat et la sonde.

Les trois modes en SECM sont caractérisés par l'activité du substrat dans le milieu électrochimique. Si le substrat est isolant le courant de la sonde diminue à proximité du substrat. Ce cas est appelé negative feedback. Par contre, un positive feedback est observé si le substrat est un conducteur. Si une espèce est générée à l'une des électrodes et détectée à l'autre, il s'agit alors d'un mode générateur – collecteur similaire à ce que l'on peut obtenir avec un système disque-anneau.

3.1.2.2. Les différents modes de fonctionnement de la SECM

Mode negative feedback

Cet effet apparaît si le substrat est un isolant ou si la réaction (32) est totalement irréversible sur un substrat conducteur. Le courant de la sonde I_s (le courant stationnaire) se décrit par l'équation (30) si la sonde est loin du substrat. Quand la sonde s'approche suffisamment du substrat, la couche de diffusion de l'espèce électroactive (Ox^{n+}) au niveau de la sonde est perturbée. 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 36a). Le blocage s'accroît quand la sonde s'approche de plus en plus du substrat. Le courant de la sonde atteint (théoriquement) une valeur nulle quand la sonde touche la surface du substrat (Figure 36a).

Une solution analytique pour une telle courbe d'approche n'existe pas. Une approximation a été donnée par Bard *et al.* (Eq. (36))^[48].

$$I_{iso} = \frac{I}{I_s} = \frac{1}{0,4572 + 1,4604238 \cdot L^1 + 0,4313 \cdot \exp(-2,350667 \cdot L^1)} - 0,1454 \cdot \frac{L}{5,5769 + L} \quad (36)$$

où $L = d_{SS} \cdot a^{-1}$, a = rayon de la sonde, d_{SS} = distance entre substrat et sonde, valable pour $RG=10$ (rapport du rayon a du disque et le rayon de l'isolant extérieur a_i) et une cinétique de type « Nernstien » (transfert de charge infiniment rapide) au niveau de la sonde (Eq. (14)).

Cette équation est illustré sur la Figure 36a.

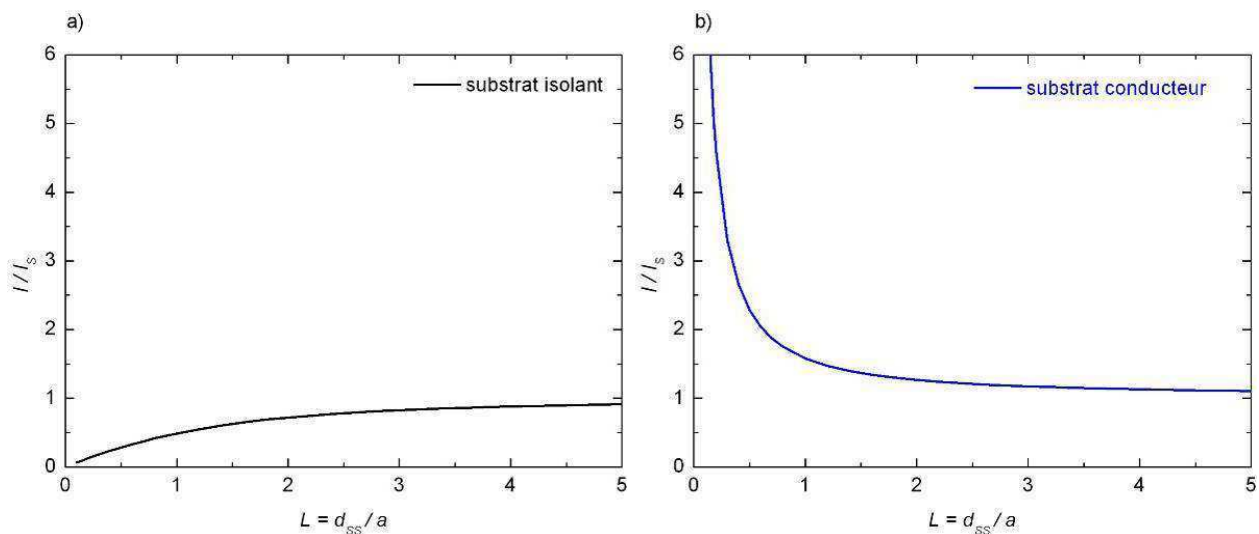


Figure 36: Evolution du courant de la sonde en fonction de la distance à la surface (*i.e.* courbe d'approche) dans le cas a) d'un substrat isolant et b) d'un substrat conducteur^[48, 63].

Le mode positive feedback

Cet effet n'apparaît que si le substrat est un conducteur et que la réaction (32) est réversible ou quasi-réversible au niveau du substrat. Pour la suite, on suppose que la taille du substrat est plus grande que celle de la sonde et qu'il se situe au potentiel de circuit ouvert (OCP). Pour un tel substrat, le même phénomène se produit que dans le cas d'un substrat isolant, c'est-à-dire que le substrat bloque la diffusion de Ox^+ vers la sonde lorsque la distance sonde-substrat diminue. Cependant, un deuxième effet plus important apparaît également et se superpose à l'effet de blocage. En supposant que les coefficients de diffusion soient égaux (simplification $D_{Ox} = D_{Red}$), cet effet s'initie au moment où le substrat entre dans la zone d'appauvrissement en Ox^{n+} au niveau de la sonde. Supposons aussi que Red n'est initialement pas présente dans la solution. Dans ce cas, la concentration de Red est égale à la différence de concentration de Ox^{n+} initiale $[Ox^{n+}]_i$ et la concentration de Ox^{n+} devant la sonde. Comme l'espèce Red n'est initialement pas présente dans la solution, le potentiel du substrat est globalement plus anodique que son potentiel standard E° . Par

conséquent le substrat réoxyde les molécules de Red, arrivant à l'interface et le substrat génère Ox^{n+} qui peut diffuser vers la tête de la sonde en initiant un flux de Ox^{n+} plus élevé [48]. Cet effet est plus marqué aux distances substrat-sonde d_{SS} faible. Le courant de la sonde est donc supérieur à I_S (Figure 36b) quand la sonde est assez près de la surface du substrat conducteur.

Quand la distance entre le substrat et la sonde est très faible, le courant peut atteindre des valeurs très élevées car le transport de matière entre le substrat et la sonde devient très rapide. Quand la distance entre les deux électrodes atteint zéro, le courant de la sonde peut théoriquement s'élever infiniment. Cependant dans ce cas, d'autres effets apparaissent qui limitent le courant (cinétique des réactions) ou le comportement tunnel qui peut se produire aux très faibles distances ($d_{SS} < 2 \text{ nm}$) [48]. Comme pour le feedback négatif, aucune solution analytique n'existe. Une approximation a été donnée par Bard *et al.* :

$$I_{cond} = \frac{I}{I_S} = 0,68 + 0,78377 \cdot L^{-1} + 0,3315 \cdot \exp(-1,0672 \cdot L^{-1}) \quad (37)$$

où $L = d_{SS} \cdot a^{-1}$, a = rayon de la sonde, d_{SS} = distance entre substrat et sonde, valable pour $RG=10$ et une cinétique de type « Nernstien » sur la sonde et sur le substrat (selon Eq. (14)).

Mode « génération – collecteur »

Pour ce mode de fonctionnement de la SECM, deux cas importants sont à distinguer :

- quand le substrat collecte des espèces générées par la sonde (on nomme ce mode « sonde génératrice – substrat collecteur » (TG-SC, pour tip generation – substrat collection).
- quand la sonde collecte des espèces générées par le substrat (on nomme ce mode « substrat générateur – sonde collectrice » (SG-TC, pour substrat generation – tip collection).

Ces modes sont basés sur le fait qu'une espèce peut être générée au niveau d'une électrode et collectée au niveau de l'autre électrode. La génération de l'espèce peut être réalisée par l'application d'un potentiel au générateur. Ainsi des processus électrocinétiquement lents peuvent être analysés en SECM. Cependant le désavantage de cette technique est que le courant dépend moins de la distance d_{SS} que pour les modes « feedback ». D'une part la détermination du point zéro (position correspondant à $d_{SS} = 0$) est moins précise, et d'autre part des informations topographiques du substrat sont plus difficilement accessibles.

3.1.2.3. Paramètres d'analyse

Le courant de la sonde est le signal mesuré pendant une expérience SECM. De nombreux paramètres jouent un rôle et peuvent influencer ce signal. Mise à part les propriétés de l'électrolyte (viscosité, conductivité électrique, coefficients de diffusion...) et de la sonde (taille, planéité, $RG...$) ceux du substrat (cinétique, relief) sont d'une importance primordiale.

Influence de la constante hétérogène $k_{hét}$

Un paramètre important est la constante hétérogène de l'étape de transfert de charge $k_{hét}$. Les cas des purs feedbacks positif et négatif ne sont que des cas limites qui dépendent également de la vitesse de cette étape (réaction (32)).

Comme pour ces deux cas, une solution analytique, décrivant l'influence de $k_{hét}$ n'existe pas. Une approximation pour une réaction quasi-réversible sur le substrat, valable entre $0,1 \leq L \leq 1,5$, a été explicitée par Bard *et al.* [48] :

$$I_{Sonde} = \frac{I}{I_S} = I_{ins} + \left(1 - \frac{I_{Iso}}{I_{cond}} \right) \cdot \left(\frac{0,78377}{L + \frac{D_{Ox}}{k_{hét} \cdot a}} + \frac{0,68 + 0,3315 \cdot \exp(-1,0672 \cdot L^{-1})}{1 + \left(7,3 + \frac{11 \cdot D_{Ox} \cdot L^{-1}}{k_{hét} \cdot a} \right) \cdot (110 - 40L)^{-1}} \right) \quad (38)$$

où I_{iso} et I_{cond} se calculent selon équation (36) et (37)

La Figure 37a illustre l'influence de la constante hétérogène sur la réponse de la sonde pour une réaction quasi-réversible sur le substrat (modéliser à partir de l'équation (38)) [48]. Un effet semblable au feedback négatif peut être observé pour un substrat conducteur dans le cas où le transfert de charge est lent sur le substrat ($k_{hét} \leq 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur Figure 37a), car la quantité de Ox^{n+} régénérée au niveau du substrat est alors très faible. Quand la cinétique de la réaction (57) est plus rapide ($10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} < k_{hét} \leq 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans les conditions de la Figure 37a), on observe une quasi indépendance du courant avec la distance (équilibre blocage / régénération). Pour des valeurs de $k_{hét}$ encore plus élevées, un feedback positif apparaît, et la dépendance courant - distance s'accroît d'autant plus que $k_{hét}$ augmente. Pour une cinétique très rapide ($k_{hét} > 10^{-1} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) un feedback positif « idéal » est atteint.

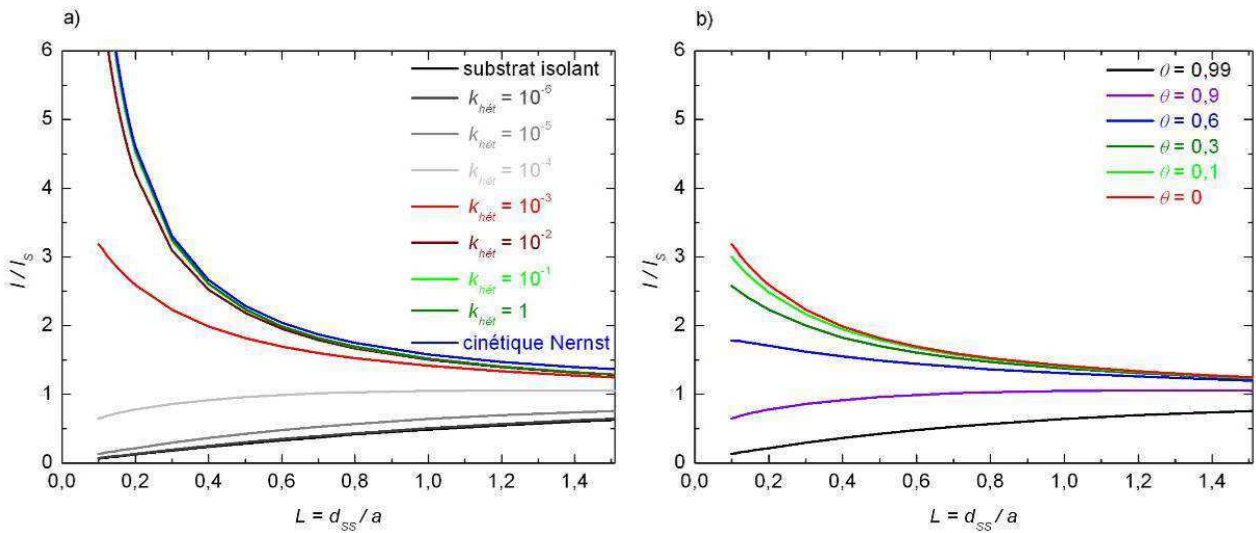


Figure 37: a) Influence de la cinétique de la réaction au niveau du substrat (selon Eq. 57) sur les courbes d'approches. a) Influence de la constante hétérogène $k_{hét}$ (unité : $m \cdot s$) b) influence de la couverture du substrat avec un dépôt inert pour $k_{hét} = 10^{-3} m \cdot s^{-1}$ [48]. Paramètres : $D_{Ox} = 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$, $a = 5 \mu m$

Influence du recouvrement de la surface du substrat

Le taux de recouvrement θ d'un substrat par un dépôt quelconque a également un effet sur la courbe d'approche. Dans le cas d'un dépôt bloquant, la régénération de l'espèce électroactive est empêchée et on peut définir une constante hétérogène apparente k_{app} qui se calcule selon équation (39) [48].

$$k_{app} = (1 - \theta) \cdot k_{hét} \quad (39)$$

Où θ est la fraction couverte du substrat

L'influence de θ sur les courbes d'approche est illustrée sur la Figure 37b (selon équation 63 avec k_{app}). En cas d'un taux de recouvrement élevé, la courbe se rapproche de celle observée pour un feedback négatif.

Influence d'une réaction chimique

Suite à l'étape de transfert de charge, une réaction chimique peut avoir lieu près du substrat. Le déroulement d'une telle réaction a également une grande influence sur la courbe d'approche. Pour la suite on supposera que la réaction (32) ($Red \rightleftharpoons Ox^{n+} + ne^-$) est suivie par une réaction chimique qui génère une espèce électrochimiquement inactive R (Eq. (40)).



Par conséquent, seule une partie des espèces régénérées au substrat peut être « collectée » au niveau de la sonde et le courant de la sonde résultant du feedback positif diminue. La quantité d'espèces arrivant au niveau de la sonde dépend principalement de la distance d_{SS} et de la constante de vitesse de la réaction chimique k_C . De ce fait le flux de Red vers le substrat diminue également et un autre

rapport entre le flux venant du substrat I_{sub} et de la sonde I'_{sonde} s'établie, appelé « efficacité de collection » η_{coll} . Ce rapport est fonction de la vitesse de la réaction chimique. En observant le courant de la sonde sous influence d'une réaction chimique I'_{sonde} ce rapport peut être calculé à partir de l'équation (41).

$$\eta_{coll} = \frac{1 - \frac{I_{iso}}{I'_{Sonde}}}{1 - \frac{I_{iso}}{I_{Sonde}}} \quad (41)$$

où I_{iso} et I_{sonde} se calculent respectivement selon les équations (36) et (37).

Il est donc nécessaire de connaître le courant de la sonde en absence de la réaction chimique I_{sonde} . Cette information est accessible aux très faibles distances L , car η_{coll} est une fonction de la distance L .

Pour une réaction unimoléculaire comme la réaction (40), k_C peut être calculé avec η_{coll} selon l'équation (42) [48].

$$k_c = \frac{D}{a^2 \cdot L^2} \cdot \left(5,608 + 9,347 \cdot \exp(-7,527 \cdot \eta_{coll}) - 7,616 \cdot \exp\left(-\frac{0,307}{\eta_{coll}}\right) \right) \quad (42)$$

La relation entre η_{coll} et k_C est illustrée sur la Figure 38.

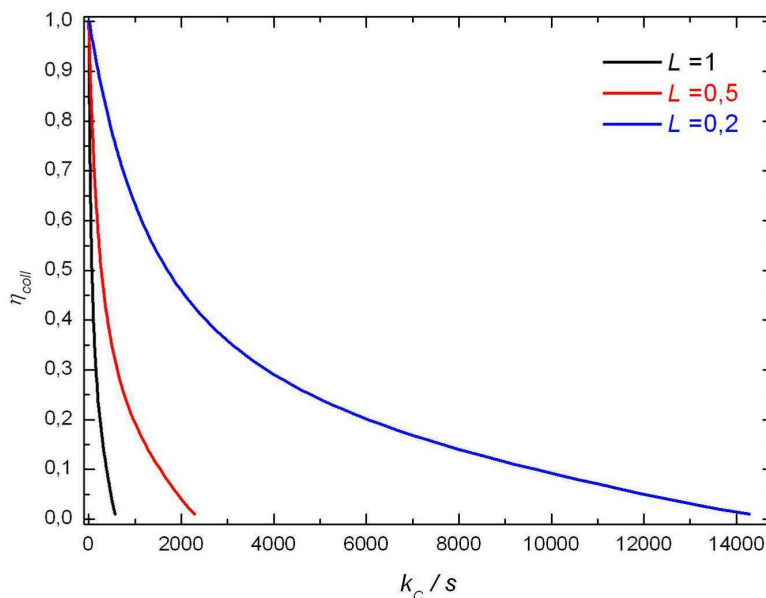


Figure 38 : η_{coll} en fonction de la constante de vitesse d'une réaction chimique k_C (suite au transfert de charge) [48].

η_{coll} diminue exponentiellement avec la constante k_C . Aux petites distances L , des constantes k_C aussi grandes que 10^4 s^{-1} peuvent être mesurées expérimentalement [48]. Pour une réaction chimique bimoléculaire la pente de la courbe est plus importante [48]. Les vitesses d'autres étapes d'un

mécanisme électrochimique peuvent être également analysées, par exemple l'adsorption de l'espèce électroactive ou la désorption du produit ^[49].

La SECM facilite l'analyse qualitative (identification d'espèces) et quantitative (détermination des constantes cinétiques) d'un mécanisme électrochimique. En outre elle permet une résolution micrométrique (ou nanométrique), facilitant la détermination des zones de différentes activités d'un substrat. Par conséquent, cette méthode répond parfaitement à nos besoins qui nécessitent la détermination du mécanisme de réduction de nitrate sous influence d'un dépôt de platinoïdes en forme de particules nanométriquement réparties sur l'acier de manière aléatoire.

Dans la partie suivante une synthèse de la littérature sur le mécanisme de réduction des ions nitrate sur platine est présentée.

3.1.3. Mécanisme de réduction des ions nitrate en milieu acide nitrique concentré

En milieu acide nitrique concentré et aux faibles surtensions ($0,0 \text{ V}_{\text{vs.ESS}} < E < 0,4 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$), la réaction globale de réduction des ions nitrate peut être décrite par la réaction (9) ^[64]. De par la présence d'une dizaine d'autres espèces azotées dans le milieu, des mécanismes de réduction très complexes peuvent coexister.

Le processus de réduction des ions nitrate est fonction des plusieurs paramètres :

- conditions physiques (température, hydrodynamique, pressions partielles des gaz...),
- conditions chimiques (concentration en HNO_3 , pH, désaération, vieillissement de la solution...),
- conditions électrochimiques (potentiel de l'électrode, nature et rugosité de l'électrode...).

Ces paramètres conditionnent de manière significative le mécanisme de réduction des ions nitrate. Aux faibles concentrations en HNO_3 par exemple ($< 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), elle n'a lieu que *via* la réduction directe des ions nitrate. Les surtensions nécessaires par rapport au potentiel standard est de $-0,5 \text{ V}$ ($E < -0,2 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$), correspondant à des potentiels très cathodiques ^[64, 65]. Aux concentrations en HNO_3 plus importantes ($> 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) des mécanismes indirects et autocatalytiques sont observés pour des surtensions plus faibles ($-0,05 \text{ V}_{\text{vs.ESS}} < E < 0,3 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$).

Dans la suite, seuls les mécanismes pertinents relatifs à cette étude seront discutés en détail, c'est-à-dire les mécanismes pouvant se dérouler dans les conditions de concentration en HNO_3 élevée, correspondant au traitement des combustibles usés. Dans une première partie, les mécanismes de la réduction sur platine seront discutés, car ils sont assez bien établis et serviront de référence à ce travail ; les mécanismes de réduction sur les autres platinoïdes seront abordés ensuite.

3.1.3.1. Réduction des ions nitrate sur platine en milieu acide

La Figure 39 représente schématiquement les mécanismes de réduction des ions nitrate en milieu HNO_3 concentré en fonction du potentiel.

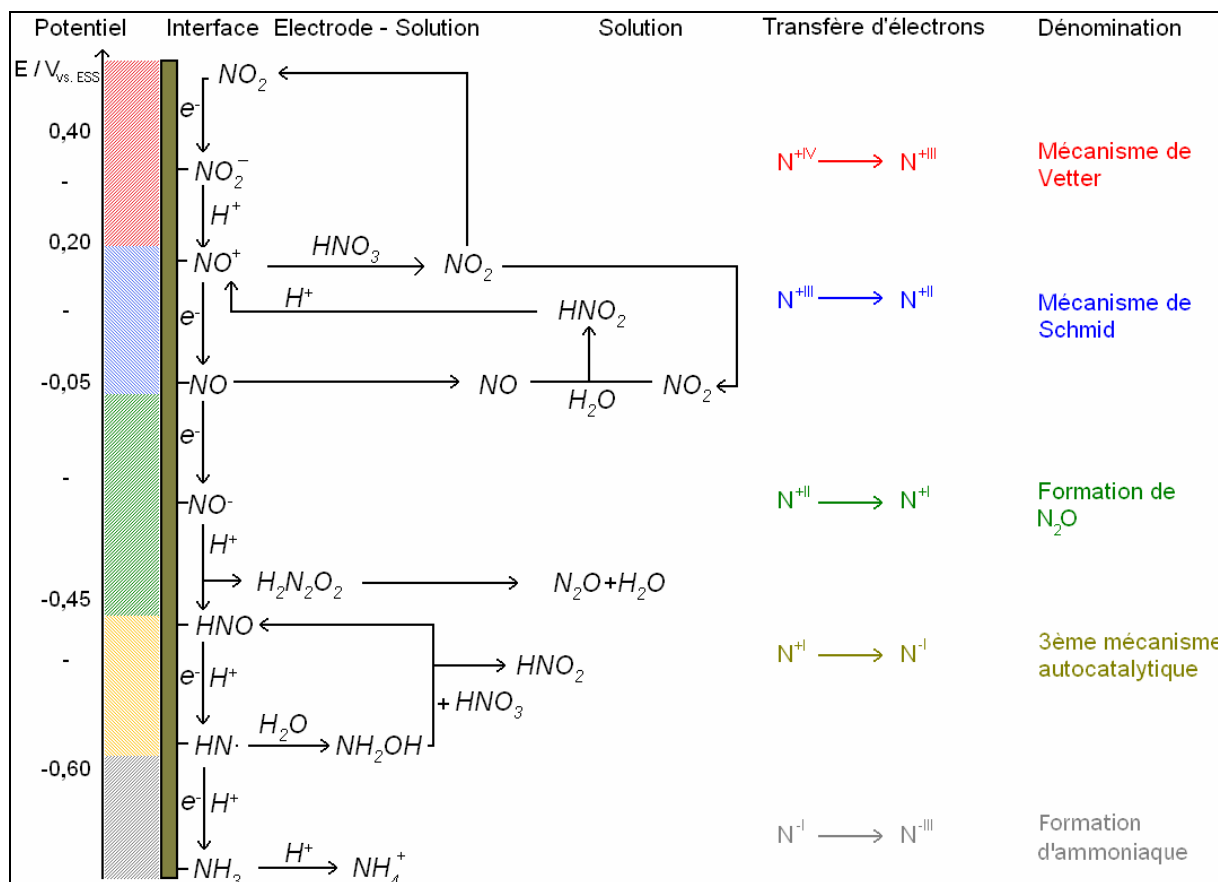
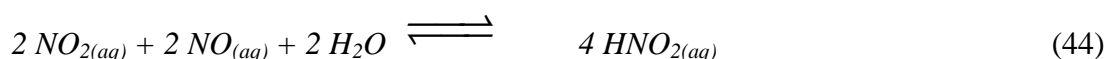


Figure 39 : Représentation schématique des mécanismes de réduction des ions nitrates en milieu HNO_3 concentré en fonction du potentiel (synthèse de la littérature [47, 66-75]). Le potentiel standard du couple $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$: $E^\circ = 0,30 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ [64].

Aux faibles surtensions ($0 \text{ V}_{\text{vs.ESS}} < E < 0,4 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$), la réduction des ions nitrate sur platine en milieu acide nitrique a lieu *via* un mécanisme autocatalytique. Ce processus est initié à cause de la réduction chimique de l'acide nitreux (HNO_2) en présence de HNO_3 et NO . Le mécanisme de cette réduction fut mis en évidence en 1928 par H. Schmid et E. Abel [69-73].



La réaction (43) a été déterminée comme étant l'étape limitante [69-73] alors que réaction (44) régénère en excès l'acide nitreux (HNO_2). D'après le principe de Le Chatelier, l'équilibre de la réaction (43) est déplacé vers la droite et l'augmentation de la concentration en acide nitreux favorise également la réaction dans le sens réactifs donnent produits. La réaction globale est une

médiamutation entre l'acide nitrique et du monoxyde d'azote.



La loi cinétique de cette réaction autocatalytique peut être obtenue à partir de l'équation (19).

$$\frac{d[HNO_2]}{dt} = v = k_1 \cdot [HNO_2] \quad (46)$$

avec $k_1 = k_{43} \cdot [HNO_3]$ en supposant que $[HNO_3]$ soit constante. L'intégration de cette équation donne l'équation (47).

$$[HNO_2] = [HNO_2]_0 \cdot \exp(k_1 \cdot t) \quad (47)$$

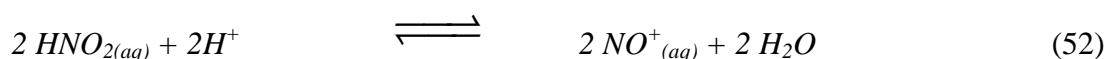
Liée à cette médiamutation autocatalytique, la réduction des ions nitrate (réaction (9)) se déroule sur le platine *via* un mécanisme autocatalytique. Une cinétique rapide n'est atteinte que pour des concentrations en acide nitrique significatives ($[HNO_3] > 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) [64, 65].

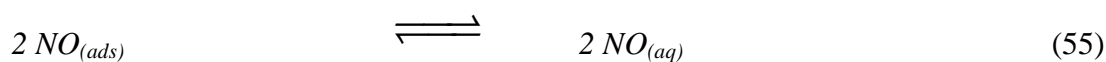
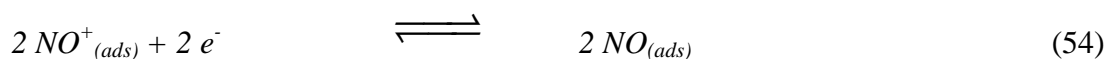
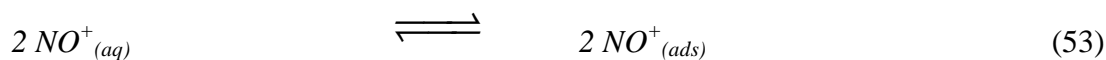
Dans de telles conditions deux mécanismes plus détaillés ont été proposés : le mécanisme dit de Vetter, et le mécanisme dit de Schmid. Le mécanisme de Vetter est un mécanisme hétérogène, c'est-à-dire qu'il a lieu au niveau de l'interface électrode-solution, pour lequel le dioxyde d'azote est l'espèce électroactive [74, 76] :



Dans les conditions d'expérimentations de Vetter, le courant cathodique n'est pas fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui indique l'hétérogénéité du mécanisme [74, 76]. La réaction (48) est l'étape limitante.

Un autre mécanisme a été proposé par Schmid *et al.* [67, 68]. En opposition à celui de Vetter, ce mécanisme est un mécanisme homogène, c'est-à-dire qu'au moins une réaction a lieu en solution, et l'espèce électroactive est une espèce N(+III) (NO^+ ou HNO_2) [67, 68]:





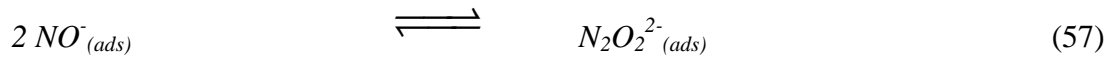
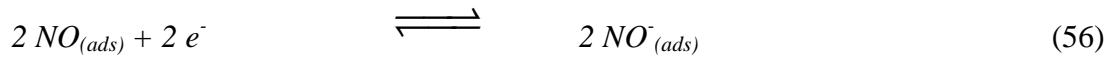
Selon Schmid *et al.*, l'étape limitante du processus de réduction est la réaction (45) ^[67, 68]. En opposition aux résultats de Vetter, il a constaté que le courant dépend notablement des conditions hydrodynamiques de la solution d'acide nitrique. L'agitation a un effet pénalisant sur le courant, ce qui corrobore un mécanisme homogène.

Une étude supplémentaire de Schmid *et al.* a indiqué que la réduction des ions nitrate dépend du pH. Une réaction chimique précède l'étape du transfert de charge dont l'influence disparaît aux pH très faibles (pH < -0,5) ^[68]. On peut donc supposer que cette réaction précédente soit une protonation. Il est logique de proposer NO⁺ comme espèce électroactive. Néanmoins, les données thermodynamiques pour l'équilibre entre NO⁺ et HNO₂ ne sont pas disponibles pour le milieu acide nitrique concentré et sont contradictoire pour d'autres milieux acides ^[77-79]. Afin de simplifier la discussion aux chapitres suivants, on suppose que NO⁺ est l'espèce électroactive lors du mécanisme de Schmid, sachant que HNO₂ pourrait jouer ce rôle également.

À l'époque, les deux auteurs ont largement discuté sur le « vrai » mécanisme ayant lieu sur platine dans une solution d'acide nitrique concentrée ^[67, 74]. Ce n'est seulement qu'une dizaine d'années plus tard que Ratzygraev *et al.* ont montré que les deux mécanismes avaient lieu sur platine mais dépendaient de la surtension appliquée (cf. Figure 39) ^[47, 66]. Aux surtensions les plus faibles, le mécanisme de Vetter a lieu, où l'intensité du courant cathodique n'est pas fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Aux potentiels plus cathodiques, les variations du courant avec les conditions hydrodynamiques supportent les hypothèses du mécanisme de Schmid ^[66]. Selon ce groupe le mécanisme de Vetter a donc lieu entre 0,20 V_{vs.ESS} et 0,40 V_{vs.ESS}, tandis que le mécanisme de Schmid a lieu entre -0,05 V_{vs.ESS} et 0,20 V_{vs.ESS} (Figure 39).

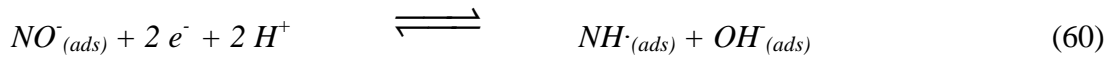
Ratzygraev *et al.* ont montré qu'à des surtensions cathodiques plus élevées (E < -0,05 V_{vs.ESS}) d'autres mécanismes ont lieu, accompagnés par la formation d'autres espèces azotées ^[66].

Pour un domaine de potentiel compris entre -0,45 V_{vs.ESS} et -0,05 V_{vs.ESS}, le mécanisme suivant a été proposé ^[47, 66, 75]:

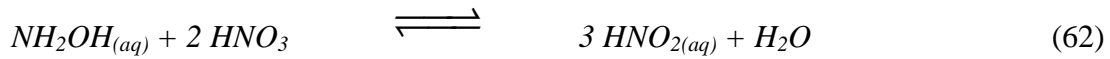
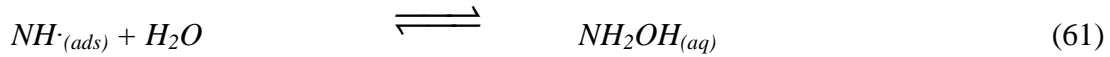


Au cours d'un balayage de potentiel cathodique, ce mécanisme cause une brusque chute du courant parce que le NO nécessaire pour le mécanisme autocatalytique est consommé ^[66]. En outre, le $N_2O_{(ads)}$ bloque la surface de l'électrode ^[66].

Aux potentiels encore plus cathodiques, entre -0,60 $V_{vs.ESS}$ et -0,45 $V_{vs.ESS}$, un second mécanisme autocatalytique se met en place ^[66] et la suite de réactions proposée par Ratzygraev *et. al* est : ^[66, 75]



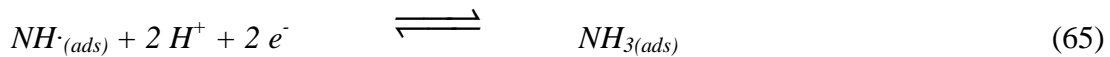
puis deux chemins réactionnels qui se déroulent en parallèle, soit :



soit :



Aux potentiels inférieurs à -0,6 $V_{vs.ESS}$, la formation d'ammoniaque a lieu. Le mécanisme proposé par Razygraev est : ^[66]



Dans la gamme de potentiel considérée, la réduction des protons n'est pas en concurrence avec la réduction des ions nitrate. Cependant aux potentiels plus petits que -0,6 $V_{vs.ESS}$, la réduction des protons commence et peut être plus importante que celle des ions nitrate à partir de -0,75 $V_{vs.ESS}$ ^[66].

3.1.3.2. Réduction des ions nitrate sur les autres platinoïdes

Il n'existe que très peu d'études relatives aux mécanismes de réduction des nitrates sur des platinoïdes autres que le platine. Dima *et al.* ont étudié l'activité des platinoïdes vis-à-vis de la réduction de nitrate en milieu H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) [65]. Dans de telles conditions, la réduction des ions nitrate a lieu *via* un mécanisme direct sur tous les matériaux testés (Pt, Pd, Ru et Rh). Cependant la réactivité (comparaison des courants de réduction) des platinoïdes varie selon le classement suivant : Pd, Pt < Ru < Rh. D'après ces auteurs, les activités faibles du Pt et du Pd pourraient être liées à la co-adsorption de l'hydrogène qui est importante sur ces deux matériaux [65]. Petrii *et al.* ont suggéré une autre explication qui prendrait en compte la liaison N-pt (azote-platinoïdes) des adsorbats de NO_x [80]. L'analyse vibrationnelle de l'espèce NO a montré que la liaison N-pt est plus forte pour le Rh que celle formée avec le Pd, ce qui se traduit par un affaiblissement de la liaison N-O [80, 81]. Comme pour la réduction de nitrate, la coupure des liaisons N-O est nécessaire, et ceci est en bon accord avec l'activité exacerbée observée pour le Rh [65].

Une autre étude sur les mécanismes de réduction d'adsorbats de NO dans H_2SO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a été menée par de Vooy *et al.* sur plusieurs métaux de transition (Pd, Ru, Rh, Ir, Pt) [82]. Le rendement pour les différents produits de réduction (N_2 , NH_3 ...) sont très différents [82]. Cependant ces auteurs supposent que le mécanisme de réduction est similaire pour tous les métaux de transition à celui observé sur Pt. Toutes ces études se concentrent sur la réduction directe des ions nitrate en milieu H_2SO_4 . Il est donc difficile de tirer des conclusions pertinentes pour le milieu acide nitrique concentré. De plus, la complexité des dépôts de platinoïdes dans le milieu des combustibles (oxydes, liaisons intermétalliques...) rend le problème encore plus compliqué.

3.2. Méthodologie

3.2.1. Elaboration et caractérisation des électrodes

3.2.1.1. Fabrication de microélectrodes

La première étape pour l'utilisation de la SECM est la préparation des micro- et nanoélectrodes. Ces électrodes sont des sondes nécessaires pour l'observation de l'environnement chimique des particules de platinoïde d'une taille d'une centaine de nanomètres déposées sur le substrat.

Des microélectrodes ont été fabriquées en fondant un fil de platine de rayon désiré (entre 5 et 50 μm) dans une fine canule de verre (pipette en verre) afin de le fixer et de l'isoler latéralement. Ensuite l'extrémité de l'électrode a été polie afin de dégager le fil et de former une électrode à

disque plan. Le contact électrique est assuré en connectant le fil de platine à un fil métallique plus gros avec une colle conductrice contenant de l'argent métallique.

Avant leur utilisation, les microélectrodes sont polies au papier de SiC (4000) et puis nettoyées à l'éthanol sous ultrasons.

3.2.1.2. Fabrication de nanoélectrodes

La fabrication des nanoélectrodes (NE) est plus difficile. Deux stratégies de fabrication ont été développées. Les premières NE ont été réalisées par dissolution électrochimique d'un fil de platine. Cependant cette méthode n'a pas menée à des résultats satisfaisants car les NE obtenues avaient une durée de vie trop faible. Par conséquent, une deuxième méthode a été choisie mettant en œuvre une étireuse de capillaires (model P-2000 - SUTTER INSTRUMENT CO.) [83-85].

Un fil de platine de 25 μm de diamètre est introduit dans une canule de verre en quartz. Cette canule a un diamètre de 1 mm. L'épaisseur de la paroi est de 0,35 mm, ce qui donne un diamètre interne de 0,30 mm. Cette épaisseur est nécessaire afin de bien sceller le fil de platine dans le verre. La longueur de la canule est de 15 cm. Le fil de platine est placé au centre du tube en verre puis fixé dans l'étireuse de capillaire avec un système de positionnement spécifique (Figure 40).

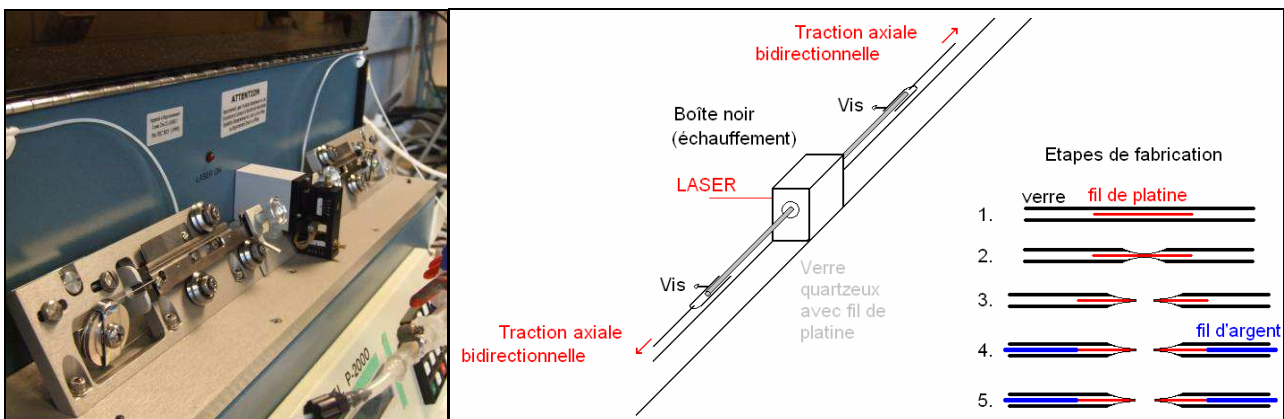


Figure 40 : À gauche : Photo du guide de canule du laser-puller. À droite : Schéma du principe de fabrication de nanoélectrodes (NE) avec le principe du « pulling » et les étapes de fabrication de NE : 1. Insertion de fil, 2. Encerclement du fil, 3. « Pulling », affinement du fil et du verre 4. Mise en place du contact électrique 5. Polissage et mise à ciel ouvert du bout de fil.

La Figure 40 illustre le principe du scellement et du « pulling » (à droite) et schématise l'ensemble des étapes entreprises pour la fabrication des NE. Le procédé se divise en deux parties. Dans un premier temps, le verre est chauffé à l'aide d'un Laser (CO_2 , 20 W, \varnothing 3,5 mm) en sachant que la traction axiale n'est pas encore appliquée. Une séquence contenant une phase de chauffage de 20 s et une phase de refroidissement de 10 s a été exécutée dix fois de suite. Cette séquence permet d'éviter la surchauffe du laser. Les spécifications de l'appareil au cours de l'échauffement sont : Heat (Chauffage) : 730 ; Filament : 11 ; Vitesse : 100 ; Délai : 120 ; Pull (Traction) : 1 (unités

spécifiques à l'équipement). Au cours du chauffage un vide est appliqué, facilitant l'adhésion du verre autour du fil. À la fin de cette étape (2. sur la Figure 40), le fil est soudé au verre qui l'entoure de manière étanche.

Une seconde étape est ensuite effectuée, au cours de laquelle le fil et le verre sont affinés par une traction axiale bidirectionnelle conduisant finalement à la séparation des deux moitiés (« Pulling », étape 3 dans Figure 40). Pour cela, le verre est vite réchauffé et après avoir atteint la température de transition vitreuse, la force de traction axiale est appliquée. L'appareil détermine ce point par la mesure de la vitesse de flux du verre. Les spécifications de l'appareil sont : Heat (Chauffage) : 885 ; Filament : 2 ; Vitesse : 130 ; Délai : 150 ; Pull (Traction) : 220.

Enfin les deux canules sont retirées de l'appareil puis l'extrémité micrométrique du fil de platine est connectée avec un fil d'argent à l'aide d'une colle à l'argent (étape 4 dans Figure 40). Celle-ci assure une bonne connexion (mécanique et électrique) entre ces deux fils.

La dernière étape est le polissage afin de dégager l'extrémité du fil de platine. Le polissage est l'étape critique qui détermine la taille de la pointe du fil de platine. Le manque de reproductibilité du diamètre des NE vient principalement de cette étape, car un polissage trop longuement exécuté peut vite élargir le diamètre d'électrode obtenue. Le polissage est réalisé à l'aide d'un moteur tournant ^[85] en utilisant de l'aluminium en suspension (\emptyset 0,3 μ m, ESCIL). Après cette étape, l'électrode est nettoyée à l'éthanol sous ultrasons. Elle est ensuite introduite dans une solution électrolytique (1 M KCl + 10 mol·m⁻³ M K₃[Fe(CN)₆] + 10 mol·m⁻³ K₄[Fe(CN)₆]). La taille de l'électrode est déterminée grâce aux mesures électrochimiques. S'il n'y a pas de contact électrique, la procédure de polissage est répétée.

3.2.2. *Choix des conditions expérimentales*

Le milieu étudié doit être le plus cohérent possible avec celui du procédé de dissolution des combustibles usés. Des expériences préliminaires ont été effectuées afin de déterminer un milieu « idéal », proche des conditions de dissolution et qui facilite également l'analyse avec la SECM. Parmi les solutions testées (différentes concentrations d'acide nitrique, ajout d'ions nitrites...), la solution HNO₃ 4-8 mol·L⁻¹ sans ajout d'ions nitrite a donné les meilleurs résultats. Cependant, l'impossibilité de chauffer cette solution lors des expériences SECM (vapeurs agressives, apparition de l'effet thermoélectrique au niveau du fil de platine de la sonde...) restreint les mesures aux températures ambiantes, bien que le procédé réel ait lieu à des températures plus élevées. Le milieu retenu est donc une solution de HNO₃ concentré à température ambiante.

Les gaz formés lors des expériences sont généralement éliminés de la solution ^[47, 66] par bullage

avec un gaz inerte (par exemple N_2). L'inconvénient de cette méthode est l'agitation non désirée de la solution qui se traduit par un taux d'élimination d'espèces plus important près de l'électrode. Pour une investigation propre et reproductible, une solution macroscopiquement statique est donc souhaitable et le bullage des solutions a été abandonné. Dans ce cas, il faut noter que l'accumulation des gaz NO_x dans la solution n'est pas négligeable. Cependant ce problème est naturellement beaucoup moins important en cas d'utilisation d'UME et de NE mais l'accumulation des espèces NO_x peut néanmoins être un problème en présence d'un substrat. Par conséquent, la solution est renouvelée quotidiennement au cours de ces essais.

3.2.3. *Partie expérimentale*

3.2.3.1. *Préparation des solutions*

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bi-distillée. Trois solutions différentes ont principalement été utilisées.

- Une solution à base de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} K_3[Fe(CN)_6]$ et $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ ainsi que l'électrolyte support ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KCl) a été utilisée pour la caractérisation des NE et des UME. Cette solution est appelée dans la suite « Ferri-Ferro ».
- Une deuxième solution à base de H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a été utilisée pour nettoyer ces électrodes avant les expériences.
- La troisième solution utilisée est à base de HNO_3 concentré ($4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). HNO_3 à 65 % a été dilué avec de l'eau bidistillée. En l'absence d'indication, la solution de HNO_3 a pour concentration $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et est appelée « HNO_3 concentré » dans la suite. Pour quelques expériences une certaine quantité de KNO_2 , $Fe(NO_3)_2\cdot 9H_2O$ ou $FeSO_4\cdot 7H_2O$ a été ajoutée. Une solution de HNO_3 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a été utilisée pour la réalisation du dépôt sur acier 304L, sachant que la même poudre de $RuO_2\cdot xH_2O$ qu'auparavant a été utilisée (cf. §2.2.1.3).

3.2.3.2. Dispositif expérimental

Une photo du dispositif expérimental est présentée sur la Figure 41.

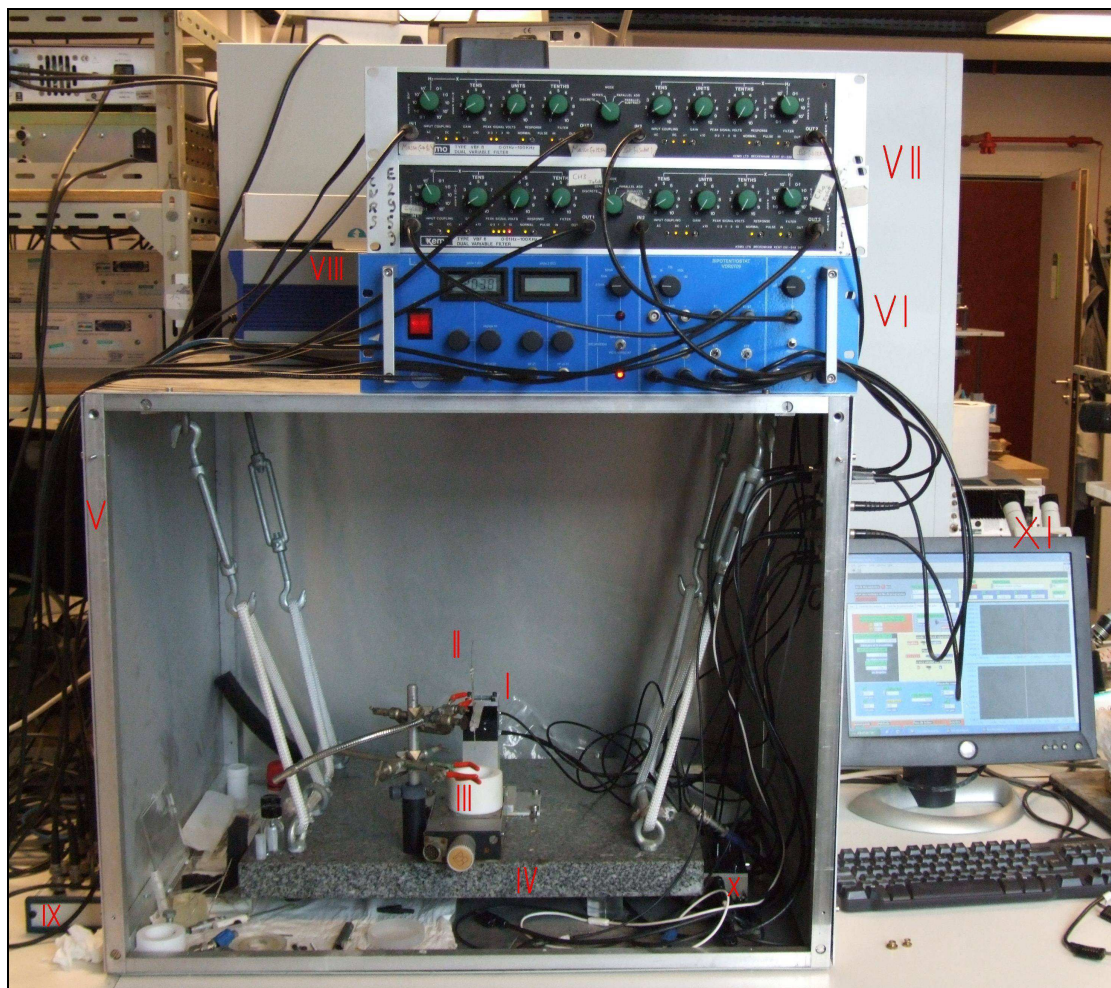


Figure 41 : Photo du dispositif expérimental: I Moteurs piezo avec bras, II Microélectrode, III Plateforme élévatrice avec la cellule, IV Amortisseur de vibrations, V Cage de Faraday, VI Bipotentiostat, VII Filtres variables, XIII Multi-Channel Piezo Controller, IX Carte d'acquisition, X convertisseur courant – tension, XI Logiciel de pilotage. (Une photo agrandie de la cellule est présentée sur la Figure 42)

Un bipotentiostat, construit au laboratoire a été utilisé pour piloter simultanément le potentiel du substrat et celui de la sonde (VI, Figure 41). Le pilotage de ce bipotentiostat et l'enregistrement simultané des données sont réalisés à l'aide d'une carte d'acquisition (IX, Figure 41). Deux filtres (Type VBF 8, KEMO) ont été utilisés pour le filtrage des potentiels et des courants mesurés (VII, Figure 41). Les faibles courants des UME et des NE ont été amplifiés avec un convertisseur courant - tension DLPCA 200 (FEMTO) (X, Figure 41), et l'ensemble du montage est placé dans une cage de Faraday (V, Figure 41). La cellule électrochimique ainsi que les moteurs piezo-électriques (I+II+III, Figure 41) sont installés sur un système amortisseur de vibrations, suspendu par quatre cordes dans la cage de Faraday (IV, Figure 41). Un contrôleur piezo multivoies (E-712 3CDA, PHYSIK INSTRUMENTE) a été utilisé pour automatiser le déplacement de la sonde pendant les

expériences de SECM (XIII, Figure 41). Pour le pilotage simultané du bipotentiostat et du Piezo Controller, le logiciel Labview (NATIONAL INSTRUMENTS) a été utilisé. Un programme permettant de piloter cet appareil et d'exécuter les différentes expériences électrochimiques (CV, CA...) et de SECM (courbe d'approche, cartographie) a été écrit avec ce langage de programmation (XI, Figure 41). Ce logiciel permet de visualiser également instantanément les résultats des expériences effectuées et enregistre les données dans un fichier au format ASCII.

Une cellule électrochimique à quatre électrodes a été utilisée (Figure 42).

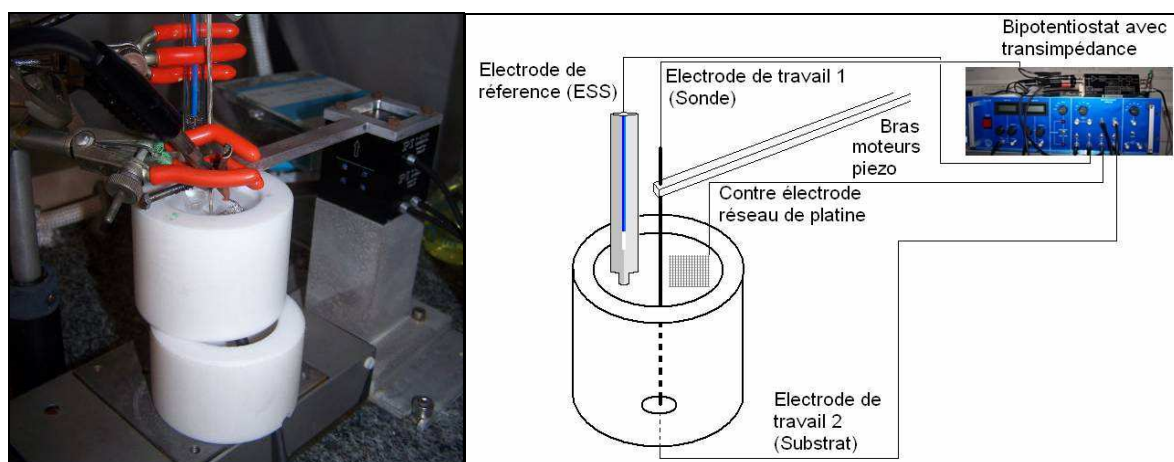


Figure 42 : À gauche : Photo de la cellule électrochimique en téflon avec moteurs de piezo + bras (à droite) et la microélectrode (sonde), l'électrode de référence et la contre électrode, sachant que le substrat se situe au fond de la cellule. Toutes les expériences ont été effectuées dans une cage de Faraday. À droite : Schéma du dispositif expérimental et photo du bipotentiostat et de la transimpédance.

Le volume de la cellule en téflon est d'environ 25 cm^3 . Plusieurs substrats différents ont été analysés : l'acier nu, l'acier avec dépôt et le ruthénium métallique. Ces substrats ont été usinés pour avoir la forme d'une vis, également utilisés sur électrode à disque tournant. Ceux-ci ont une surface de $0,5 \text{ cm}^2$ ($a = 0,4 \text{ cm}$). Une série d'expérience supplémentaire a été effectuée avec un substrat de platine de rayon $a = 0,25 \text{ cm}$ avec une cellule similaire à celle de la Figure 42. Le dispositif (Figure 42) peut être également utilisé sans substrat. Cette cellule à trois électrodes est utilisée pour les expériences électrochimiques de caractérisation de UME et NE.

Pour les expériences en HNO_3 concentré et en H_2SO_4 , une électrode au sulfate mercurieux saturé (ESS) a été utilisée comme électrode de référence. Pour les expériences dans la solution Ferri-Ferro, l'utilisation d'une électrode au calomel saturée (ECS) a été utilisée.

3.2.3.3. Préparation pour l'expérience

À chaque expérience, les sondes ont été polies au papier de SiC (4000), puis nettoyées à l'éthanol sous ultrasons pendant 15 minutes. Pour les caractérisations en milieu Ferri-Ferro, elles ont été d'abord nettoyées électrochimiquement dans H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour leur utilisation en milieu HNO_3

concentré ce nettoyage électrochimique a été effectué dans le même électrolyte. Ce nettoyage consiste en un balayage rapide de potentiel ($\nu=1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) sur une grande fenêtre de potentiel ($-1V_{\text{vs.ESS}} \leq E \leq 1 V_{\text{vs.ESS}}$).

Les substrats ont été préparés pour les expériences en fonction de leur nature. Les substrats inertes (Ru, Pt) n'ont été nettoyés qu'à l'éthanol sous ultrasons pendant 15 minutes. L'acier sans dépôt a été poli au papier de SiC (de granulométrie 1000 jusqu'à 4000) puis également nettoyé à l'éthanol sous ultrasons. L'acier avec dépôt a été préparé de façon similaire avant la réalisation du dépôt.

3.2.4. Déroulement des expériences

Les expériences ont été effectuées selon un ordre précis. Cet ordre est nécessaire car l'historique de l'électrode peut influencer le résultat d'une expérience de manière significative. Un problème réside dans l'inhibition des électrodes de platine sous polarisation anodique et cathodique.

Par conséquent, l'ordre suivant a été utilisé pour chaque expérience après l'introduction de l'électrode et le nettoyage électrochimique.

- polarisation anodique ($E = 0,90 V_{\text{vs.ESS}}$) pendant une minute sur la sonde, afin de retirer les espèces réduites en surface et le substrat est à OCP,
- pause de 5 minutes,
- expérience au niveau de la sonde ou/et au niveau du substrat.

Sous certaines conditions, une inhibition plus marquée de la sonde a été observée. Dans ce cas, un nettoyage électrochimique supplémentaire est effectué.

3.3. Microélectrodes : spécificités d'un mécanisme autocatalytique

3.3.1. Objectif

Les microélectrodes (UME) et nanoélectrodes (NE) en platine ont été utilisées comme sondes pour les expériences SECM dans HNO_3 concentré. Il est donc nécessaire de comprendre parfaitement leur comportement dans ce milieu. Dans la littérature, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude sur le déroulement d'un mécanisme autocatalytique sur UME. Leur utilisation dans le milieu acide nitrique nécessite donc une étude approfondie afin de comprendre les phénomènes mis en jeu. L'influence de quelques paramètres principaux a donc été investiguée, notamment:

- l'influence de la taille de l'électrode,
- l'évolution du système en fonction du temps,
- l'influence d'un ajout d'ions nitrite,
- l'influence de la concentration des ions ferreux et ferriques.

La taille de l'électrode détermine les conditions de transport de matière. La variation systématique de ces paramètres peut donc conduire à la compréhension du rôle de cette étape pour les mécanismes de réduction des ions nitrate. Cela est également important pour l'interprétation des résultats de SECM. De plus le suivi de l'évolution du système en fonction du temps facilitera la détermination des constantes cinétiques et permettra également des conclusions sur les mécanismes.

L'influence des ions nitrites, ferreux et ferriques est surtout intéressante pour l'interprétation des résultats de SECM, car il est généralement supposé que ces ions sont formés au niveau de l'acier suite au processus de corrosion. Les espèces réduites azotées sont également libérées au niveau des substrats inertes^[47, 66].

Dans une première partie, le mécanisme sera analysé pour une électrode de taille classique puis les résultats seront comparés avec ceux obtenus avec des UME et des NE.

3.3.2. Réduction des ions nitrate sur une électrode classique

3.3.2.1. Influence du potentiel

D'après la littérature, le mécanisme de réduction des ions nitrate sur platine dépend du potentiel appliqué (Figure 39)^[47]. Quatre potentiels ont été choisis, chacun correspondant a priori à un mécanisme différent. Le courant transitoire sur une électrode de 250 μm de rayon a été mesuré pour ces potentiels différents, et les résultats sont présentés sur la Figure 43.

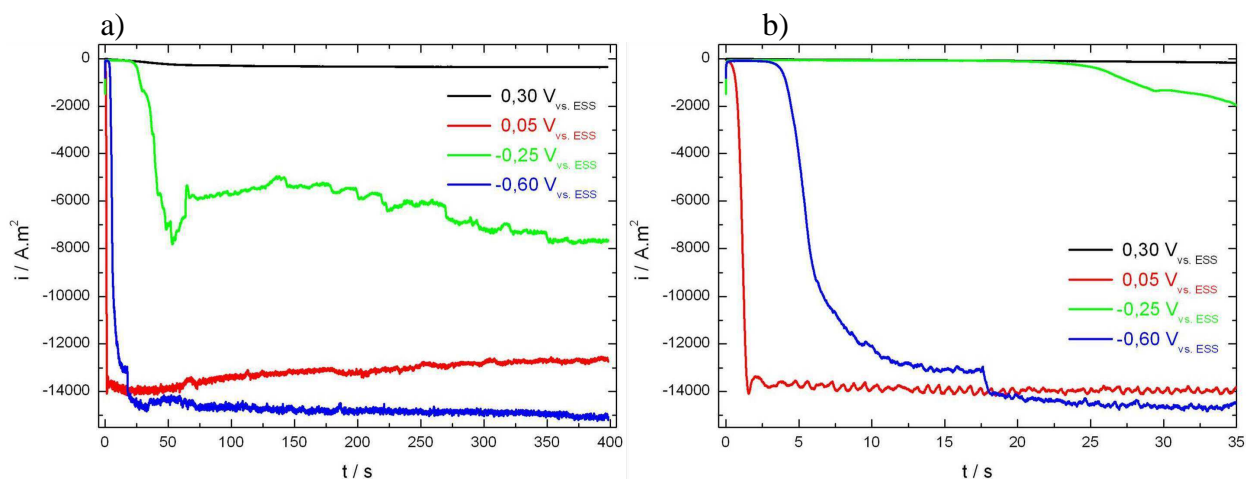


Figure 43 : a) Chronoampérométrie d'une électrode d'une taille de 250 μm de rayon pour quatres potentiels différents. b) même expérience : Zoom sur les temps courts.

Pour un potentiel de 0,30 $\text{V}_{\text{vs.ESS}}$ (—, Figure 43) le mécanisme de Vetter a lieu. Suite au saut de potentiel, le courant décroît rapidement puis croît linéairement avec le temps pendant 60 s. Cette observation montre qu'un mécanisme autocatalytique se déroule. L'espèce électroactive NO_2 est régénérée en excès (réactions (43) et (49)-(51)). Par conséquent, sa concentration croît avec le temps ce qui se traduit par une augmentation du courant. Cependant, la croissance n'est pas exponentielle (cf. Eq. (46)). Après 60 s, une densité de courant constante et faible par rapport aux potentiels plus cathodique de $300 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ est atteinte. Plusieurs raisons sont possibles pour expliquer cette stabilisation :

- un second processus est en concurrence avec le mécanisme de Vetter,
- une espèce générée par la réduction bloque une partie de la surface,
- une étape du mécanisme est trop lente et limite la vitesse du processus global.

Par exemple, il est possible que la concentration en NO^+ à la surface de platine augmente avec le temps. Aux fortes densités de courants, la réaction de NO^+ avec HNO_3 (réaction(48)) est l'étape limitante, ce qui aurait pour conséquence un blocage de la surface avec NO^+ .

Au potentiel de 0,05 $\text{V}_{\text{vs.ESS}}$ (—, Figure 43) un comportement différent est observé. À ce potentiel le mécanisme de Schmid a lieu. L'initialisation du mécanisme est plus rapide et le courant croît exponentiellement. Un courant stationnaire est atteint après 2 secondes, sachant que la densité de courant est de $14 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$. Cette valeur est tellement élevée que la diffusion de HNO_3 (H^+ et/ou NO_3^-) vers l'électrode pourrait être l'étape limitante. En dérivant équation (26) on peut calculer le courant de diffusion limitant avec équation (67) ^[86].

$$i = \frac{n \cdot F \cdot D_{HNO_3} \cdot [HNO_3]}{\delta_N} \quad (67)$$

où δ_N est l'épaisseur de la couche de diffusion pour une diffusion plane (dans ce cas, la taille de l'électrode est comparable à la taille moyenne d'une couche de diffusion contrôlée par la convection naturelle). En utilisant des valeurs typiques ($D_{HNO_3} = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\delta_N = 200 \text{ }\mu\text{m}$ et $n = 2$), on détermine un courant limite de $8 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$. Ce calcul illustre l'efficacité de ce mécanisme indirect de Schmid. Cependant, une faible décroissance du courant ($2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) avec le temps peut être observée. Ce processus est vraisemblablement lié à une inhibition de l'électrode de platine.

Pour le saut du potentiel à $-0,25 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, un autre comportement est observé. Ce comportement n'était pas attendu, car la formation de N_2O a théoriquement lieu à ce potentiel avec un mécanisme qui n'est pas autocatalytique selon la littérature. Un courant faible est observé pendant 25 secondes, puis une croissance exponentielle du courant. La densité de courant croît jusqu'à $8 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$ mais reste bien inférieure à celle du saut à $0,05 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$. Cela ne peut être expliqué que par l'apparition d'un mécanisme autocatalytique. Un tel mécanisme a été proposé à ce potentiel par Heckner en milieu acide perchlorique concentré en présence d'acide nitrique et acide nitreux^[75]. Le mécanisme consiste en une étape de protonation de NO^- suivi par la réaction (64) ce qui régénère HNO_2 . Selon cet auteur, cette séquence de réactions proposées a lieu en concurrence avec la formation de N_2O (Figure 39), sachant qu'elle a lieu préférentiellement aux pH plus faibles. Néanmoins, un tel mécanisme n'a pas encore été proposé pour le milieu acide nitrique^[47, 66]. Contrairement à notre étude les résultats en milieu acide nitrique concentré ont été obtenus avec un bullage en gaz inertes ce qui appauvrit la solution de ses espèces nitreuses. Ces espèces nitreuses ne peuvent donc pas s'accumuler au voisinage de l'électrode. Le mécanisme proposé par Heckner pourrait donc avoir lieu car nos solutions ne sont pas traitées par un bullage au cours de l'expérience. Pour le potentiel imposé de $-0,6 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, on observe une croissance de la densité de courant après 4 secondes. Elle croît jusqu'à $15 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$. Ce comportement peut être expliqué par l'apparition du troisième mécanisme autocatalytique présenté sur la Figure 39 et qui est, là aussi, vraisemblablement également limité par la diffusion des différentes espèces majeures (H^+/NO_3^-) vers l'électrode.

Le mécanisme de réduction des ions nitrate sur platine peut être reproduit avec le dispositif expérimental et sous les conditions choisies. Les résultats confirment les mécanismes proposés dans la littérature pour les quatre différents potentiels analysés.

3.3.2.2. Cinétique de réduction et Influence de la vitesse de balayage

Une étude potentiodynamique est effectuée afin de caractériser la cinétique de la réduction des ions nitrate. En outre, une étude en fonction de la vitesse de balayage a été réalisée afin de déterminer la nature du mécanisme de réduction des ions nitrate.

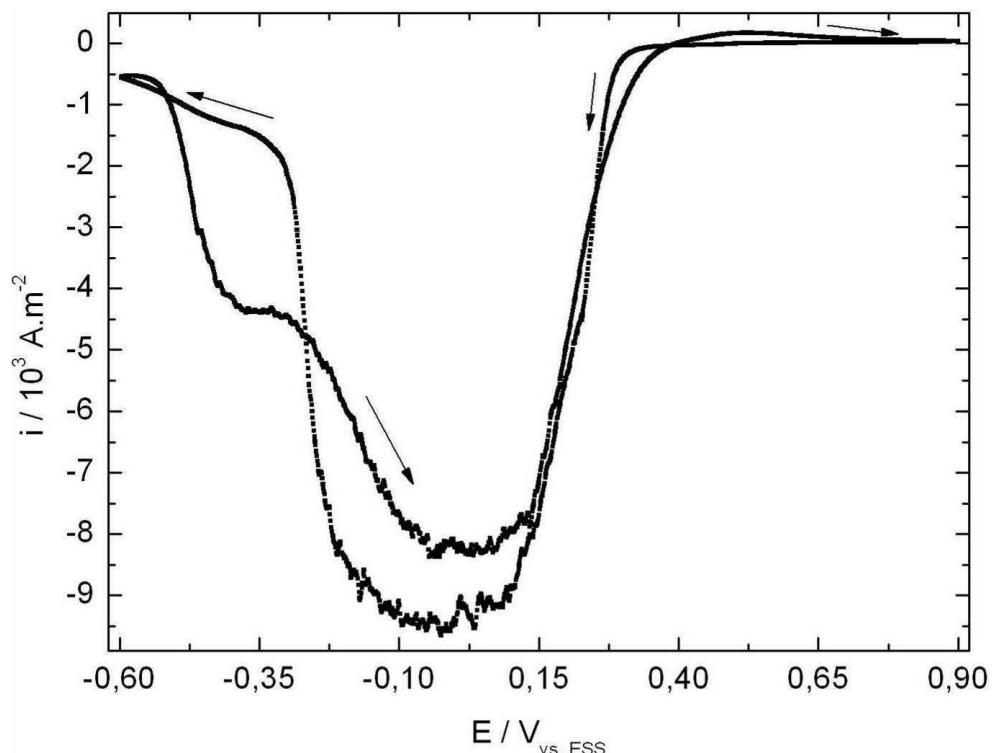


Figure 44 : Voltammétrie d'une électrode de Pt de 250 μm de rayon dans HNO_3 8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $v = 0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, 2^{ème} cycle, $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs. ESS}}$, démarrage : direction cathodique, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Au cours d'une voltammétrie on peut observer une augmentation exponentielle du courant cathodique entre 0,20 $\text{V}_{\text{vs. ESS}}$ et 0,10 $\text{V}_{\text{vs. ESS}}$ ce qui est lié aux mécanismes autocatalytiques de Schmid et de Vetter. Une chute abrupte apparaît à -0,10 $\text{V}_{\text{vs. ESS}}$ indiquant la formation de N_2O (cf. Figure 39). Après l'inversion du sens de balayage des potentiels, le courant croît exponentiellement entre -0,5 et -0,35 $\text{V}_{\text{vs. ESS}}$. Cette augmentation du courant n'est pas attendue non plus et pourrait être expliquée avec le mécanisme proposé par Heckner^[75]. En effet, l'hystérésis à ce potentiel entre le balayage cathodique et anodique peut s'expliquer par la différence du pH interfacial, car ce pH augmente au cours du déroulement du mécanisme de Schmid. Ensuite, entre -0,25 $\text{V}_{\text{vs. ESS}}$ et -0,10 $\text{V}_{\text{vs. ESS}}$, le courant augmente de nouveau. Une chute exponentielle du courant est observée entre 0,15 $\text{V}_{\text{vs. ESS}}$ et 0,35 $\text{V}_{\text{vs. ESS}}$, car la réduction du nitrite ou du dioxyde d'azote n'est plus possible. Un pic anodique est observé à 0,5 $\text{V}_{\text{vs. ESS}}$ avec une densité de courant de $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Ce pic apparaît à cause de l'accumulation des espèces réduites et qui peuvent être ré-oxydées à ce potentiel.

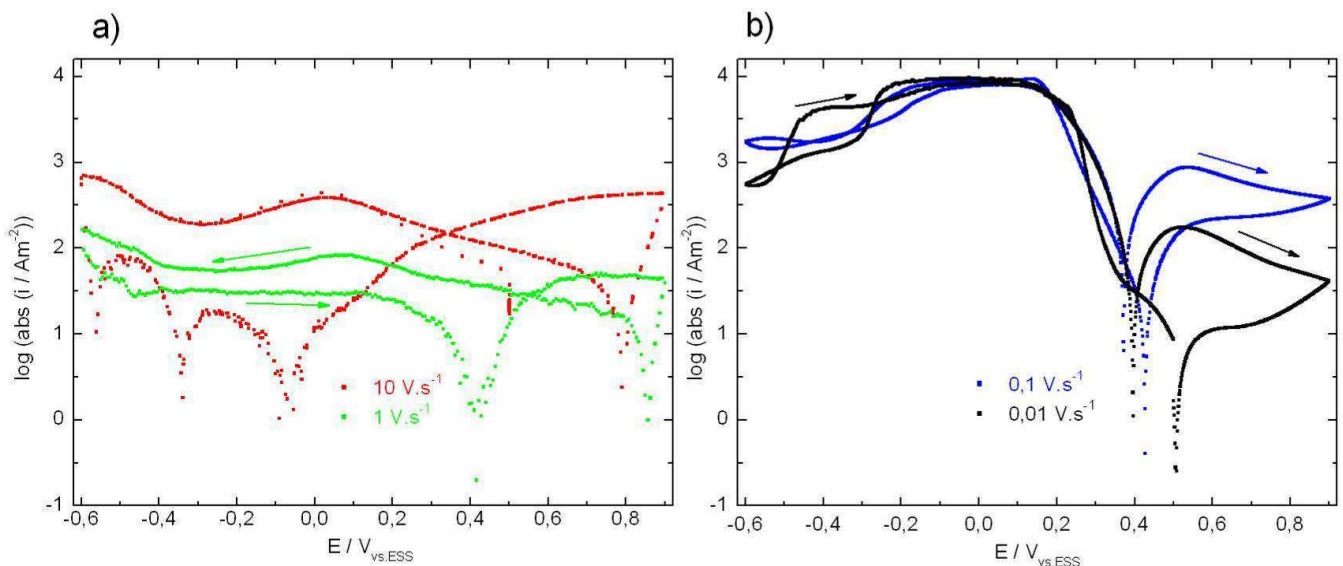


Figure 45 : Voltammétries d'une électrode de Pt de 250 μm de rayon en HNO_3 8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en échelle semi-logarithmique et en fonction de la vitesse de balayage, $T = 25$ °C.

Comme le montre la Figure 34b, la densité de courant diminue globalement avec la vitesse de balayage ν ($i \sim \nu^{1/2}$, cf. équation (34)). Effectivement, aux grandes vitesses de balayage (Figure 45a), la densité de courant diminue avec ν lors du balayage cathodique (et partiellement lors du balayage anodique). Cependant un comportement différent est observé aux faibles vitesses de balayage qui est lié au mécanisme autocatalytique. Il ne peut être observé qu'aux vitesses de balayage les plus faibles (Figure 45b), car c'est seulement à ces vitesses qu'une accumulation des espèces électroactives peut avoir lieu. L'accumulation d'espèces est également la raison de l'observation d'un courant plus important dans toute la gamme de potentiel. Ces résultats confirment le caractère autocatalytique de la réduction des ions nitrate. Une réaction chimique qui suit l'étape de transfert de charge régénère l'espèce électroactive (réaction (45)). Avec la variation de la vitesse de balayage on peut enclencher ou inhiber cette étape ce qui permet la détermination de l'ordre de grandeur de la constante de vitesse de cette étape chimique.

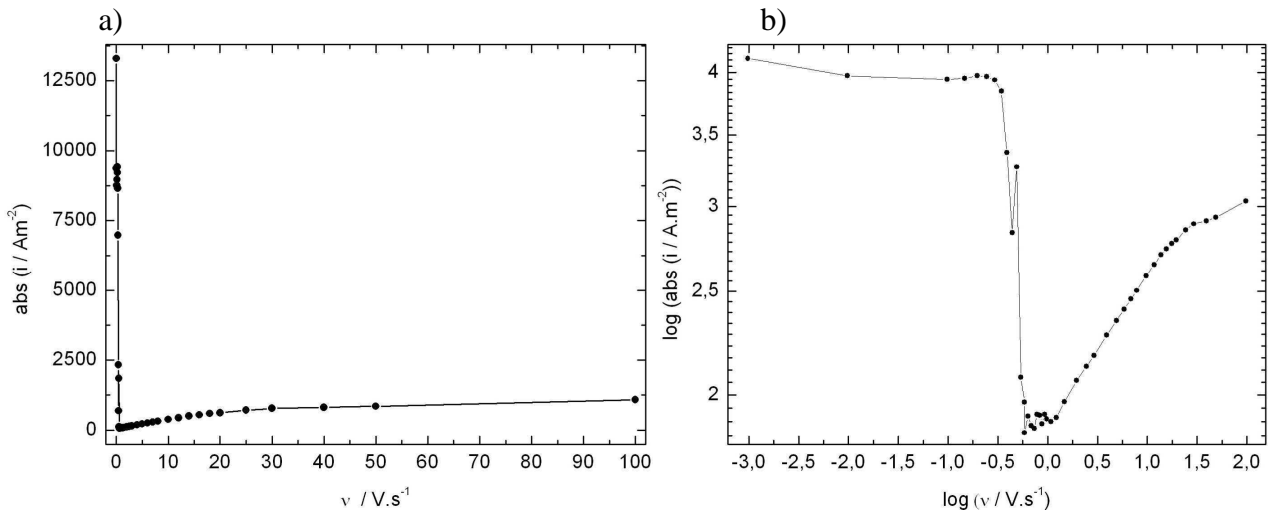


Figure 46 : Influence de la vitesse de balayage sur le courant à 0,025 $V_{vs.ESS}$ (mécanisme de Schmid). a) échelle linéaire b) échelle bi-logarithmique, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La Figure 46 illustre l'influence de la vitesse de balayage pour le mécanisme de Schmid ($E = 0,025\text{ }V_{vs.ESS}$). Trois zones différentes sont observées. Aux faibles vitesses de balayage, la densité de courant atteint des valeurs très grandes, sachant que le courant n'est pas fonction de la vitesse de balayage. Dans de telles conditions, le mécanisme autocatalytique de Schmid se déroule et l'accumulation d'espèces au voisinage de l'électrode a lieu. La vitesse de balayage est lente en comparaison de celle de la réaction de régénération de l'espèce électroactive sachant que l'équation (68) est toujours valable ^[59] :

$$\frac{F \cdot v}{R \cdot T} \leq k_I \quad (68)$$

où k_I est la constante de vitesse de la réaction régénérant NO^+ .

À environ $0,6\text{ }V \cdot s^{-1}$, la densité de courant décroît de manière abrupte vers une valeur très faible. La transition se situe sur une étroite gamme de valeurs de vitesse de balayage. Dans de telles conditions, la régénération de l'espèce électroactive est d'autant moins rapide que la vitesse de balayage du potentiel est élevée. Après cette zone intermédiaire, le courant devient fonction de la vitesse de balayage ($v > 1\text{ }V \cdot s^{-1}$) et une proportionnalité est observée car la régénération de l'espèce électroactive est beaucoup plus lente que la vitesse de balayage (équation (69)) ^[59].

$$\frac{F \cdot v}{R \cdot T} \gg k_I \quad (69)$$

Dans de telles conditions, la densité de courant suit l'équation (34) parce que les phénomènes de transport de matière contrôlent le système. La rupture de la pente observée vers $30\text{ }V \cdot s^{-1}$ (Figure 46b) s'explique par l'apparition d'un phénomène additionnel d'adsorption (vraisemblablement NO^+). Cependant il faut noter que cette vitesse de balayage correspond à la limite d'utilisation du

dispositif expérimental. À partir des équations (68) et (69) on peut estimer l'ordre de grandeur de la constante de vitesse de la réaction homogène pour le mécanisme de Schmid k_I . On détermine une gamme entre $13 \text{ s}^{-1} < k_I < 23 \text{ s}^{-1}$. L'ordre de grandeur de k_I est en accord avec une étude électrochimique récente sur la réduction des ions nitrate sur platine (entre 11 et 930 s^{-1}) [7].

Ces essais électrochimiques mettent clairement en évidence pour une électrode classique :

- le caractère autocatalytique de la réduction des ions nitrate,
- l'influence importante de l'étape chimique.

Une influence similaire est attendue sur microélectrodes ce qui est le contenu de la partie suivante.

3.3.3. Mécanisme sur microélectrodes

3.3.3.1. Comportement transitoire et influence du potentiel

Un intérêt particulier de ce travail de thèse est l'étude du mécanisme de réduction sur microélectrode. Comme la taille de l'électrode influence directement le transport de matière à l'électrode, une modification du déroulement du processus de réduction est attendue. Cela apparaît clairement lors de l'analyse de la Figure 47 qui montre des comportements très différents pour une électrode de $5 \mu\text{m}$ de rayon par rapport à une électrode de $250 \mu\text{m}$ de rayon (cf. Figure 43).

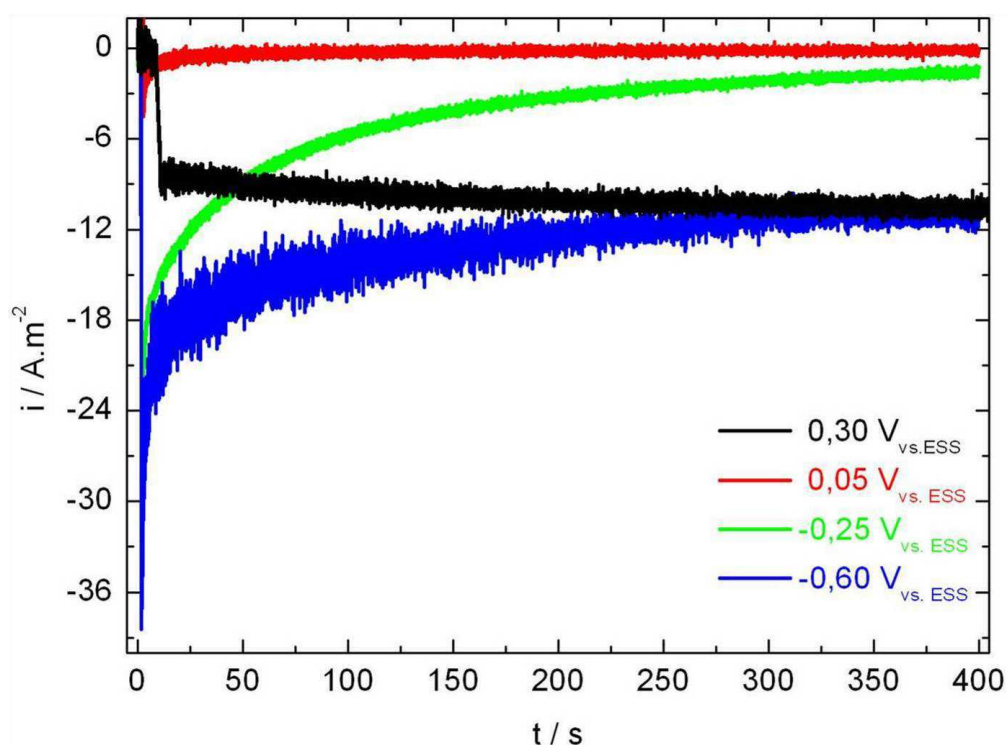


Figure 47 : Chronoampérométries sur microélectrode de platine ($a = 5 \mu\text{m}$) pour quatre potentiels différents. Conditions : HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs. ESS}}$.

Aucune augmentation autocatalytique du courant n'est observée pour les trois potentiels les plus cathodiques. Un tel comportement n'est observé que pour $0,30 V_{vs.ESS}$, valeur du potentiel pour lequel le mécanisme de Vetter a lieu. Les autres courbes transitoires sont gouvernées par la charge de la double couche suivie par l'appauvrissement de la couche de diffusion en espèces électroactive (Eq. (28)). Pour le saut de potentiel à $-0,25 V_{vs.ESS}$ et à $0,60V_{vs.ESS}$ un effet d'inhibition est observé car le courant diminue tout au long de l'expérience. Les densités de courant observées pour l'UME sont nettement inférieures à celle de l'électrode de $250 \mu\text{m}$ de rayon (rapport : 1/400, cf. Figure 43) y compris pour une potentiel de $0,30 V_{vs.ESS}$. Excepté l'expérience à $0,30 V_{vs.ESS}$, les courants en fin d'essai sont plus importants aux potentiels plus cathodiques, car le nombre d'électrons échangés n augmente avec le potentiel cathodique (mécanismes différents).

L'explication de ce comportement différent est attribuée à la valeur du coefficient de transfert de masse qui est plus importante pour les microélectrodes. De ce fait, l'élimination des espèces réduites près de l'électrode est plus marquée, ce qui diminue la vitesse de la génération de l'espèce électroactive. Par conséquent une accumulation d'espèces ne peut pas avoir lieu pour les mécanismes homogènes. Ce résultat confirme donc le caractère homogène du mécanisme de Schmid et du troisième mécanisme autocatalytique. Quant au mécanisme hétérogène de Vetter, une influence pénalisante de la taille d'électrode sur la densité de courant peut également être observée, même si son déroulement n'est pas complètement empêché. Cependant, il est à noter que la reproductibilité des expériences pour le saut de potentiel à $0,30 V_{vs.ESS}$ est faible par rapport aux autres expériences. Des résultats très ambigus ont été obtenus, ce qui pourraient s'expliquer par une forte dépendance du mécanisme de Vetter avec l'état de surface de l'électrode et des espèces initialement adsorbées sur celle-ci.

3.3.3.2. *Cinétique de la réduction des ions nitrate*

Une forte influence de la taille de l'électrode sur la cinétique de la réduction des ions nitrate est attendue ce qui est illustrée avec la voltammétrie d'une électrode de $5 \mu\text{m}$ de rayon, présentée sur la Figure 48.

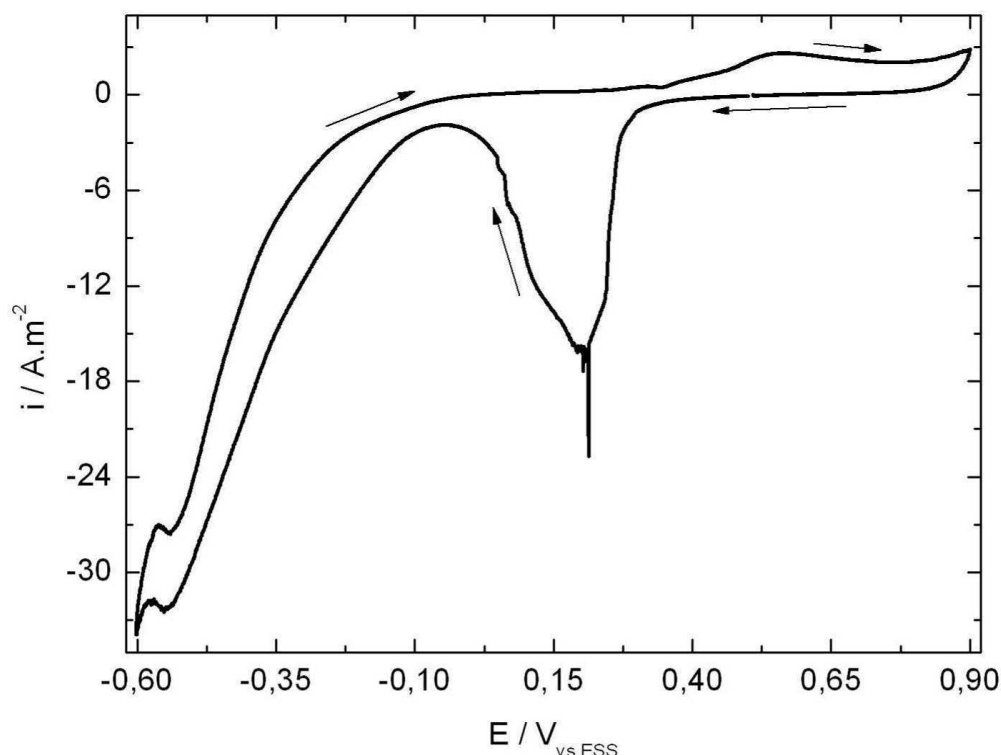


Figure 48 : Voltammétrie d'une UME de Pt de 5 μm de rayon dans HNO_3 8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\nu = 0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, 2^{ème} cycle, $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, démarrage : direction cathodique, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La voltammétrie sur une UME diffère notablement de celle d'une électrode de taille plus grande. La densité de courant est beaucoup moins importante sur toute la gamme de potentiel étudiée. Une augmentation abrupte du courant cathodique est observée entre $0,20 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ et $0,30 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ et peut être associée au mécanisme de Vetter. Il est intéressant de noter que le pic est seulement observé pendant le balayage cathodique. La différence de l'état de surface entre les balayages anodiques et cathodiques pourrait être la raison d'une telle observation. En effet, lors du balayage anodique, l'espèce adsorbée est soit NO soit N_2O tandis que lors du balayage cathodique les espèces les plus probables sont NO_2 ou NO_3^- [82]. Au cours du balayage cathodique une chute du courant est observée entre $0,0 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ et $0,15 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, domaine sur lequel le mécanisme de Schmid a lieu [47]. Cette chute apparaît parce que le mécanisme hétérogène de Vetter (réaction (54)) devient minoritaire. Cependant le NO diffuse trop vite dans la solution ce qui empêche la régénération du HNO_2 près de la surface et la régénération de NO^+ n'a pas lieu. Aux potentiels plus cathodiques, le courant augmente avec le potentiel, car le nombre d'électrons échangés augmente successivement (mécanismes impliquant d'autres réactions).

La variation de la taille de l'électrode montre une transition entre le comportement d'une électrode de taille classique et le comportement d'une UME (Figure 49).

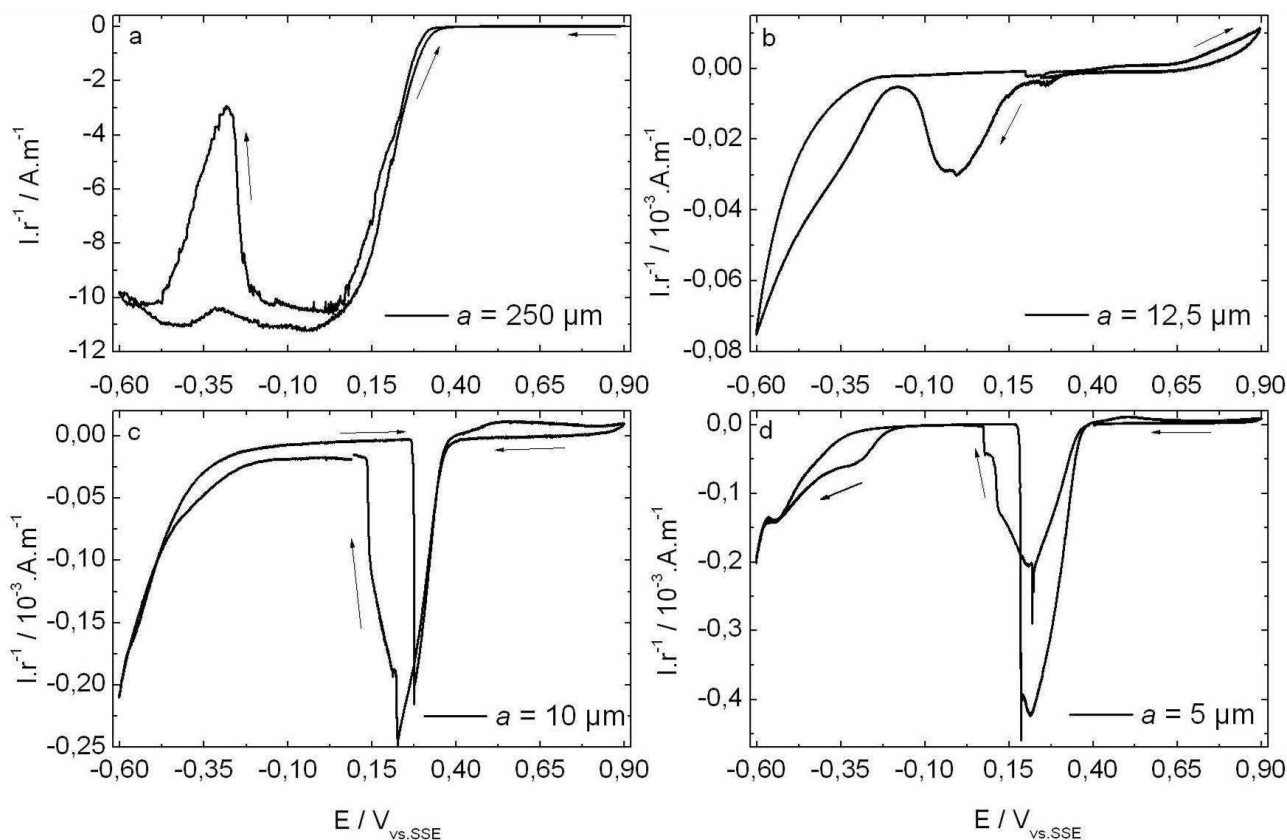


Figure 49 : Voltammétries cycliques en fonction du rayon de l'électrode : a) $a = 250 \mu\text{m}$, b) $a = 12,5 \mu\text{m}$, c) $a = 10 \mu\text{m}$, d) $a = 5 \mu\text{m}$ conditions : HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\nu = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 1^{er} cycle, $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, démarrage : direction cathodique, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Plusieurs tendances peuvent être observées sur la Figure 49 (il faut noter que sur ces figures, les courants sont normés par rapport au rayon et non par rapport à la surface de l'électrode, du fait de l'utilisation d'UME). Une grande contribution autocatalytique n'est observée que pour l'électrode de $250 \mu\text{m}$ de rayon et des potentiels relativement cathodiques (inférieurs à $0,20 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$). Le courant normé des électrodes plus petites est beaucoup plus faible (rapport 1 : 10000). Pour l'UME de $12,5 \mu\text{m}$ de rayon la voltammétrie montre trois pics différents :

- un premier pic de faible intensité à $0,20 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ associé au mécanisme de Vetter,
- un deuxième pic à $0 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ associé au mécanisme de Schmid,
- une vague aux potentiels plus cathodiques ($E < -0,30 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$) associée au troisième mécanisme autocatalytique.

On a observé que le deuxième pic disparaissait complètement sur les UME de 5 et $10 \mu\text{m}$ de rayon. Inversement, le courant du premier pic augmente avec la diminution de la taille de l'électrode. Ces résultats confirment que le mécanisme de Schmid ne peut pas s'enclencher sur une microélectrode, tandis que le mécanisme de Vetter a bien lieu. Enfin, l'hystérésis observée sur le voltampérogramme de la Figure 48 est attribuée à des différences de l'état de surface entre les

balayages anodiques et cathodiques. Cependant sur la Figure 49 une augmentation soudaine du courant est observée pendant le balayage anodique pour les faibles rayons (5 et 10 μm).

3.3.3.3. Influences de la taille de l'électrode

Afin d'analyser le déroulement des mécanismes de réduction des ions nitrate en fonction de la taille en s'affranchissant de l'influence de l'historique de la polarisation de l'électrode des courbes courant tension point par point correspondant à un état quasi-stationnaire ont été effectuées (Figure 50).

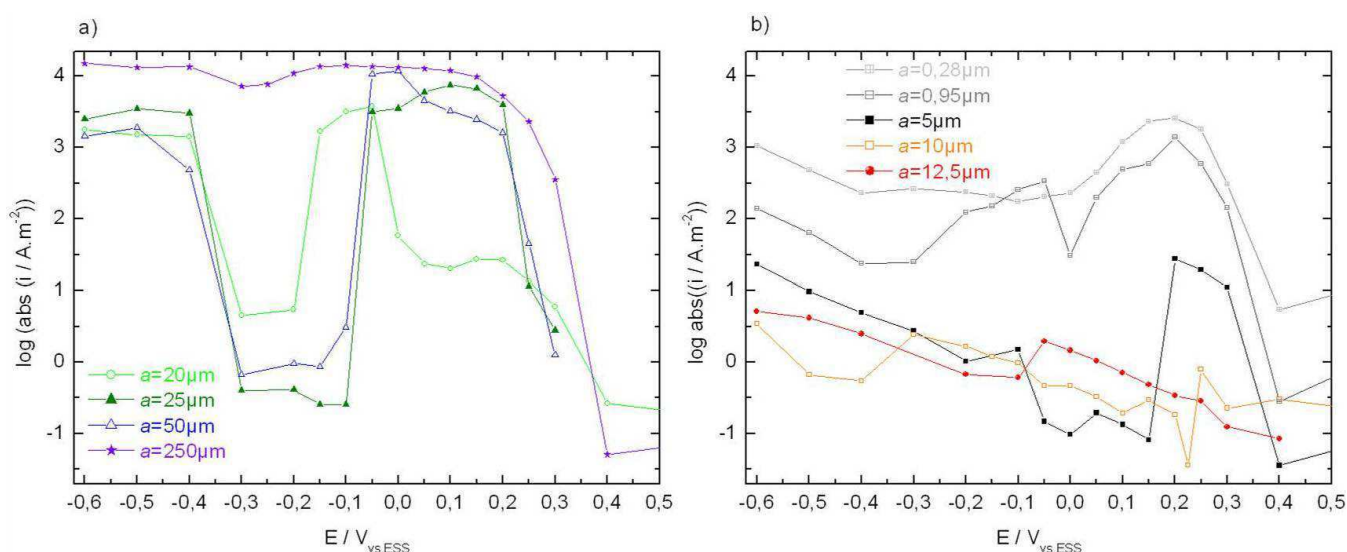


Figure 50 : Courbes de polarisation quasi-stationnaires en fonction de la taille de l'électrode, les densités de courant stationnaire sont mesurées après 400 s après un saut de potentiel de $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ à la valeur considérée). Conditions : $\text{HNO}_3 \text{ } 8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Comme il a été observé auparavant sur les autres expériences, une grande influence de la taille de l'électrode est constatée. Les mêmes étapes de réduction des ions nitrate sont mises en évidence. On peut également observer qu'aux plus petites microélectrodes ($a < 20 \mu\text{m}$) le courant est beaucoup plus faible entre $-0,1 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ et $0,30 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, ce qui confirme les résultats obtenus auparavant. L'UME de $5 \mu\text{m}$ de rayon ainsi que les NE (280 nm et 950 nm de rayon) représentent un maximum de courant à $0,2 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, zone de potentiel où le mécanisme de Vetter a lieu. À ce potentiel, la densité de courant augmente avec la diminution de rayon. Pour ces électrodes ($a < 20 \mu\text{m}$) la densité de courant est également plus importante dans toute la gamme de potentiel ($E < 0,4 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$) ce qui est attribuable à un transport de matière beaucoup plus efficace.

Il est intéressant de noter que l'électrode de $20 \mu\text{m}$ de rayon montre un comportement différent en comparaison des électrodes plus grandes et plus petites. Le pic des mécanismes de Schmid et de Vetter est décalé vers des potentiels plus cathodiques. Il est possible qu'un comportement intermédiaire entre celui d'une UME et celui d'une électrode classique soit observé.

3.3.4. L'effet d'inhibition de la réaction chimique homogène

L'étude de l'effet de la taille sur le mécanisme de Schmid a été approfondie. Le courant transitoire suite à un saut de potentiel à $0 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ est présenté sur la Figure 51 en fonction de la taille des électrodes.

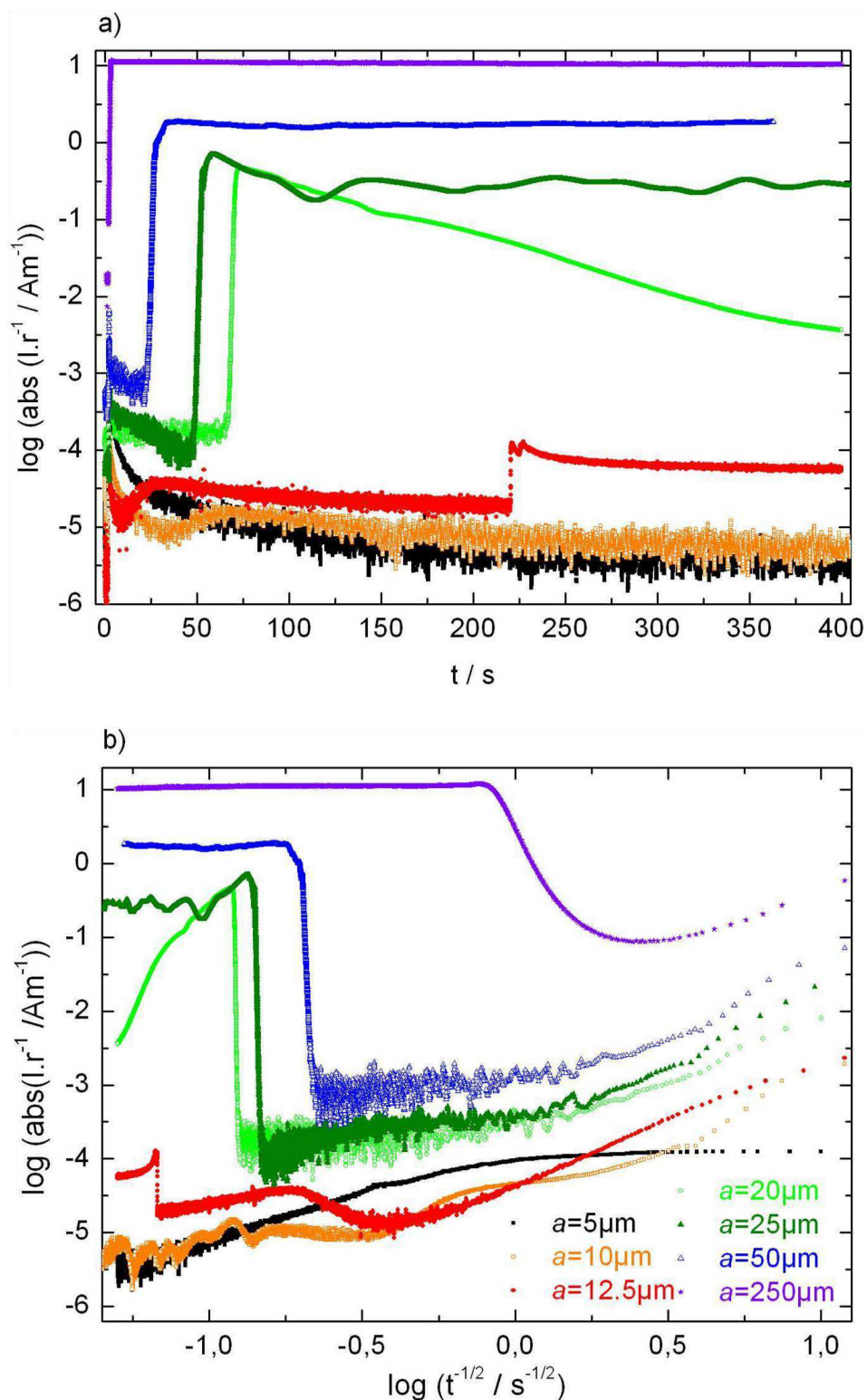


Figure 51: a) Chronoampérométries à $0 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ en fonction du rayon d'électrode a . a) échelle semilogarithmique, b) même résultat en échelle logarithmique ; conditions : $\text{HNO}_3 \text{ } 8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, saut de potentiel de $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$.

Une grande différence par rapport au cas simple d'une diffusion limitante (Figure 31) est observée pour toutes les électrodes. Le système électrochimique évolue différemment, sachant que la réponse est fonction du rayon. Deux types de courbes transitoires apparaissent en fonction de la taille d'électrode. Pour les faibles rayons ($a \leq 10 \mu\text{m}$), une diminution monotone du courant est observée. Ce comportement est lié à la formation d'un gradient de concentration suivi par un processus d'inhibition de l'électrode. Pour ces électrodes, le déroulement de la réaction chimique qui régénère l'espèce électroactive semble complètement inhibé. Pour les électrodes de plus grandes dimensions ($a > 10 \mu\text{m}$), une augmentation abrupte du courant peut être observée au cours de l'expérience. Une raison possible pour ce comportement est la couche de diffusion plus épaisse (et des gradients interfaciaux moins importants) pour les rayons les plus grands. Cette couche plus épaisse facilite l'accumulation d'espèces et l'enclenchement du mécanisme autocatalytique de Schmid.

L'évolution du système en fonction du temps obéit à deux règles. Plus l'électrode est grande et plus tôt apparaît une augmentation du courant. De la même façon, plus l'électrode est grande et plus grande est la valeur limite du courant normé.

Le temps t_a où l'augmentation du courant a lieu est également fonction du rayon de l'électrode utilisée. Il est intéressant de noter que l'évolution du système est plus lente aux rayons faibles. Cela est surprenant, car il est attendu que les conditions stationnaires soient rapidement atteintes (Figure 31). Cependant, le courant de l'électrode de $12,5 \mu\text{m}$ de rayon augmente d'un facteur 10 soudainement après 220 s. L'effet s'explique par le fait que le temps nécessaire pour accumuler des espèces réduites (notamment de l'espèce électroactive) au voisinage de l'électrode est plus grand aux petites électrodes, car le rapport entre la régénération de ces espèces et leur évacuation vers le bulk de la solution est plus défavorable que celui pour les grandes électrodes.

L'évolution du système en fonction du rayon peut fournir des informations sur la vitesse de la réaction chimique régénératrice (réaction (43)). L'inverse du temps, correspondant à l'augmentation du courant, est tracé sur le rayon d'électrode sur la Figure 52.

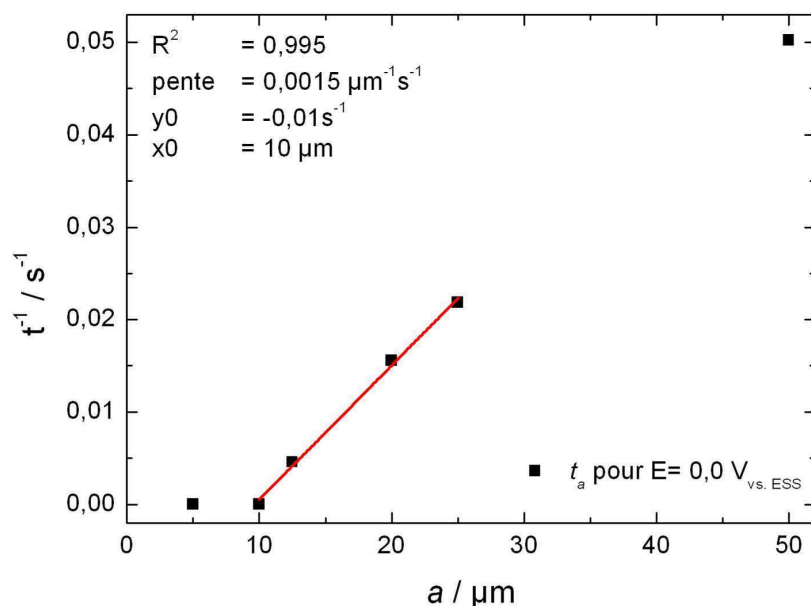


Figure 52 : Temps correspondant à l'augmentation du courant t_a en fonction du rayon de l'électrode a .

Une linéarité entre l'inverse du temps et le rayon d'électrode est obtenue pour des électrodes de rayons compris entre $10 \mu\text{m} \leq a \leq 25 \mu\text{m}$. La relation linéaire passe par $a = 10 \mu\text{m}$. Ce rayon « limite » correspond à une valeur en dessous de laquelle le cycle autocatalytique n'est jamais enclenché. Pour des électrodes plus grandes ($a > 25 \mu\text{m}$) la linéarité n'est plus observée, car la convection naturelle ne peut plus être négligée, ce qui limite l'accumulation d'espèces à l'électrode. Il est ainsi constaté qu'un paramètre temporel caractéristique t_a existe pour l'enclenchement du mécanisme, qui est fonction de la taille de l'électrode. Si le temps d'accumulation ($t < t_a$) est trop faible, la régénération de l'espèce électroactive n'a pas lieu. En outre le temps nécessaire pour cette accumulation décroît avec le rayon. Ce paramètre caractéristique doit être également observé également au cours d'un balayage de potentiel. L'influence de la vitesse de balayage est présentée sur la Figure 53.

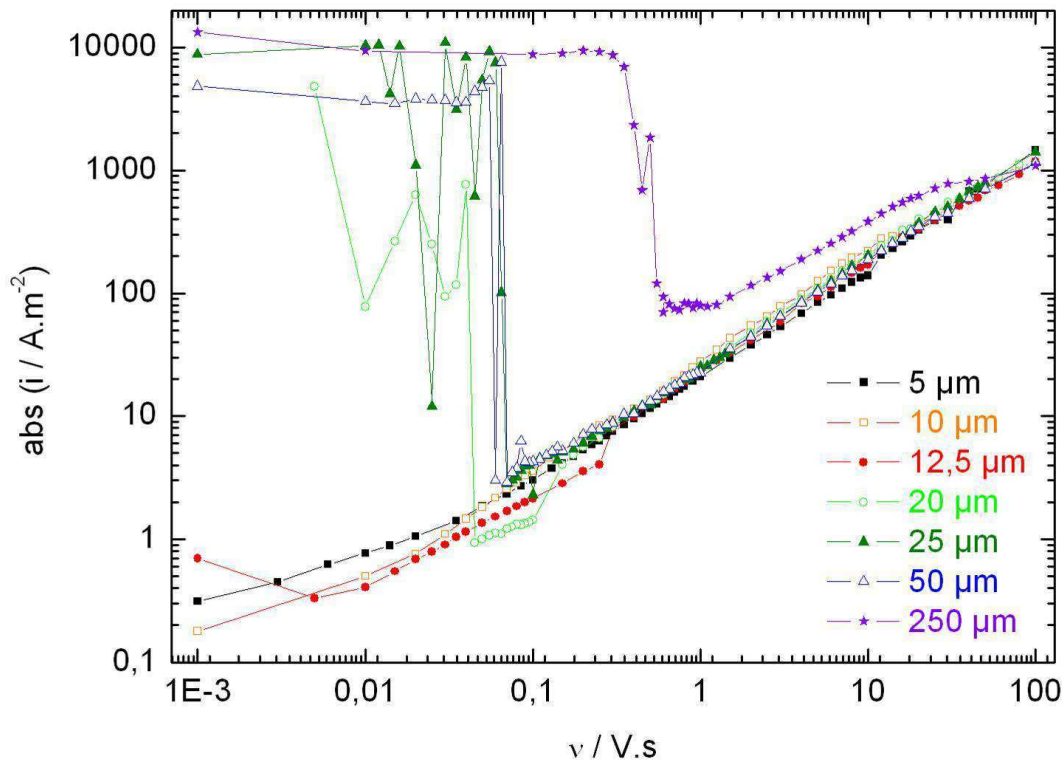


Figure 53 : Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité du courant à $0,025 V_{vs.ESS}$, conditions identiques à celles de la Figure 49.

Comme pour les essais chronoampérométriques, deux comportements différents sont observés. Le courant diminue de manière monotone avec la vitesse de balayage pour les électrodes de 5 et 10 μm de rayon sur toute la gamme de vitesse. Un enclenchement du mécanisme autocatalytique n'est jamais observé pour de telles électrodes. Pour des rayons plus grands, trois zones différentes sont observées comme décrit auparavant pour l'électrode de 250 μm de rayon (cf. Figure 46). De manière similaire aux essais chronoampérométriques, un paramètre temporel caractéristique peut être déterminé. Ce paramètre est là encore fonction du rayon et c'est la vitesse de balayage critique v_c , où l'enclenchement du mécanisme autocatalytique a lieu qui contrôle le système. Les valeurs de v_c sont tracées en fonction du rayon de l'électrode sur la Figure 54.

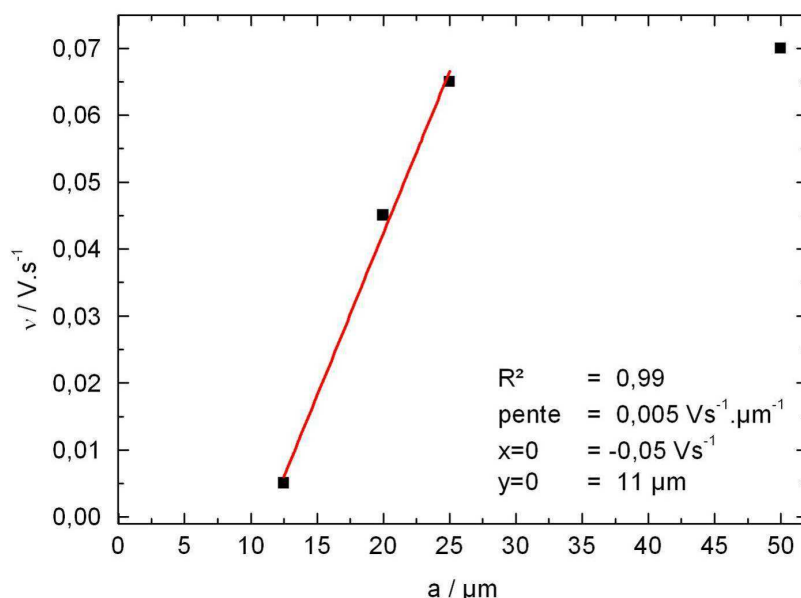


Figure 54 : Vitesse de balayage caractéristique v_a correspondant à l'augmentation du courant en fonction du rayon de l'électrode a .

Comme pour les essais de chronoampérométrie, une linéarité est observée pour des valeurs de rayon intermédiaires (12,5 μm – 25 μm). Pour des rayons d'électrode plus grands ($a > 25 \mu\text{m}$), cette linéarité ne peut plus être observée. L'intersection de la droite avec l'axe des abscisses permet de déterminer un rayon minimal pour l'enclenchement du mécanisme autocatalytique, $a = 11 \mu\text{m}$, ce qui est cohérent avec la valeur déterminée pour les mesures de chronoampérométrie.

D'un point de vue mécaniste, le rayon critique peut servir à déterminer la constante de vitesse de la régénération de l'espèce électroactive k_1 , car c'est l'étape limitante pour le processus global. On suppose pour cela que NO^+ est formé à l'électrode et que seulement sa concentration détermine la vitesse de la réduction des ions nitrate (selon Eq. (47)). La taille de la couche de diffusion z_D de NO^+ se calcule en fonction de a avec l'équation (31). Le temps nécessaire à NO^+ pour diffuser à travers cette couche de diffusion peut être déterminé à l'aide de l'équation (70).

$$t = \frac{z_D^2}{2D_i} \quad (70)$$

où D_i est le coefficient de diffusion, (pour NO^+ la valeur déterminée avec des mesures de microscopie à balayage est prise égale à $2,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (cf. § 3.4.4)).

La constante de la vitesse k_1 de la réaction régénérant l'espèce électroactive (NO^+) doit être du même ordre de grandeur que l'inverse du temps nécessaire pour la diffusion et peut donc être estimée à partir de la variation du rayon a de l'électrode. Les résultats du calcul sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Détermination de l'épaisseur de la couche de diffusion, du temps de diffusion et de la constante de vitesse de la réaction de régénération de l'espèce électroactive.
L'épaisseur de la couche de diffusion z_D a été prise égale à $0,1 \cdot c_0$.

$a / \mu\text{m}$	Epaisseur $z_D / \mu\text{m}$	Temps de diffusion t / s	Constante de vitesse k_I / s^{-1}
10	63,2	0,7	1,5
11	69,5	0,8	1,2

On en déduit une constante de vitesse de la réaction k_I d'environ $1,3 \text{ s}^{-1}$. L'ordre de grandeur de cette valeur est comparable à celui estimé avec les équations (68) et (69). La valeur est plus faible que celle déterminée par une étude par impédance électrochimique réalisée par Sicsic ($11\text{-}930 \text{ s}^{-1}$) mais l'ordre de grandeur est comparable [7]. Il faut noter que les conditions expérimentales étaient différentes pour cette étude (rotation de l'électrode, concentration en HNO_3) et un mécanisme différent a été proposé pour la modélisation des résultats.

3.3.5. Influence des ions nitrite

Il est soupçonné que des ions N(III) (NO_2^- , HNO_2 et NO^+) joue un rôle important sur le mécanisme de corrosion des aciers [6]. L'influence de la concentration des ions nitrite sur le courant d'une microélectrode a donc été analysée. Il est attendu, selon équation (47), qu'une concentration initiale non nulle de NO_2^- accélère la cinétique de la réduction des ions nitrate.

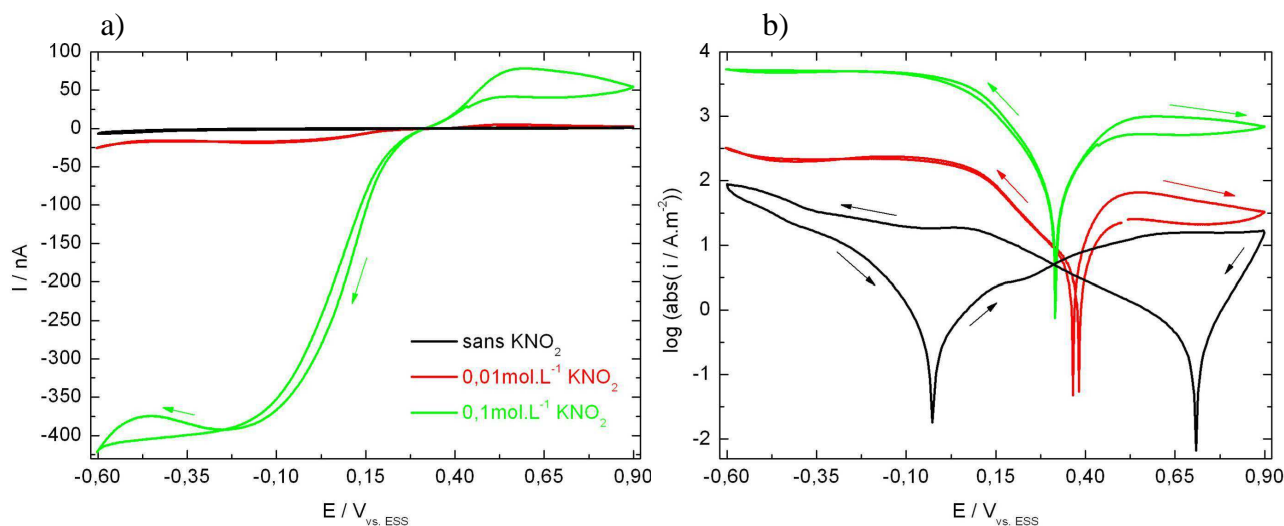


Figure 55 : Voltammétries cycliques de la réduction des ions nitrate en fonction de la concentration en nitrite sur microélectrode de Pt ($a = 5 \mu\text{m}$), a) échelle linéaire, b) échelle semi-logarithmique ; conditions : $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en HNO_3 , $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 2^{ème} cycle, $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs. ESS}}$, démarrage : direction cathodique, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

On observe effectivement une accélération de la réduction des ions nitrate sur l'UME de $5 \mu\text{m}$ de rayon. On constate également que dans de telles conditions, un mécanisme autocatalytique a lieu.

Aux potentiels plus cathodiques ($E < 0,25 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$), une grande vague autocatalytique est obtenue pour $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KNO_2 . Un courant de $4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$ est atteint, indiquant que la diffusion de HNO_3 vers l'électrode est le processus limitant. Une différenciation entre les différentes étapes de réduction des ions nitrate n'est cependant pas possible. Une concentration de KNO_2 plus importante mène à un courant plus important, sachant que le courant n'augmente pas linéairement. La cinétique de la réduction croît également avec la concentration des ions nitrite car la pente ($0,15 \text{ V}_{\text{vs.ESS}} < E < 0,40 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$) est plus grande. Sur la Figure 55 on observe également que le courant anodique augmente avec la concentration en ions nitrite. La forme du pic n'est pas sigmoïdal, comme cela est attendu pour une microélectrode, parce qu'une inhibition de l'électrode a lieu pendant le processus d'oxydation.

La densité de courant d'échange (i_0) a été calculée en fonction de la concentration en ions nitrites (c_0). La constante hétérogène a été déterminée selon l'équation (71), sachant que pour la réduction et pour l'oxydation les réactions (50) et (54) ont respectivement été supposées.

$$k_{\text{hét}} = \frac{i_0}{n \cdot F \cdot c_0} \quad (71)$$

À partir de la valeur moyenne de $k_{\text{hét}}$ ($4,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), la concentration des ions nitrite a été déterminée pour l'acide nitrique concentré. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Détermination de la densité de courant d'échange, de la constante hétérogène et de la concentration en ions nitrites N(III) dans l'acide nitrique concentré (pur).

Solution	$i_0 / \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	$k_{\text{hét}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$[\text{N(III)}] / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
HNO_3 concentré	0,26	----	0,59
$0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KNO}_2$	3,7	$3,8 \cdot 10^{-6}$	10
$0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KNO}_2$	50,2	$5,2 \cdot 10^{-6}$	100

La concentration naturelle de N(III) est beaucoup plus grande que ce que prévoit les études thermodynamiques pour une concentration de $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en HNO_3 (environ 10^{-8} - $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) [6, 7, 27]. Néanmoins, il est à noter que l'étape de transfert de charge peut changer en présence des ions nitrite, ce qui pourrait être une limitation de cette détermination.

La concentration des espèces N(III) dans la solution HNO_3 concentré c_0 peut également être déterminée avec le saut de potentiel de l'électrode de $250 \mu\text{m}$ à $0,9 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ selon l'équation de Cottrell (72) et en supposant que seulement des espèces N(III) sont oxydées à ce potentiel.

$$i = n \cdot F \cdot c_0 \cdot \left(\frac{D_i}{\pi \cdot t} \right)^{1/2} \quad (72)$$

Pour $n = 2$ et un coefficient de diffusion de $2,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, une concentration c_0 de $0,43 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

est obtenue. Cette concentration est proche de celle obtenue dans le Tableau 8. On en déduit que les études thermodynamiques ne sont vraisemblablement pas en mesure de prédire la bonne valeur de la concentration des espèces N(III) dans l'acide nitrique concentré.

3.3.6. Influence des ions de fer

L'oxydation des ions ferreux (Fe^{2+}) dans l'acide nitrique a lieu spontanément et de manière autocatalytique, sachant que NO^+ est le médiateur redox principal [39, 40, 87]. L'influence de la concentration en ions fer sur la voltammétrie cyclique en milieu acide nitrique concentré est présentée sur la Figure 56.

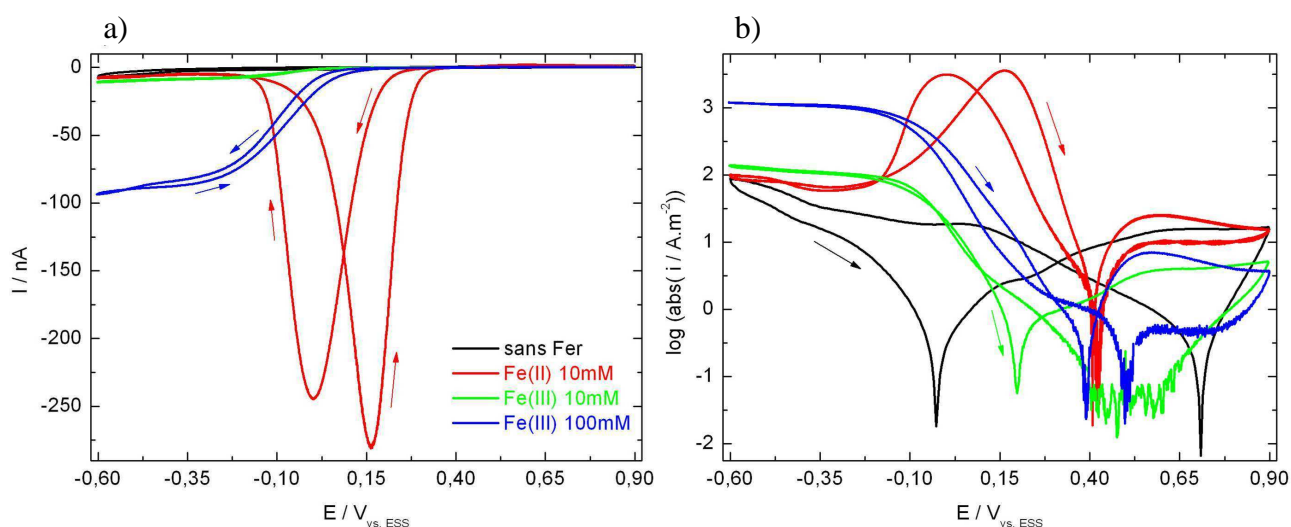
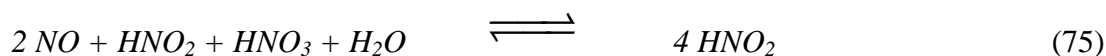
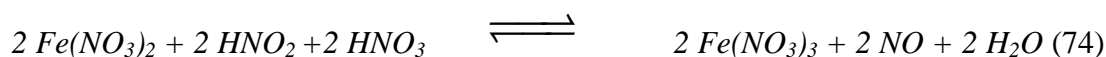
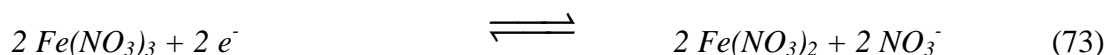
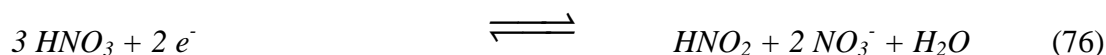


Figure 56 : Réduction des ions nitrate en fonction de la concentration en ions ferreux et ferriques sur une UME de 5 μm de rayon, Voltammétries cycliques a) échelle linéaire, b) échelle semi-logarithmique ; conditions : 8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 , $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 2^{ème} cycle, $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, démarrage : direction cathodique, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

On observe que des ions ferreux causent une augmentation du courant de réduction entre $-0,10 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ et $0,25 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$. Dans cette gamme de potentiel, un pic avec une hystérésis entre le balayage anodique et cathodique est observé. Le potentiel d'équilibre du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ se situe à $0,12 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, celui du couple Fe^{2+}/Fe à $-1,09 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$. Le Fe^{2+} ne peut donc pas être réduit dans de telles conditions. Cependant le couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pourrait jouer un rôle, mais une concentration similaire en ions ferriques (Fe^{3+}) ne montre qu'une faible influence sur le courant dans cette gamme de potentiel. Une concentration plus importante de ces ions ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) montre une vague de réduction entre $-0,6 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ et $-0,05 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$. Cette vague de réduction correspond donc à la réduction des ions ferriques, ce qui permet de supposer qu'un mécanisme autocatalytique a lieu. Le schéma réactionnel suivant est proposé [40] :



Ce qui correspond à la réaction globale suivante :



On peut constater que pour chaque ion ferrique qui est oxydé 0,5 molécules de HNO₂ sont formés, ce qui accélère au fur et à mesure la vitesse de la re-oxydation des ions ferriques. Selon ce mécanisme réactionnel les ions ferreux sont directement oxydés en ions ferriques, sachant que HNO₂ est formé. Le pic de courant entre -0,10 V_{vs.ESS} et 0,25 V_{vs.ESS} peut donc être associé aux ions NO⁺. L'hystérésis apparaît vraisemblablement à cause d'un blocage de la surface d'électrode par les espèces N₂O au cours du balayage anodique, et qui doivent être ré-oxydé avant.

3.4. Comportement du système sur un substrat inerte

3.4.1. Objectif

Dans cette partie expérimentale les réactions à l'interface d'un substrat de ruthénium, puis d'un substrat de platine, sont étudiées. Cela nous permet de comprendre les mécanismes mis en jeu sur un substrat inerte. Par conséquent la réduction des ions nitrates peut être analysée sans qu'il y ait d'interférents liés à la dissolution du matériau. En outre, ces analyses permettent la compréhension du mécanisme de réduction des ions nitrate sur ces deux platinoïdes, ce qui peut également fournir des indices pour le processus ayant lieu sur l'acier en présence des particules de platinoïdes.

3.4.2. Phénomène du feedback positif sur ruthénium dans HNO₃

Une courbe d'approche en milieu acide nitrique concentré est présentée sur la Figure 57 pour un substrat de ruthénium métallique.

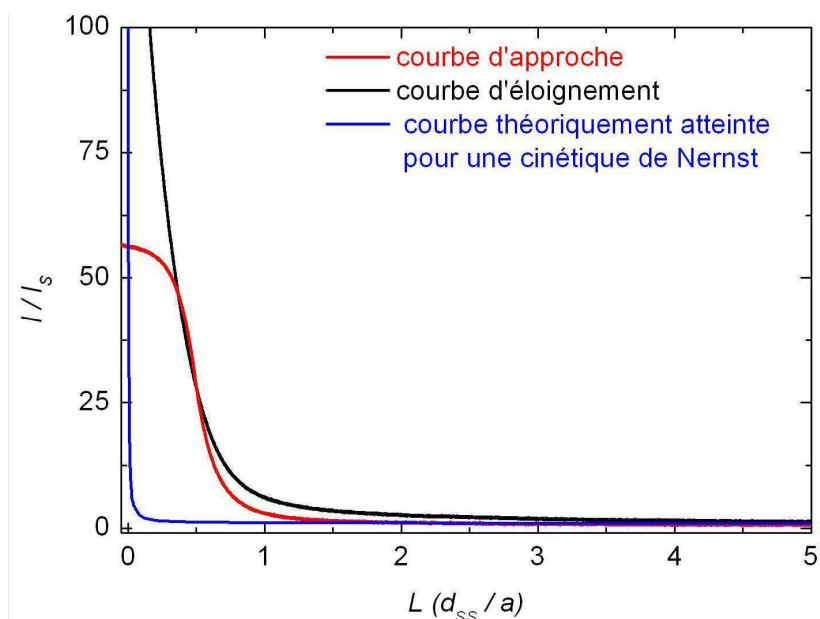


Figure 57 : Courbe d'approche et courbe d'éloignement pour une sonde de Pt de 5 μm de rayon sur un substrat de ruthénium, et comparaison avec une courbe attendue pour une cinétique de type « Nernstien » (cf. Figure 36b) Conditions : HNO_3 8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25$ °C, $E_{\text{Substrat}} = \text{OCP}$ (0,393 $\text{V}_{\text{vs.ESS}}$), $RG = 10$, $E_{\text{sonde}} = 0,1$ $\text{V}_{\text{vs.ESS}}$, $v_{\text{SONDE}} = 0,1$ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

On observe que la courbe d'approche et la courbe d'éloignement montrent un comportement de type feedback positif. L'espèce électroactive est donc régénérée quand la sonde est proche du substrat. Il faut noter que la sonde est polarisée à un potentiel où le mécanisme autocatalytique de Schmid a lieu. L'augmentation du courant de la sonde près du substrat commence à environ 10 μm de l'électrode. À cette distance, le feedback positif classique d'un processus simple avec une cinétique de type Nernstien (équation (37)) est encore faible et ne peut pas être à l'origine de l'augmentation du courant de la sonde. Dans le Tableau 9 il est ainsi mis en évidence qu'il ne peut pas s'agir d'un feedback positif classique.

Tableau 9 : Calcul de l'efficacité de la collection selon équation (41) pour différentes distances L . I_s , I_{ISO} et I_{cond} sont calculés selon les équations (30), (36) et (37).

L	I_{ISO} / I_s	I_{cond} / I_s	$I_{mesuré} / I_{s_mesuré}$	η
0,2	0,124	4,600	54,3	1,03
0,5	0,284	2,290	28,0	1,13
1	0,488	1,578	2,98	1,21
2	0,719	1,266	1,12	0,83

Le courant mesuré ($I_{mesuré}$) est plus grand aux distances L plus faible que ce qu'il est attendu pour une cinétique de type Nernstien au niveau des deux électrodes (I_{cond}). Par conséquent, l'efficacité de collection η est supérieure à 1, valeur impossible pour un feedback positif classique. Il est supposé que la réaction chimique qui régénère l'espèce électroactive est à l'origine de l'augmentation du

courant près du substrat. On en déduit alors que la régénération de l'espèce électroactive NO^+ est liée à la présence du substrat (réactions (45) et (52)-(55)). Théoriquement la géométrie du système sonde-substrat pourrait causer l'accumulation des espèces réduites azotées qui pourrait interférer avec la mesure (petit volume entre le substrat et la sonde). Afin d'exclure un effet de la géométrie sur les courbes d'approche, une mesure sur un substrat isolant a été réalisée (Figure 58).

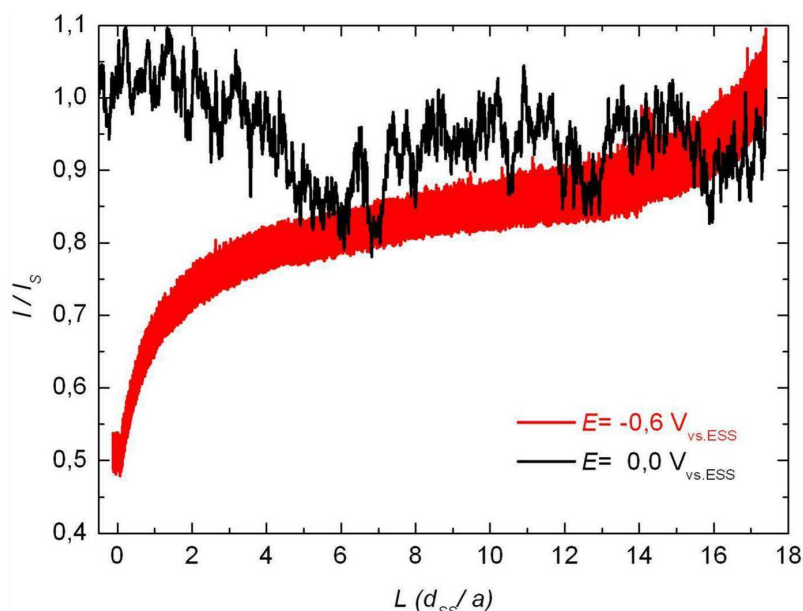


Figure 58 : Courbes d'approche d'une sonde de Pt de 5 μm de rayon sur un substrat isolant (verre) pour deux potentiels différents de la sonde. Conditions : HNO_3 8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25$ °C, $RG = 10$, $v_{\text{SONDE}} = 0,1$ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

À un potentiel de $-0,6$ $\text{V}_{\text{vs.ESS}}$, un comportement du type negative feedback est observé. Pour un potentiel de $0,0$ $\text{V}_{\text{vs.ESS}}$ aucune tendance n'a été observée au cours de l'approche de la sonde ni pour les autres potentiels analysés. Cependant il faut noter qu'un feedback positif est obtenu pour des valeurs RG très grand ($RG > 50$) car dans ce cas la solution entre les deux substrat est confinée ce qui provoque une accumulation des espèces réduites dans la couche mince. Cependant le feedback positif observé sur la Figure 57 ne s'explique pas par la géométrie du système ($RG = 10$). On peut conclure que le feedback positif est lié à l'environnement chimique du substrat de ruthénium et le mécanisme autocatalytique est enclenché suite à une accumulation dans la couche mince au voisinage du ruthénium.

On met en évidence sur la Figure 59 que le courant de la sonde est très dépendant de la distance d_{SS} .

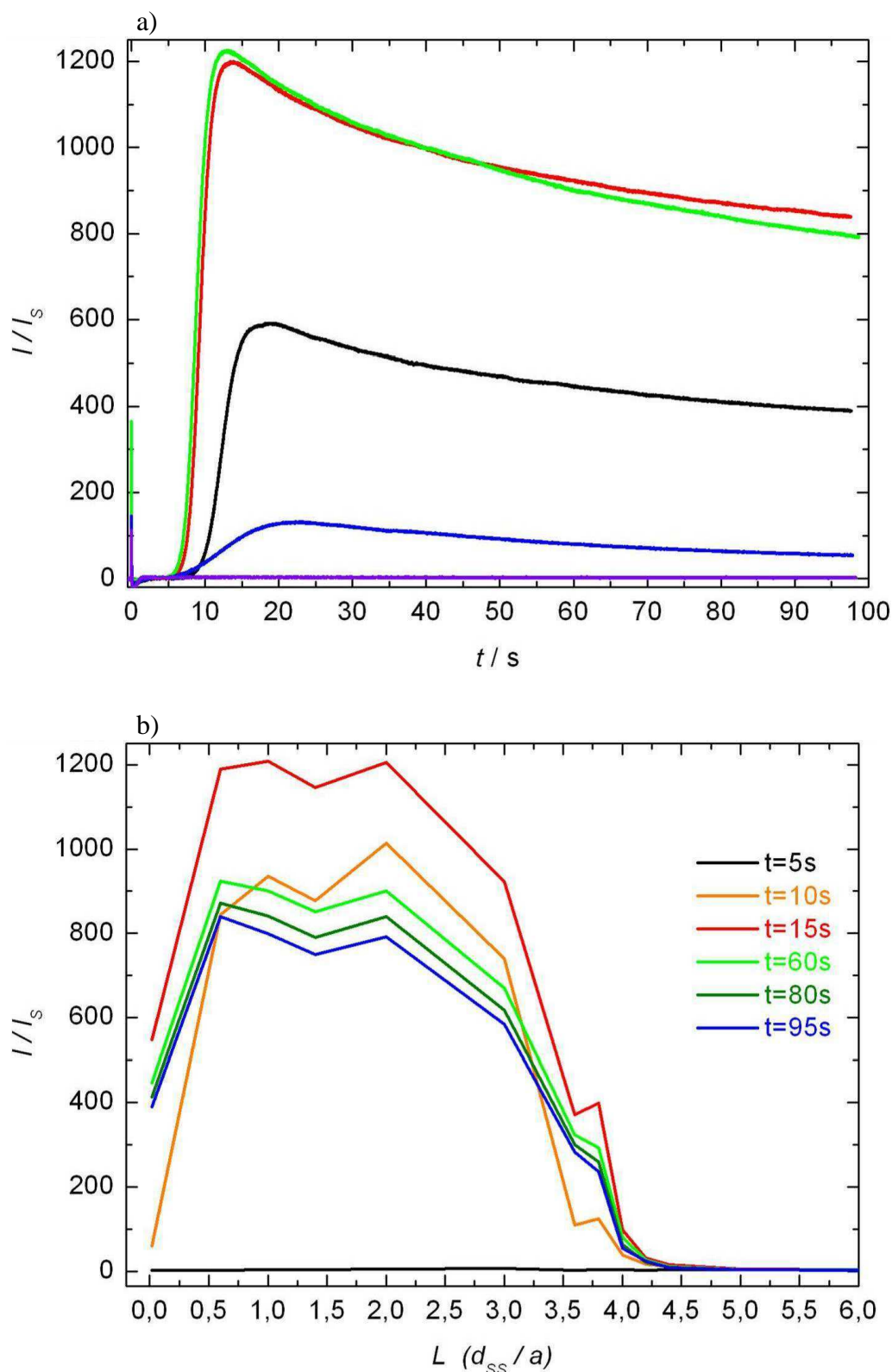


Figure 59 : a) Chronoampérométries de la sonde en fonction de la distance d_{SS} . $d_{SS} = -0,1 \mu\text{m}$, $-3 \mu\text{m}$, $-10 \mu\text{m}$, $-20 \mu\text{m}$, $-30 \mu\text{m}$, b) mêmes expériences, courbes quasi-stationnaires du courant normé pour différents temps en fonction de la distance. Conditions : HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_{\text{Substrat}} = \text{OCP}$ ($0,393 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$) $RG = 10$, $a = 5 \mu\text{m}$, $E_{\text{Sonde}} = 0,1 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$) saut de potentiel de $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$.

Sur la Figure 59a, les chronoampérométries de la sonde sont présentées pour quelques distances d_{SS} caractéristiques. On observe que le courant diminue initialement puis il augmente rapidement après environ 5 à 15 secondes, augmentation liée à l'enclenchement du cycle autocatalytique. Les densités de courant atteignent des valeurs de $2 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$. Après avoir atteint un maximum le courant diminue légèrement jusqu'à la fin de l'expérience, vraisemblablement à cause d'un processus d'inhibition au niveau de la sonde. Le courant est fonction de la distance d_{SS} . Il est intéressant de noter qu'un maximum du courant est atteint pour $d_{SS} = 5\text{-}10 \text{ }\mu\text{m}$, et le maximum du courant est atteint plus vite (Figure 59a). Pour ces distances, le courant n'est pas une fonction apparente de la distance (plateau observé sur la Figure 59b). Aux distances d_{SS} plus importantes le courant diminue rapidement et le maximum est atteint plus tard. À partir de $25 \text{ }\mu\text{m}$ de distance, l'influence du substrat sur le courant de la sonde est négligeable (Figure 59b). On en déduit que la concentration élevée d'une espèce azotée réduite près du substrat cause un courant plus grand au niveau de la sonde, car le gradient de concentration augmente le courant de la sonde aux distances $d_{SS} < 25 \text{ }\mu\text{m}$.

La formation du plateau de densité de courant ($2 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$) aux faibles distances $d_{SS} < 10 \text{ }\mu\text{m}$ pourrait être liée aux phénomènes suivants :

- la diffusion des espèces majeures (H^+/NO_3^-) est limitante,
- l'espèce détectée est formée par une réaction chimique dans la solution à ces distances d_{SS} ,
- le petit volume entre la sonde et le substrat conditionne l'accumulation des espèces réduites par la sonde.

L'apparition d'un courant limite pour la sonde ne peut pas expliquer la diminution du courant près de l'interface ($d_{SS} < 5 \text{ }\mu\text{m}$). Si l'effet de la géométrie est négligeable, le plateau de courant pourrait s'expliquer par l'apparition de l'espèce électroactive (lié à une réaction chimique homogène) à ces distances. Par conséquent le courant de la sonde est plus faible très proche de l'interface du substrat.

Cependant, le fait de travailler dans un petit volume pourrait également expliquer ce comportement, car dans ce cas la concentration en HNO_3 devant l'électrode est vraisemblablement très inférieure et la régénération de l'espèce électroactive moins efficace. Ce confinement pourrait limiter le courant maximal de la sonde. On en déduit que la géométrie du système confiné peut engendrer un effet non négligeable.

3.4.3. Identification des espèces libérées sur ruthénium à OCP

Nous avons pu mettre en évidence que des espèces azotées réduites sont libérées par le substrat de ruthénium à l'OCP, mais le problème de leur identification se pose. Afin de pouvoir trouver une réponse à ce problème, le potentiel de la sonde (que l'on a positionnée proche du substrat) a été balayé et le résultat est présenté sur la Figure 60.

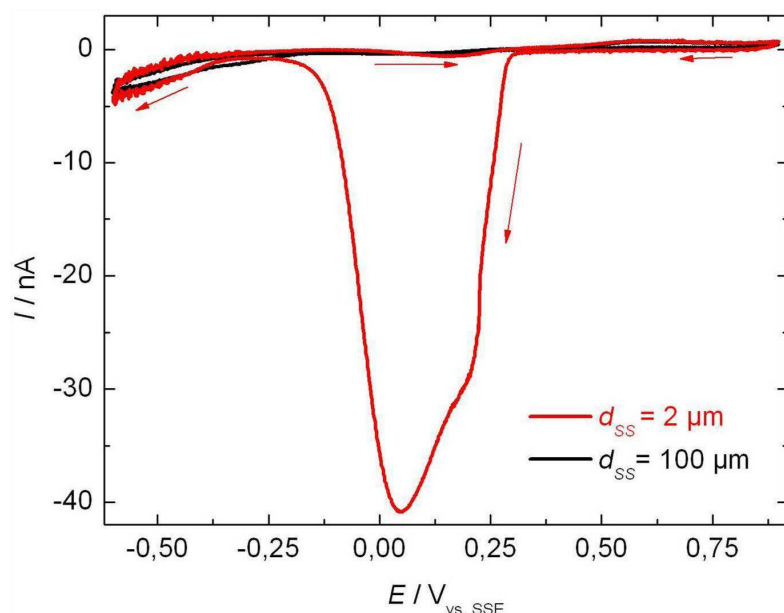


Figure 60 : Voltammétries cycliques de la sonde de Pt sur un substrat de ruthénium métallique à OCP en fonction de la distance ; conditions : HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_{\text{Substrat}} = \text{OCP}$ ($0,393 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$), $RG = 10$, $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, démarrage cathodique.

Le balayage du potentiel de la sonde proche du substrat ($2 \text{ }\mu\text{m}$) mène à un pic entre $-0,05 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ et $0,25 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ avec un épaulement à $0,20 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$. À la vitesse de balayage choisie, aucun pic n'apparaît aux distances plus importantes (*e.g.* $100 \text{ }\mu\text{m}$). Il est intéressant de noter que le balayage anodique ne montre pas ce pic, un phénomène déjà observé auparavant et qui s'explique vraisemblablement par le blocage de la surface active de la sonde par une espèce azotée réduite (N_2O). Aux autres potentiels la proximité du substrat n'a qu'une influence limitée (par exemple aux potentiels anodiques), voire aucune influence.

Une courbe de polarisation quasi-stationnaire de la sonde a également été effectuée ; le résultat est présenté sur la Figure 61. On retrouve globalement un comportement analogue à la voltammétrie. Deux pics peuvent être distingués sur la Figure 61, un pic à $0,25 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ et l'autre à $0,0 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$. Ces résultats sont en bon accord avec les observations précédentes.

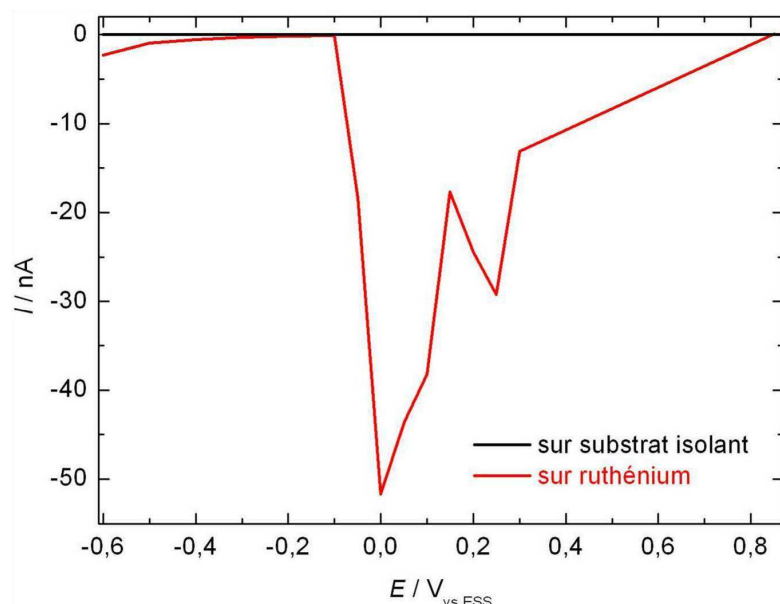


Figure 61 : Courbes de polarisation quasi-stationnaires (I_{Sonde} après 200 s) près du substrat du ruthénium métallique et du substrat isolant (verre); conditions : HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_{Substrat} = \text{OCP}$ ($0,393 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$), $RG = 10$, $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{SS} = 2 \text{ }\mu\text{m}$, saut du potentiel de $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$.

Sur le domaine de potentiel des deux pics, les deux mécanismes de Schmid et de Vetter ont lieu sur platine. On en déduit que les espèces libérées au niveau du substrat participent à l'augmentation du courant de la sonde. Dans la gamme de potentiels de $-0,05 \text{ V}_{\text{vs.ESS}} - 0,20 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, les espèces NO^+ et NO_2 pourraient accélérer la cinétique de la réduction des ions nitrate, tandis que sur le domaine $0,20 \text{ V}_{\text{vs.ESS}} - 0,25 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, NO_2 aurait plutôt une telle influence, bien que NO^+ puisse également jouer un rôle non négligeable (cf. Figure 39).

En supposant qu'il ne s'agisse que de NO^+ , qui diffuse dans la solution, la pente observée aux grandes distances sur la Figure 61 peut servir pour calculer la concentration de l'espèce électroactive au voisinage du substrat à partir des équations (30) et (26) (en supposant que l'étape limitante au niveau de la sonde soit le transport de matière). Les résultats sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Calcul de la concentration de l'espèce électroactive $[\text{NO}^+]_{z=CD}$ et du gradient dans la couche de diffusion en supposant $n = 1$, et $D = 2,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

$\left[\frac{dI}{dz}\right]_{z=IS} / \text{A}\cdot\text{m}^{-1}$	$\left[\frac{d[\text{NO}^+]}{dz}\right]_{z=CD} / \text{mol}\cdot\text{m}^{-4}$	$\Delta[\text{NO}^+] / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{NO}^+]_{z=CD} / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Avec $c_0 = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0,0093	166186	1,66	1,67

On détermine une concentration de $1,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ en NO^+ pour les distances correspondant au plateau de courant (cf. Figure 59b), ce qui est bien plus important que la concentration au sein de la solution c_0 ($10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Cependant il faut garder à l'esprit que ce calcul a été réalisé avec l'hypothèse du transport de matière limitant au niveau de la sonde.

3.4.4. Identification des espèces libérées sur ruthénium sous polarisation

L'analyse précédente nous a permis d'analyser le processus sur le ruthénium à l'OCP. Une seconde série d'expériences a été effectuée afin de comprendre la cinétique de la réduction des ions nitrate sur ruthénium polarisé. Une voltammétrie du substrat avec une chronoampérométrie simultanée de la sonde en fonction de la distance d_{SS} est présentée sur la Figure 62.

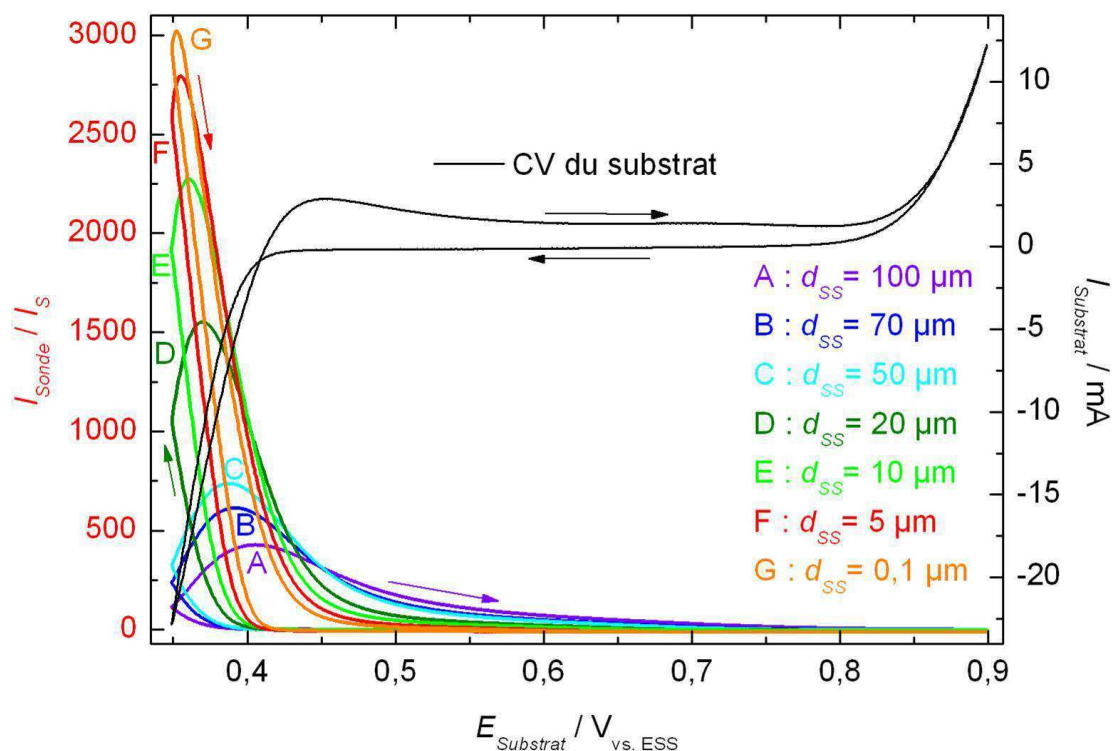


Figure 62 : Voltammétries cycliques du substrat avec les chronoampérométries simultanées de la sonde en fonction de la distance d_{SS} . Conditions : HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $RG = 10$, $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $E_{\text{Sonde}} : 0,85 \text{ V}_{\text{vs. ESS}}$, $v_{\text{Substrat}} = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, 2^{ème} cycle, $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs. ESS}}$, démarrage cathodique.

La sonde est polarisée à un potentiel anodique afin de détecter les espèces libérées par le substrat sans enclenchement du cycle autocatalytique sur la sonde. On observe une vague de réduction au niveau du substrat entre $0,35 \text{ V}_{\text{vs. ESS}}$ et $0,4 \text{ V}_{\text{vs. ESS}}$. Peu ou prou simultanément, un pic de courant anodique apparaît sur la sonde. Les espèces libérées sur le substrat peuvent donc être re-oxydées à la sonde. On n'observe qu'un pic pour le substrat et un pic pour sonde. On peut donc supposer qu'un seul processus de réduction a lieu sur le substrat. Comme il est probable que des processus de réductions similaires au cas d'un substrat de platine aient lieu, on soupçonne la formation de NO (réaction (54)) comme étape de transfert de charge et la formation de NO^+ en solution (via réaction (45)).

La réponse associée à la sonde montre une réelle dépendance du courant avec la distance d_{SS} . Les courants sont d'autant plus élevés que la distance est faible. L'évolution du courant maximal de la sonde en fonction de la distance est reportée sur la Figure 63a. Le courant augmente

exponentiellement lorsque la distance diminue. L'augmentation du courant est liée au profil de concentration des espèces formées au niveau du substrat.

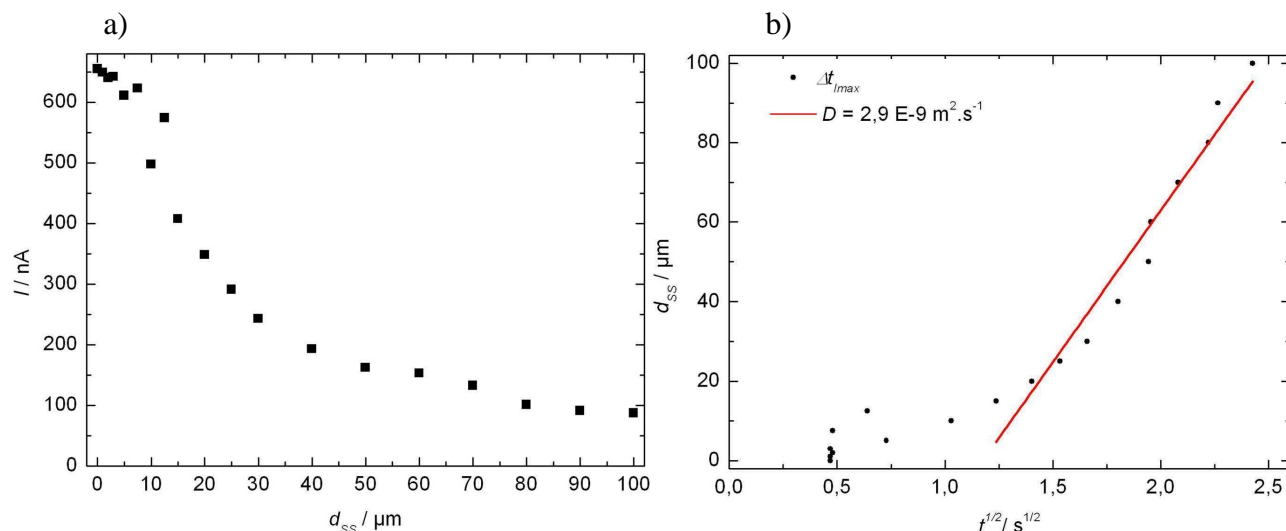


Figure 63 : Synthèse des résultats de la Figure 62. a) Courant maximal de la sonde en fonction de la distance d_{SS} , b) Délai entre la valeur maximale du courant de la sonde et celle du substrat et détermination du coefficient de diffusion (Conditions cf. Figure 62). Détermination du coefficient de diffusion selon équation (70).

La Figure 63b présente le décalage de temps entre la valeur maximale du courant de la sonde et celle du substrat en fonction de la distance d_{SS} . Une proportionnalité entre la racine du décalage du temps et de la distance est observée pour les valeurs d_{SS} les plus grandes ($d_{SS} > 10 \mu\text{m}$). La simplification qu'une seule espèce diffuse et se réoxyde sur la sonde permet d'estimer le coefficient de diffusion de cette espèce (selon équation (70)) [59]. Une valeur du coefficient de diffusion de $2,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est ainsi obtenue. Une espèce formée pendant la réduction des ions nitrate est NO et le coefficient de diffusion de NO_{aq} en milieux aqueux est de $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [88]. Cependant cette espèce n'est pas stable en milieu acide nitrique concentré et réagit rapidement *via* la réaction (45). Des espèces plus stables sont NO^+ (et NO_2) qui sont régénérées par des réactions chimiques dans HNO_3 . Dans la littérature, les valeurs du coefficient de diffusion pour des ions N(III) en solutions aqueuses sont généralement comprises entre $8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $3,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [45, 89]. Des études électrochimiques récentes en milieu HNO_3 concentré ont permis de déterminer une valeur de $1,8 \pm 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [7] (à température ambiante) et $2 \pm 4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [30] (à 100°C). Le coefficient de diffusion pour l'espèce $\text{NO}_{2(\text{aq})}$ est de $1,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en milieu aqueux [90, 91].

On observe également que les points aux distances faibles ($d < 10 \mu\text{m}$) ne suivent pas la linéarité. En outre, cette droite ne passe pas par l'origine. Il se peut que ces observations soient liées au fait que l'espèce qui diffuse aux grandes distances est formée par une réaction chimique aux petites distances. La formation d'une espèce dans la solution près du substrat est caractéristique pour un mécanisme homogène comme celui de Schmid. Cela pourrait également être l'explication pour le

comportement observé sur la Figure 63a aux faibles distances. Cependant il faut noter que la géométrie du système confiné pourrait être également l'origine de ce comportement.

Afin de déterminer quelle espèce est formée au cours de la vague de réduction le substrat a été polarisé à un potentiel cathodique. Simultanément une CV de la sonde, se situant près du substrat, a été effectuée (Figure 64).

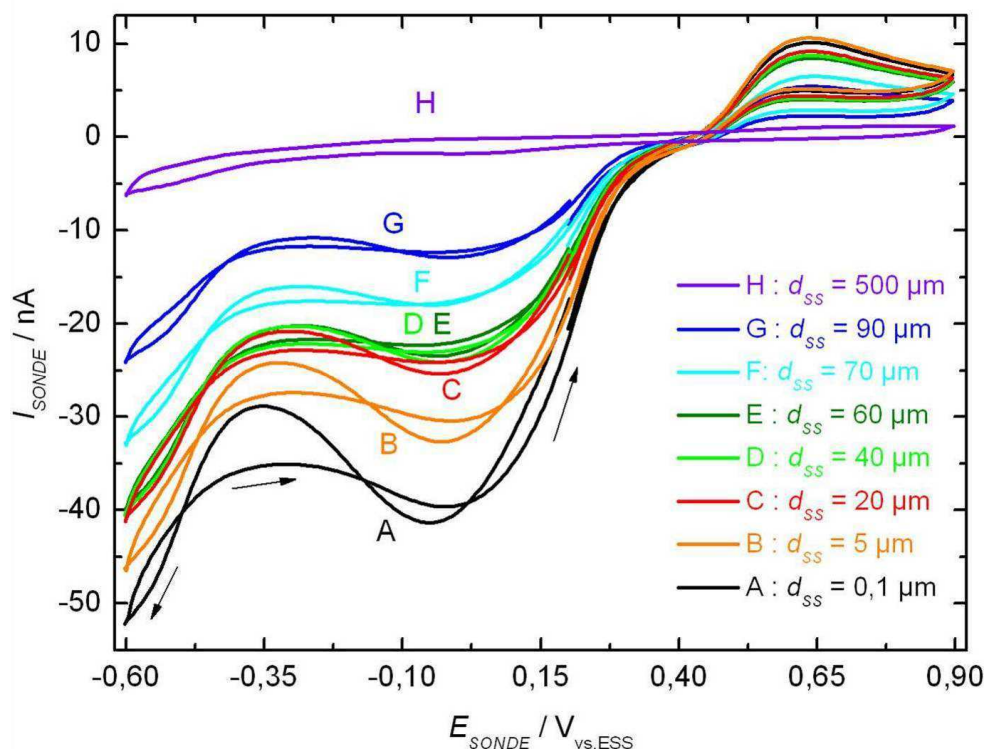


Figure 64 : Voltammétries cycliques d'une sonde de Pt de 5 μm de rayon sur un substrat de Ru polarisé en fonction de la distance. Conditions : HNO_3 8 mol·L⁻¹, $T = 25$ °C, $RG = 10$, $a = 5$ μm , $E_{Substrat} : 0,43$ V_{vs.ESS}, $v_{Sonde} = 0,1$ V·s⁻¹, 2^{ème} cycle, $E_i = 0,5$ V_{vs.ESS}, démarrage cathodique.

D'une manière comparable aux résultats précédents, on observe que le signal de la sonde dépend de la distance d_{SS} et que les courants, à potentiel donné, sont plus importants aux distances plus faibles. On constate que, quelle que soit la distance, la position des pics est identique et que l'intensité de tous ces pics diminue d'une manière comparable avec d_{SS} . Cela indique que la composition chimique ne change pas complètement en fonction de la distance, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'espèce chimique « nouvelle » qui est formée dans la solution. On en déduit que soit la formation des espèces par réaction chimique est très rapide, soit ces espèces n'ont pas d'influence sur la réponse obtenue en voltammétrie.

De plus, trois vagues principales sont observées : deux cathodiques et une anodique. La première vague cathodique (-0,10 V_{vs.ESS} – 0,25 V_{vs.ESS}) est liée aux mécanismes de Schmid et de Vetter et donc aux espèces NO_2 et NO^+ . La seconde vague cathodique est observée entre -0,6 V_{vs.ESS} et -0,4 V_{vs.ESS}. En outre, le courant de la sonde est plus important pour un potentiel correspondant à la

formation de N_2O . Cette influence pourrait s'expliquer par une concentration élevée de NO^+ ou HNO devant le substrat (cf. Figure 39). Pour des potentiels compris entre $0,5 - 0,9 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, les espèces NO_2 et NO peuvent être réoxydées (les espèces ayant un degré d'oxydation plus faible peuvent être ré-oxydées aux potentiels plus bas).

En synthétisant tous les résultats, on peut déduire que l'espèce générée en majorité par l'étape de transfert de charge sur le ruthénium sous polarisation est vraisemblablement NO , qui réagit ensuite très rapidement vers NO^+ via la réaction (45). À une distance de quelques micromètres l'espèce majoritairement présente est NO^+ , dont le coefficient de diffusion est obtenu par la mesure de la pente sur la Figure 63b. Pourtant il est possible que des espèces NO_2 et HNO soient également formées mais sont vraisemblablement des espèces minoritaires.

3.4.5. Identification des espèces libérées sur platine à OCP

Les courbes d'approche sur platine en fonction du potentiel de la sonde sont présentées sur la Figure 65.

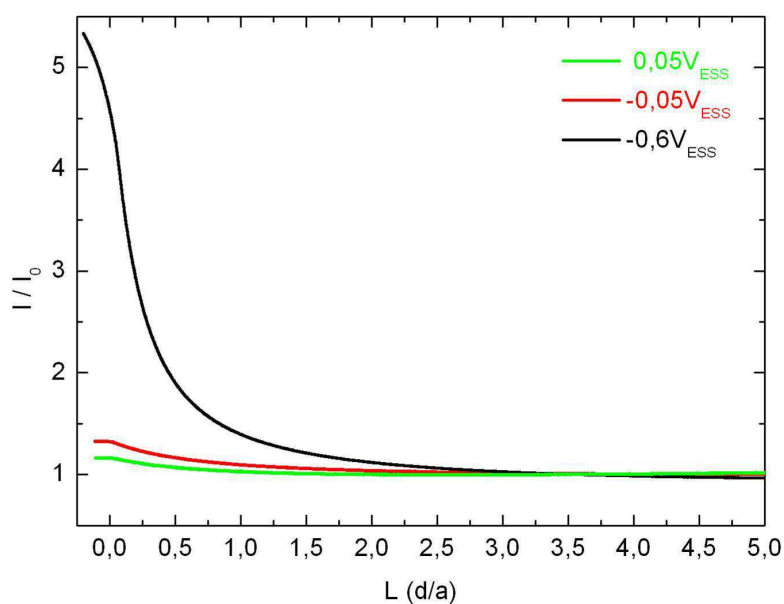


Figure 65 : Courbes d'approches d'une sonde de Pt de $5 \mu\text{m}$ de rayon sur un substrat de platine. Conditions : $\text{HNO}_3 \text{ } 8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_{\text{Substrat}} = \text{OCP}$ ($0,226 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$).

On observe un comportement très différent par rapport du substrat de ruthénium. Pour les trois potentiels appliqués un effet feedback positif est observé. Cependant, le feedback positif est plus intense pour un potentiel de $-0,6 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$. Contrairement au cas de ruthénium le plateau de courant de la sonde ne peut pas être observé proche du substrat. On soupçonne que l'espèce détectée est formée directement à l'interface du substrat par l'étape de transfert de charge. Afin d'identifier cette espèce une voltammétrie cyclique (Figure 66) et une courbe de polarisation quasi-stationnaire a été

effectuée (Figure 67).

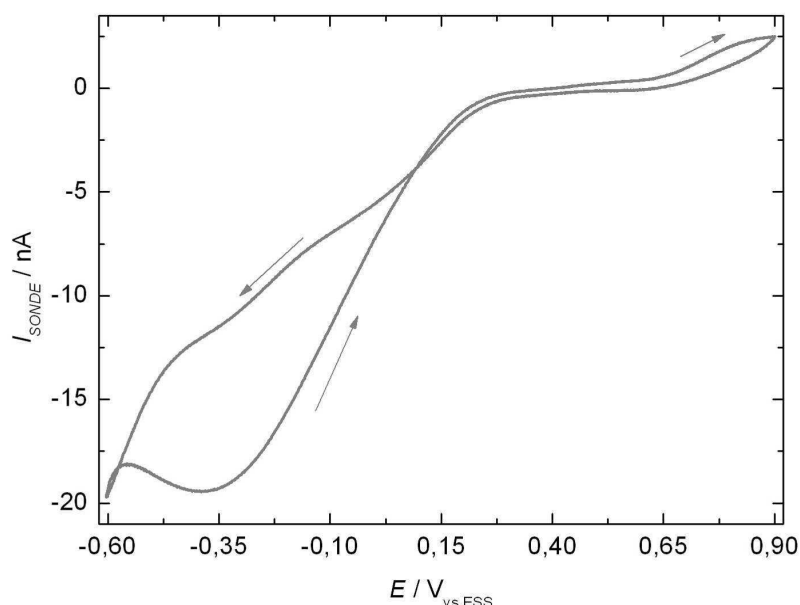


Figure 66 : Voltammétries cycliques de la sonde de Pt sur un substrat de platine à OCP en fonction de la distance ; conditions : HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_{\text{Substrat}} = \text{OCP}$ ($0,226 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$), $RG = 10$, $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, démarrage cathodique.

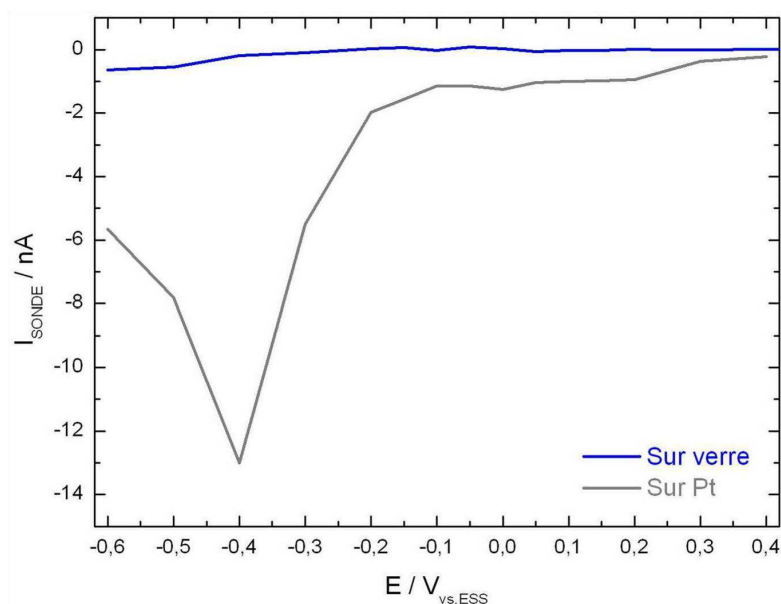


Figure 67 : Courbe de polarisation quasi-stationnaire (I_{Sonde} après 400 s) près du substrat de platine ; conditions : $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_{\text{Platine}} = \text{OCP}$ ($0,226 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$), $RG = 10$, $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{\text{SS}} = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$.

On observe un maximum de courant à $-0,4 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$. À ce potentiel, on peut supposer une influence non négligeable de l'espèce HNO , de l'espèce NO ou de l'espèce NO^+ . Comme la présence de l'espèce NO^+ génère également un courant élevé entre $-0,10 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ et $0,25 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, le comportement observé sur la Figure 67 ne s'explique pas avec l'apparition de NO^+ . En absence des espèces NO^+ et NO_2 l'espèce NO est plus stable et pourrait donc être libérée par le substrat puis détectée par la

sonde. On en déduit que l'espèce NO et/ou l'espèce HNO sont vraisemblablement formées sur platine à l'OCP.

La comparaison entre le platine et le ruthénium montre des écarts notables du signal de la sonde. On en déduit que ces différences sont liées aux différences mécanistiques. Sur les deux matériaux l'espèce NO est le produit de l'étape de transfert de charge (réaction (54)). En outre, sur le ruthénium NO₂ est formé, probablement lié à une catalyse de la réaction (48) ou *via* l'étape de transfert de charge (réaction (50)). Par conséquent la réaction (45), qui régénère NO⁺, a lieu plus rapidement.

3.5. Comportement du substrat de l'acier nu

3.5.1. Phénomène du positif feedback sur acier nu

Le mécanisme de réduction des ions nitrate est étudié sur un substrat d'acier nu en milieu acide nitrique concentré. Au potentiel de corrosion, un tel substrat subit simultanément une dissolution. Il est attendu que les produits de cette dissolution interfèrent avec le courant de la sonde, compliquant ainsi l'exploitation des résultats. Ces expériences serviront également de référence pour les essais avec un dépôt de platinoïdes sur acier.

Des courbes d'approches sur l'acier nu au potentiel de circuit ouvert sont présentées sur la Figure 68 en fonction du potentiel de la sonde.

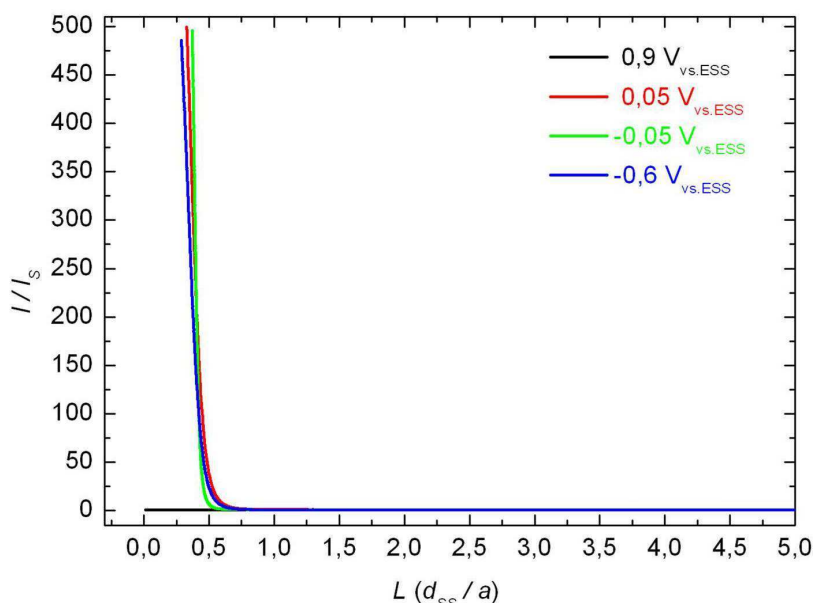


Figure 68 : Courbes d'approches d'une sonde de Pt de 5 µm de rayon sur un substrat d'acier nu à l'OCP. Conditions : 8 mol·L⁻¹ HNO₃, T = 25 °C, RG = 10, E_{acier} = OCP (≈ 0,373 V_{vs.ESS}), temps d'immersion avant essai 170 heures.

On observe que les courbes d'approche aux potentiels les plus cathodiques montrent un comportement de type positive feedback, tandis qu'à $0,9 V_{vs.ESS}$ aucun effet n'est constaté. Contrairement au cas du ruthénium métallique un effet feedback positif est observé à $-0,05 V_{vs.ESS}$ et $-0,6 V_{vs.ESS}$. Cela est lié au mécanisme de corrosion sur le substrat conduisant à la concentration élevée de certaines espèces. Afin de déterminer la nature de ces espèces, une courbe de polarisation quasi-stationnaire sur la sonde a été réalisée près de l'interface du substrat (Figure 69).

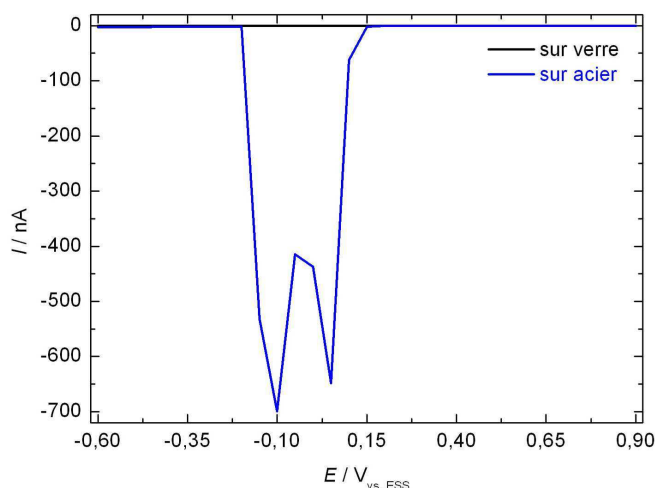


Figure 69 : Courbes de polarisation quasi-stationnaires (I_{Sonde} après 400 s) près du substrat d'acier et du substrat de verre ; échelle linéaire; conditions : HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_{acier} = \text{OCP}$ ($0,373 V_{vs.ESS}$), $RG = 10$, $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{SS} = 2 \text{ }\mu\text{m}$, saut du potentiel à partir de la valeur initiale $E_i = 0,5 V_{vs.ESS}$.

On observe deux maxima du courant de la sonde à $-0,10 V_{vs.ESS}$ et à $0,05 V_{vs.ESS}$. Les intensités du courant de la sonde sont beaucoup plus importantes que celles atteintes sur ruthénium métallique (cf. Figure 61). Ce comportement n'est pas attendu car le courant d'échange du ruthénium devrait être plus important que celui de l'acier (les concentrations des espèces réduites sont plus grandes). Les deux maxima peuvent être associés au mécanisme de Schmid, ce qui laisse supposer que l'ion NO^+ est libéré sur l'acier nu. Cependant il faut aussi prendre en considération le fait que la dissolution de l'acier a lieu simultanément. Selon la littérature, lorsque l'acier se situe dans de telles conditions (domaine passif), la libération des ions ferriques et ferreux a lieu ^[27]. En outre, les ions $Cr(III)$ et $Ni(II)$ sont également libérés et peuvent interférer sur le courant de la sonde ^[27]. La comparaison des résultats avec ceux obtenus sur une microélectrode (sans substrat) dans une solution contenant uniquement des ions ferreux (Figure 56) mène à la conclusion que la présence de ces ions pourrait également être à l'origine de ces deux pics. Sur la Figure 70 les deux courbes de polarisation quasi-stationnaires de la sonde sont présentées (une sur acier nu et une en présence d'ions ferreux).

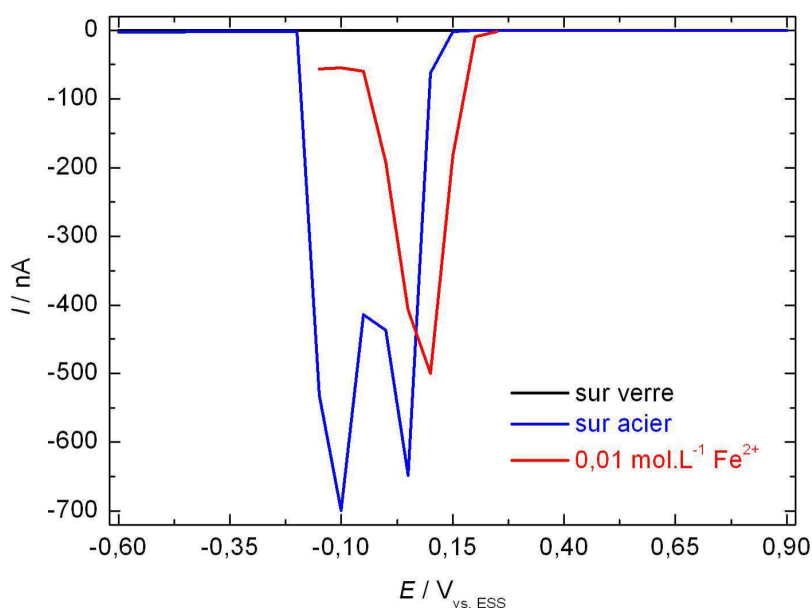


Figure 70 : Courbes de polarisation quasi-stationnaires (I_{Sonde} mesuré après 400 s) dans une solution contenant des ions ferreux, et courbes présentées sur la Figure 69a. Conditions : HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_{\text{Platine}} = \text{OCP}$ ($0,373 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$), $RG = 10$, $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{SS} = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$.

En présence d'ions ferreux on observe là aussi, un maximum pour le courant autour de $0,05 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$. Notons que les ions ferreux ne sont pas stables dans l'acide nitrique concentré, car ils réagissent rapidement *via* la réaction (74) pour former des ions ferriques, en parallèle l'espèce NO s'oxyde en ion NO^+ (*via* la réaction (75)). Il est intéressant de noter que l'espèce NO^+ est probablement le produit final de la réaction partielle cathodique de l'acier à l'OCP (mécanisme de Schmid) ainsi que celui de la réaction partielle anodique, la dissolution de l'acier (*via* la réaction (74)). Cette double génération de NO^+ est une explication plausible de l'intensité du courant plus important dans le cas de l'acier nu par rapport au cas du ruthénium métallique.

Il faut aussi noter que la courbe de polarisation quasi-stationnaire obtenue dans la solution avec des ions ferreux initialement introduits est décalée vers des potentiels plus anodiques. Ce décalage apparaît parce que l'équilibre entre NO^+ et NO_2 (réactions (43) et (49)) conduit à augmenter la concentration de NO_2 dans la solution pour une concentration en NO^+ importante. Une concentration en NO_2 plus importante augmente le courant de la sonde aux potentiels plus anodiques ($0,15 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ à $0,30 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$). À l'inverse comme il s'agit d'une réaction lente (réaction (43)) le NO_2 n'est pas formé sur l'acier nu, ce qu'il explique les courants plus faibles entre $0,15 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ et $0,30 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$.

Comme l'acier s'oxyde au fur et à mesure, il est possible que les propriétés électrochimiques de l'acier ou les réactions d'interface changent ou évoluent, voire que d'autres réactions de transfert de charge aient lieu.

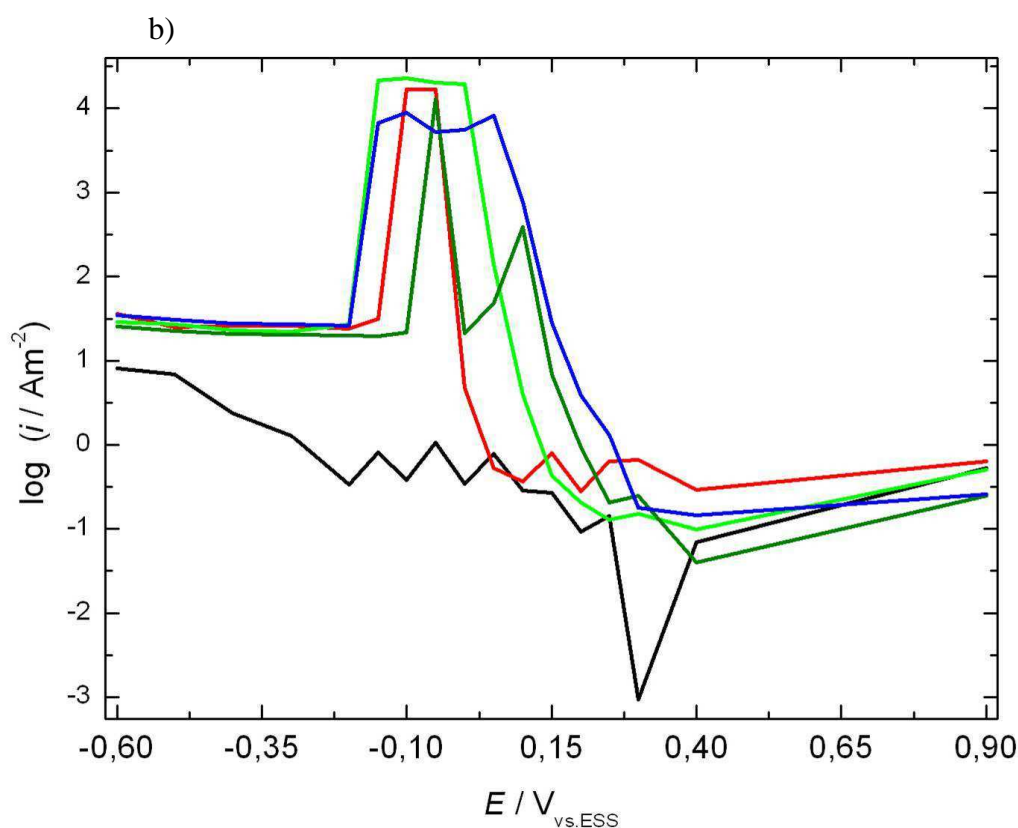
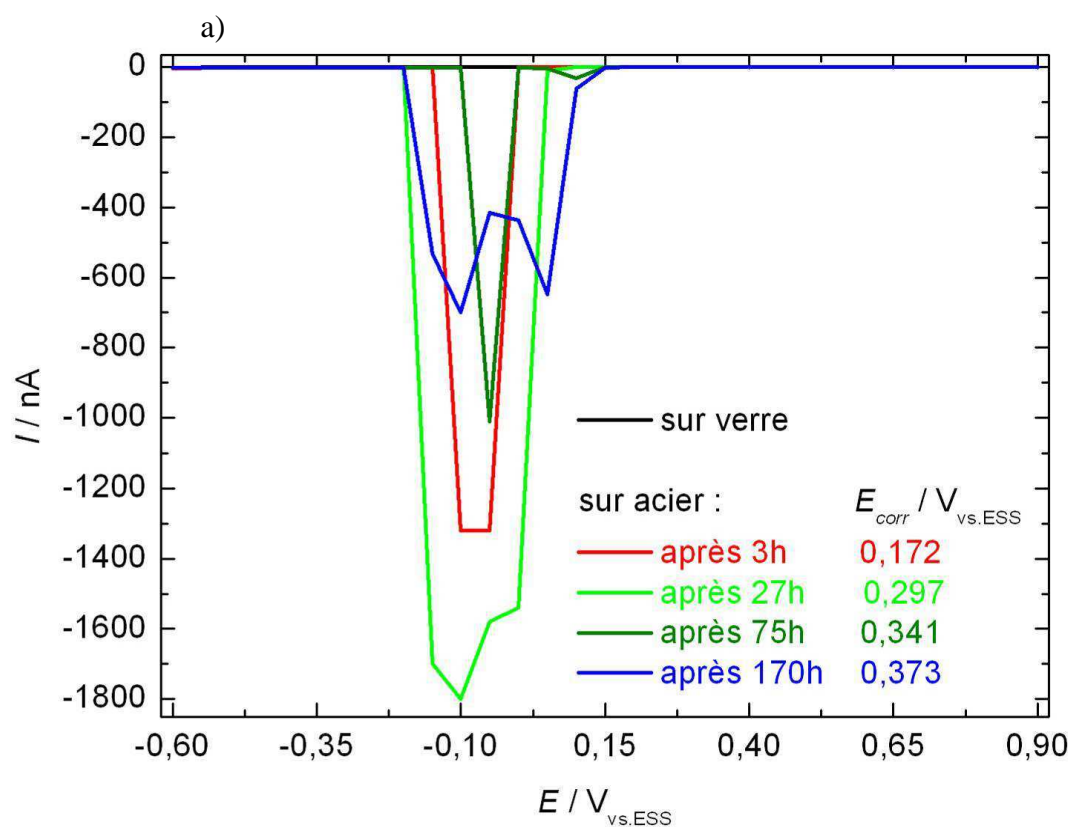


Figure 71 : Courbes de polarisation quasi-stationnaires (I_{Sonde} après 400 s) près du substrat d'acier ; a) échelle linéaire ; b) échelle semi-logarithmique ; conditions : HNO_3 8 mol·L⁻¹, $T = 25$ °C, $E_{corr} = OCP$ (les valeurs de E_{corr} mesurées après différents temps d'immersion sont reportées sur la figure, solution renouvelée quotidiennement, $RG = 10$, $a = 5$ μm , $d_{SS} = 2$ μm , $E_i = 0,5$ V_{vs.ESS}).

Plusieurs courbes de polarisation quasi-stationnaires de la sonde sur l'acier à OCP sont présentées sur la Figure 71 après différentes durées d'immersion de l'acier. On observe une évolution du pic du courant de la sonde avec le temps et une variation significative du potentiel de corrosion de l'acier. Cependant aucun nouveau pic n'apparaît au cours du temps : un tel résultat indique que ce sont toujours les mêmes espèces qui sont mises en jeu et que le mécanisme sur acier ne change pas fondamentalement. Après l'introduction de l'acier dans la solution ($E_{corr} = 0,172 \text{ V}_{vs.ESS}$, après trois heures), un seul pic étroit du courant est observé entre $-0,10 \text{ V}_{vs.ESS}$ et $0,0 \text{ V}_{vs.ESS}$. Ce pic s'élargit avec le temps simultanément avec l'évolution du potentiel E_{corr} de l'acier. Après une durée de 170 heures, le pic apparaît entre $-0,15 \text{ V}_{vs.ESS}$ et $0,10 \text{ V}_{vs.ESS}$, gamme de potentiel correspondant à la plage de réduction de l'ion NO^+ . Les différences d'intensité du courant pourraient être liées à l'incertitude liée au positionnement de la sonde ou aux légères différences de la surface active de la sonde (par exemple en lien avec son polissage). Il est également possible que ces différences se produisent à cause d'une concentration en NO^+ plus importante. Cependant on peut constater que l'ordre de grandeur du courant reste toujours le même. La différence de concentration pourrait être également à l'origine de l'élargissement du maximum, car une concentration plus importante peut enclencher le mécanisme de Schmid sur une gamme de potentiel plus large.

On observe également sur la Figure 71b un comportement de type positive feedback aux potentiels plus cathodiques ($E < -0,15 \text{ V}_{vs.ESS}$). Ce comportement peut être associé à la libération des ions ferriques par le substrat et par le mécanisme proposé précédemment (réactions (73) - (75)).

On note que le produit azoté majeur du processus de corrosion de l'acier n'est pas NO^+ .

3.6. Comportement du substrat d'acier avec un dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$

3.6.1. Feedback positif sur acier avec dépôt

Une courbe d'approche réalisée avec une sonde de Pt de $5\ \mu\text{m}$ de rayon avec un substrat d'acier couvert d'un dépôt de particules de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ est présentée sur la Figure 72.

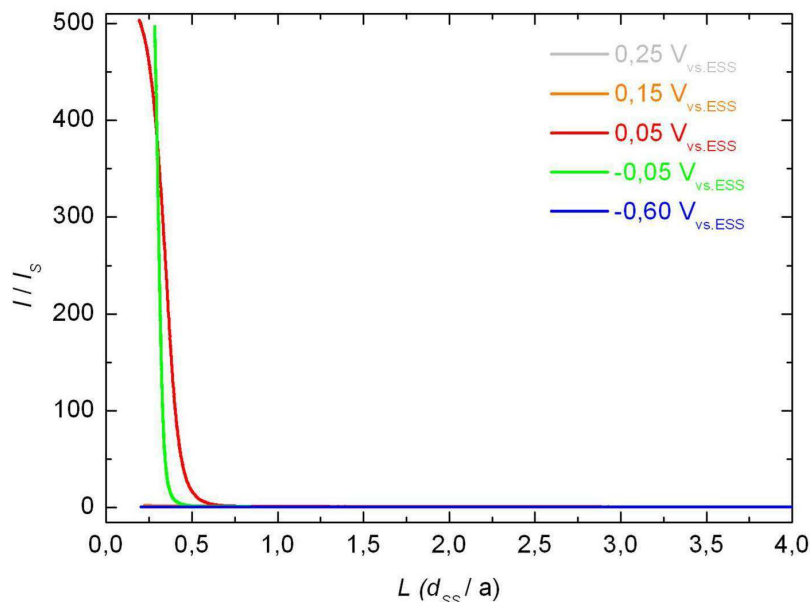


Figure 72 : Courbes d'approches d'une sonde de Pt de $5\ \mu\text{m}$ de rayon sur un substrat d'acier avec dépôt et à l'OCP. Conditions : $\text{HNO}_3\ 8\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25\ ^\circ\text{C}$, $E_{\text{acier}} = \text{OCP}\ (0,373\ \text{V}_{\text{vs.ESS}})$, temps d'immersion 168 heures.

On observe un effet feedback positif pour des potentiels de $0,05\ \text{V}_{\text{vs.ESS}}$ et $-0,05\ \text{V}_{\text{vs.ESS}}$. Une augmentation du courant plus faible peut également être observée à $0,15\ \text{V}_{\text{vs.ESS}}$ et $0,25\ \text{V}_{\text{vs.ESS}}$. Contrairement au cas de l'acier nu on n'observe pas un tel effet à $0,60\ \text{V}_{\text{vs.ESS}}$. Les réponses différentes de la sonde pourraient s'expliquer par une modification du profil de concentration car la présence du dépôt de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ modifie le mécanisme.

3.6.2. Identification des espèces libérées par l'acier avec un dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Afin de déterminer les espèces libérées au niveau de l'acier avec dépôt, une courbe de polarisation quasi-stationnaire a été effectuée (Figure 73).

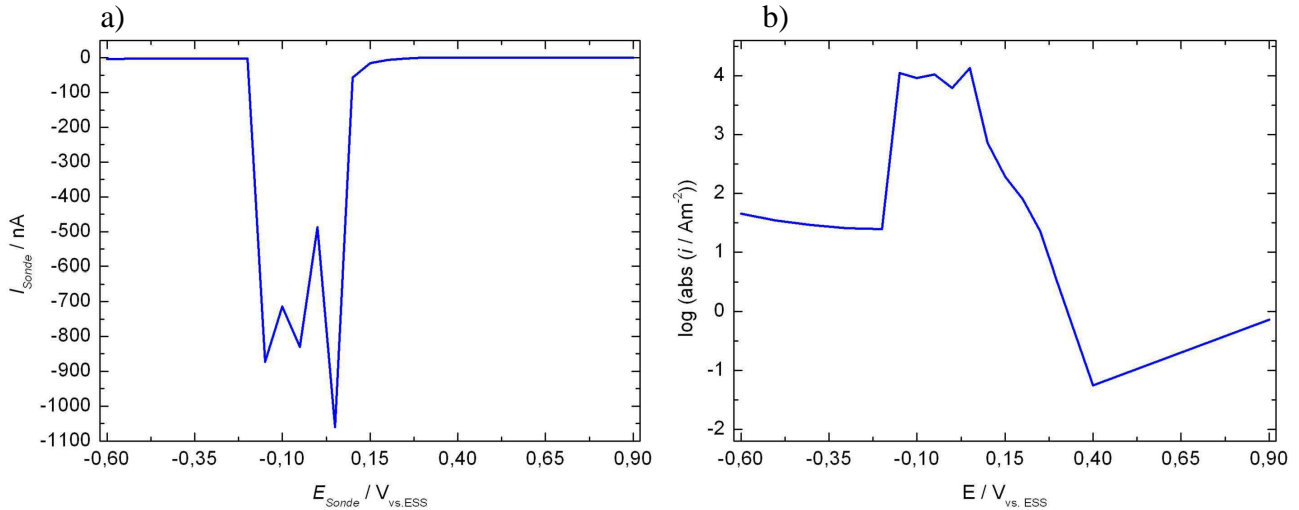


Figure 73 : Courbe de polarisation quasi-stationnaire (I_{Sonde} après 400 s) près du substrat d'acier avec dépôt par un dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; a) échelle linéaire ; b) échelle semi-logarithmique ; conditions : HNO_3 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_{\text{acier}} = \text{OCP}$ ($0,373 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$), $RG = 10$, $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{\text{SS}} = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$.

De façon similaire au cas de l'acier nu on observe un maximum de courant entre $-0,15 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ et $0,15 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$. On en déduit que NO^+ , produit par le processus de réduction des ions nitrate selon le mécanisme de Schmid et produit résultant de l'oxydation de Fe(II) , est détecté. On observe également que les courants, à potentiel donné, sont plus importants par rapport au cas de l'acier nu. Les courants aux potentiels plus cathodiques ($E < -0,15 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$) restent cependant comparables au cas de l'acier nu. Une différence remarquable est l'apparition d'un épaulement d'une faible intensité entre $0,15 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ et $0,25 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$ (Figure 73b) imputable vraisemblablement à l'apparition de l'espèce NO_2 . On en déduit donc que la présence du dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ cause cet épaulement et augmente probablement la concentration en NO_2 .

Comme l'influence du dépôt sur la cinétique de la réduction des ions nitrate sous polarisation évolue au cours du temps (cf. Figure 27), il a été soupçonné que le système (à l'OCP) évolue également. Une courbe de polarisation quasi-stationnaire a été effectuée après différents temps d'immersion de l'échantillon d'acier avec dépôt dans l'acide nitrique concentré (Figure 74).

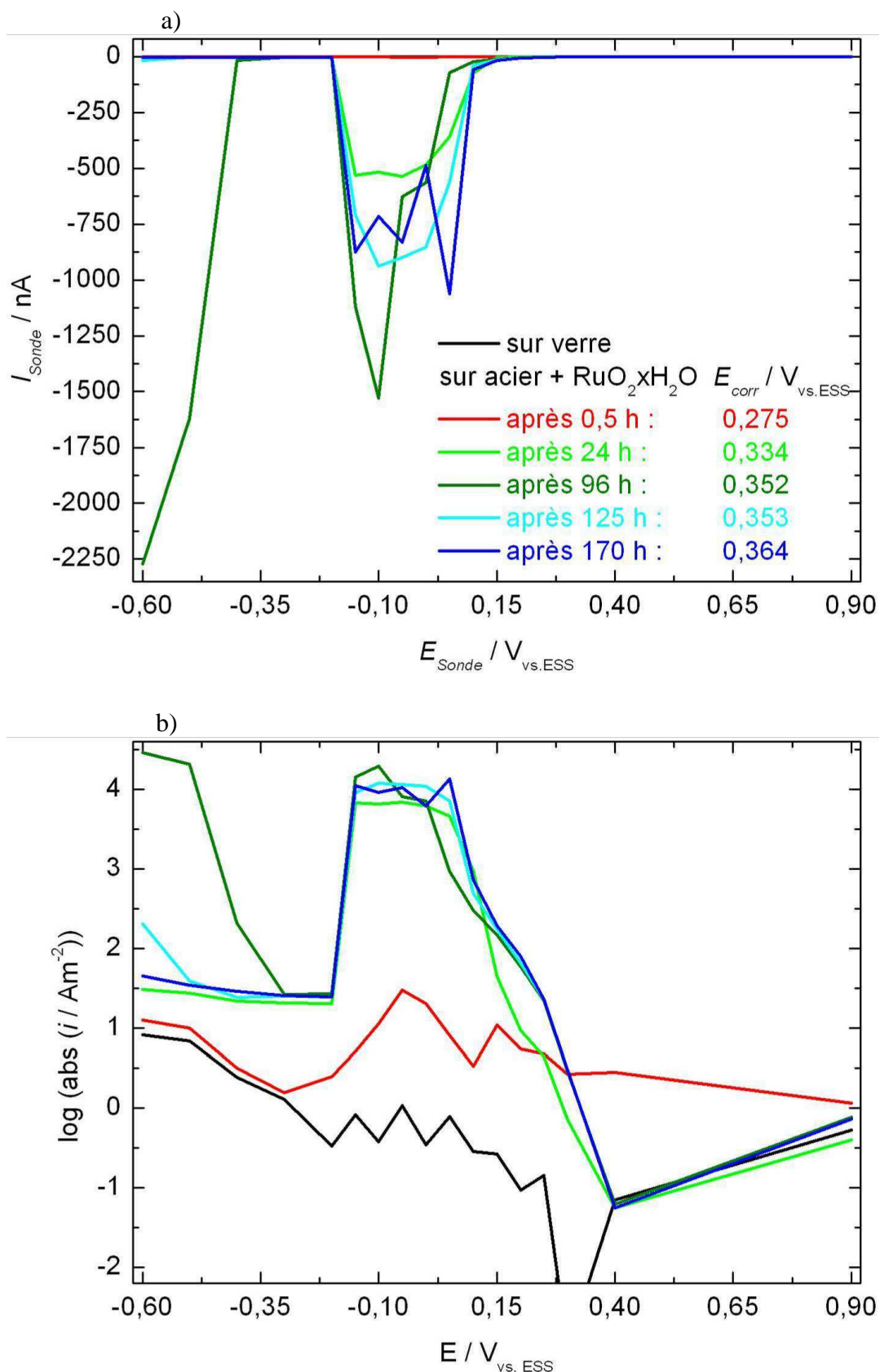


Figure 74 : Courbes de polarisation quasi-stationnaires (I_{Sonde} après 400 s) près du substrat d'acier avec un dépôt de $RuO_2 \cdot xH_2O$; a) échelle linéaire ; b) échelle semi-logarithmique ; conditions : HNO_3 $8 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ C$, les valeurs de E_{corr} mesurées après différents temps d'immersion sont reportées sur la figure, solution renouvelée quotidiennement, $RG = 10$, $a = 5 \text{ } \mu m$, $d_{SS} = 2 \text{ } \mu m$, $E_i = 0,5 \text{ V}_{vs.ESS}$.

Par rapport au système mettant en jeu l'acier nu, on observe une évolution de la courbe de polarisation de la sonde avec le temps (et du potentiel de corrosion du substrat). Il est intéressant de noter que la première courbe (après 0,5 h d'immersion) montre encore une très faible intensité, à potentiel donné, par rapport aux courbes effectuées ensuite. Ce comportement est difficile à expliquer, car il est attendu que la vitesse de formation des espèces réduites soit plus importante juste après l'introduction de l'acier dans le milieu. Il se peut que le potentiel de l'acier soit encore trop cathodique et qu'un autre processus ait lieu (en formant par exemple d'autres espèces azotées avec un état d'oxydation plus faible).

La largeur des pics entre $-0,15 V_{vs.ESS}$ et $0,10 V_{vs.ESS}$ augmente avec le temps. On observe également une évolution de l'épaule entre $0,15 V_{vs.ESS}$ et $0,25 V_{vs.ESS}$. Il est possible que cet épaule apparaisse seulement après 96h car le potentiel de corrosion de l'acier est encore trop cathodique juste après l'introduction de l'échantillon (l'espèce NO_2 est formée aux potentiels plus anodiques). On en déduit que la vitesse de formation des ions NO^+ et NO_2 devant le substrat augmente vraisemblablement avec le temps et avec l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier, conduisant à des concentrations plus importantes de ces espèces.

3.6.3. Profil local de concentration

On a mis en évidence que les nanoparticules de $RuO_{2,x}H_2O$ change la répartition des espèces dans la couche de diffusion du substrat d'acier. Comme ces nanoparticules sont réparties de façon homogène mais dispersé sur le substrat, la concentration des espèces pourrait également varier de cette manière. Une cartographie illustrant la réactivité du substrat est présentée sur la Figure 75. Pour cela la sonde est polarisé à $-0,05 V_{vs.ESS}$, de sorte que l'ion NO^+ soit détecté principalement sur la sonde.

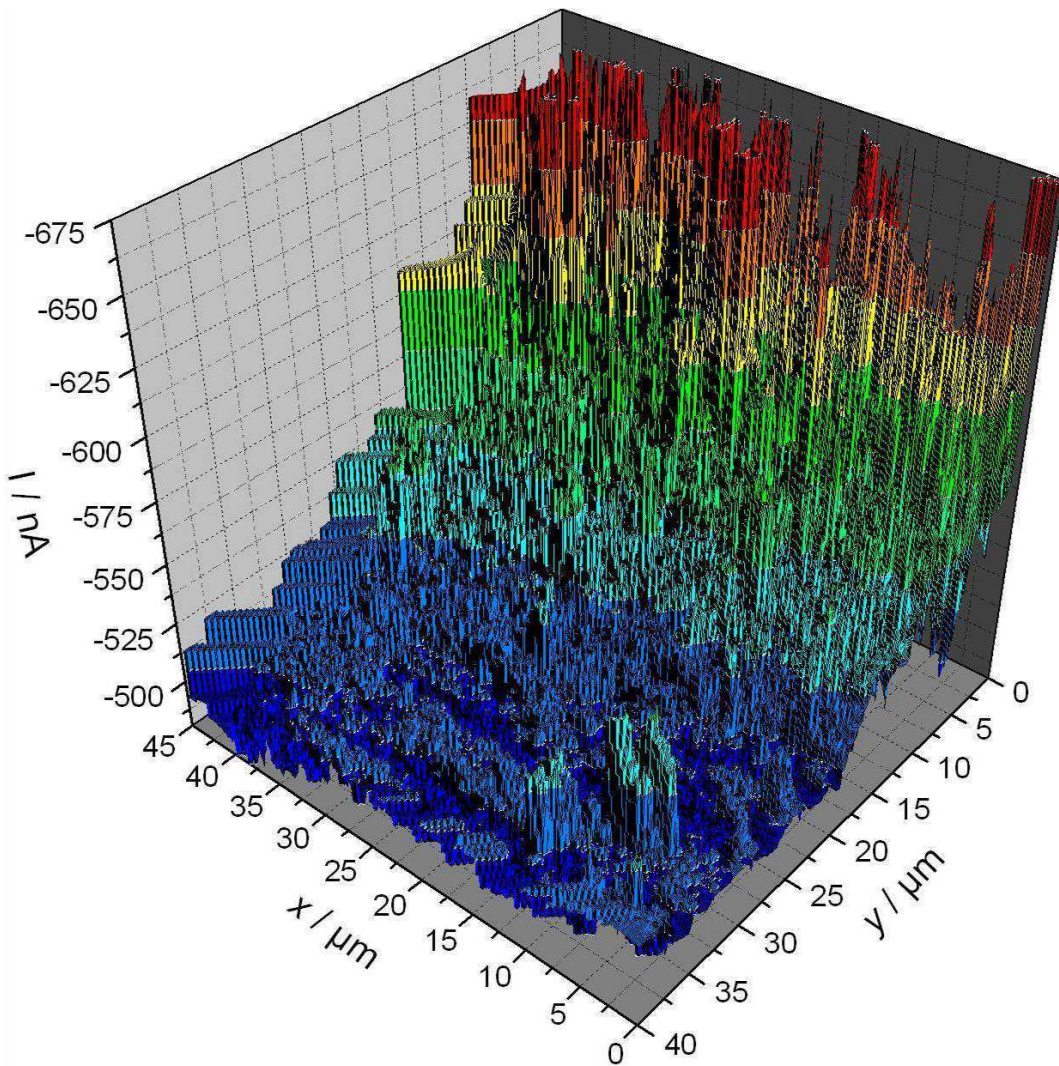


Figure 75 : Cartographie d'un substrat d'acier avec un dépôt des particules de $\text{RuO}_{2,x}\text{H}_2\text{O}$ avec une sonde de Pt de $5\ \mu\text{m}$ de rayon. Conditions : $\text{HNO}_3\ 8\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25\ ^\circ\text{C}$, $E_{\text{corr}} = 0,383\ \text{V}_{\text{vs.ESS}}$, $RG = 10$, $a = 5\ \mu\text{m}$, $d_{\text{SS}} = 2\ \mu\text{m}$ (à 0,0), $E_{\text{SONDE}} = -0,05\ \text{V}_{\text{vs.ESS}}$, 40 fois scan entre $0\ \mu\text{m} < x < 45\ \mu\text{m}$, $v_{\text{SONDE}} = 0,1\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta y = 1\ \mu\text{m}$.

Cette figure montre une diminution générale du courant avec la distance y . Cette diminution n'est pas à relier à la réactivité de surface mais à la manière de réaliser l'expérience car le courant décroît avec le temps (la cartographie a été démarré au point de coordonnées (0,0)). Ce phénomène s'explique par un processus d'inhibition de la réactivité de la sonde qui s'accroît au cours de l'expérience. Mise à part cette tendance majeure, on observe quand même des zones où le courant est plus important, dont le plus grand se situe sur la figure dans le domaine délimité par $5 < x < 15 / 25 < y < 35$ (un agrandissement de cette zone est présenté sur la Figure 76).

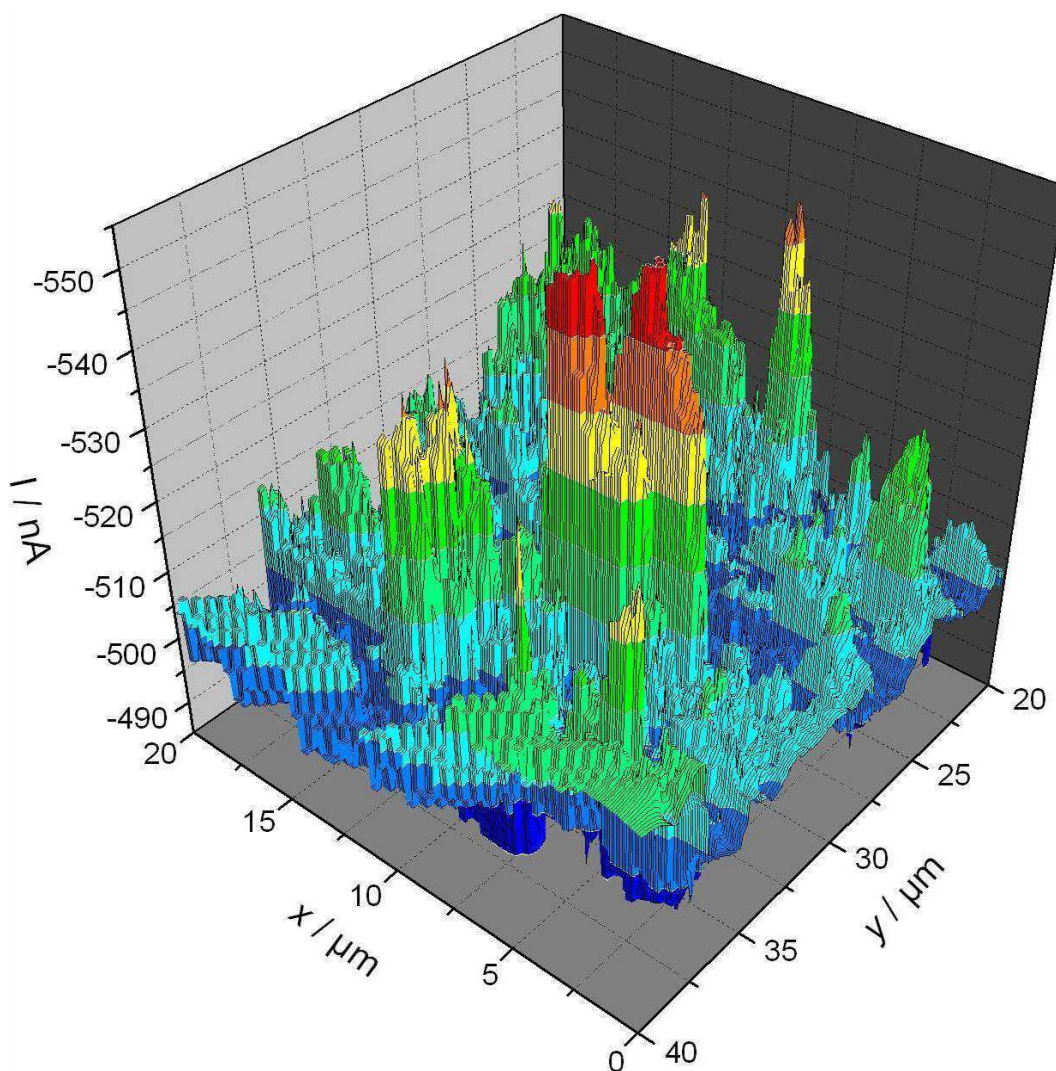


Figure 76 : Agrandissement d'un domaine de la Figure 75.

Les variations de courant peuvent être attribuées à deux phénomènes différents : il peut soit s'agir d'une réponse due à la variation de topographie, soit d'une variation locale de réactivité. Compte tenu de l'échantillon analysé, les variations de courant sont plus probablement dues à une variation locale de réactivité. Cette différence peut s'expliquer par plusieurs phénomènes. Il peut s'agir :

- soit d'un endroit où la vitesse de dissolution du matériau est plus importante,
- soit d'un endroit où la réduction des ions nitrate (formation de NO^+) est plus rapide,
- soit d'un endroit où les deux phénomènes précédents sont exacerbés,
- soit d'un endroit où la concentration d'une autre espèce réduite diffère.

On peut ainsi supposer que l'hétérogénéité de l'activité de surface apparaît à cause de la répartition des particules de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Vu la taille de l'électrode ($a = 5 \mu\text{m}$) très supérieure à celle des particules de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, un seul agglomérat de particules (cf. Figure 11) ne peut pas être à l'origine du signal obtenu sur la Figure 76. Il est très probable que les différences d'activité

observées correspondent à des moyennes locales dont la taille correspond à la taille de la sonde utilisée.

3.6.4. *Phénomènes observés sur nanoélectrodes*

L'objectif de l'utilisation de nanoélectrodes a été d'éclaircir la relation entre la répartition des particules de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et l'activité à potentiel donné. Malheureusement, l'utilisation de nanoélectrodes n'a pas été possible due aux difficultés de réaliser une courbe d'approche. Sur nanoélectrodes, le signal du courant varie très peu lors de cette expérience. Aux potentiels plus cathodiques (pour $E < 0,15 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$), ce résultat se produit probablement à cause d'un transport de masse exacerbé sur nanoélectrodes. La réaction chimique régénératrice (réaction (45)) n'a donc pas lieu au voisinage d'une telle électrode même pour une concentration en NO^+ élevée. Par conséquent, il est impossible d'enclencher les mécanismes autocatalytiques homogènes à potentiel donné. Aux potentiels plus anodiques ($0,15 < E < 0,25 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$), les densités de courant sont plus importantes sur nanoélectrodes par rapport aux UME et également la vitesse de la régénération de l'espèce électroactive NO_2 (cf. Figure 50). Un faible changement de la concentration de NO_2 liée à la présence du substrat ne peut donc pas être détectée.

Un deuxième problème a été imposé par la géométrie de la tête de la nanoélectrode. Malgré le polissage, la surface électroactive n'est pas plane mais encastrée dans l'isolant latéral en verre.

3.6.5. *Identification des espèces libérées sur l'acier avec dépôt sous polarisation*

Une seconde série d'expériences a été effectuée afin de comprendre la cinétique de la réduction des ions nitrate sur l'acier avec un dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Une voltammétrie cyclique du substrat avec une chronoampérométrie simultanée de la sonde en fonction de la distance d_{SS} est présentée sur la Figure 77.

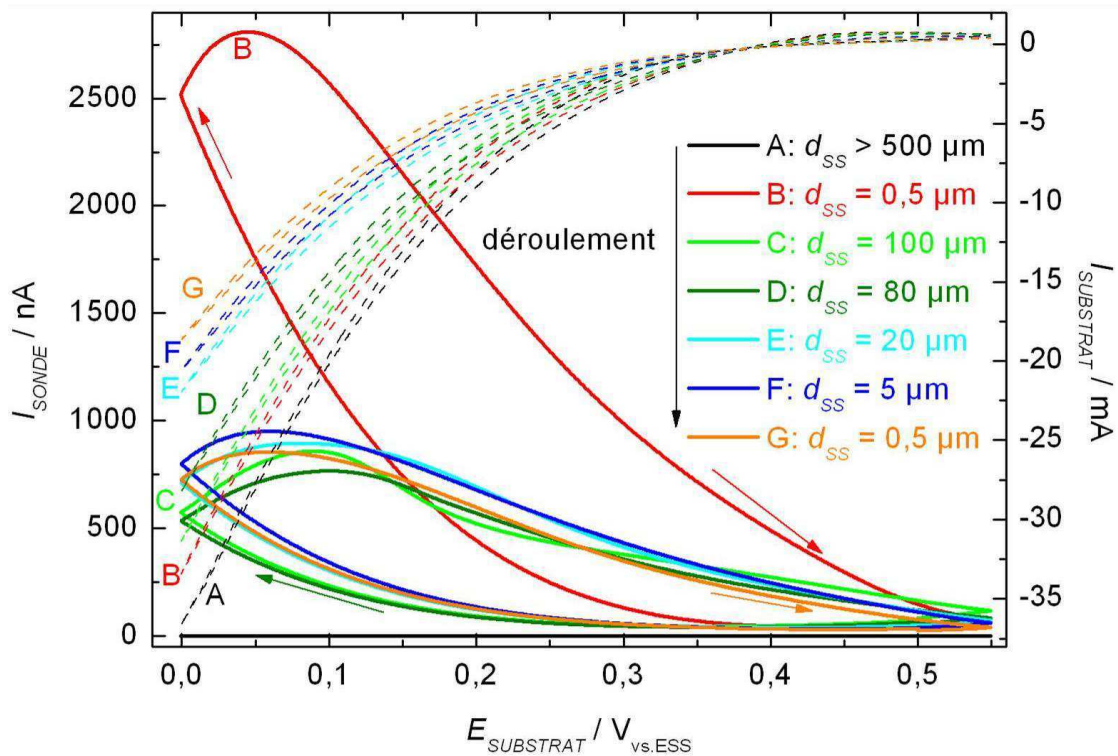


Figure 77: Voltammétrie cyclique du substrat d'acier + dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec des chronoampérométries simultanées de la sonde en fonction de la distance d_{SS} . Conditions : HNO_3 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $RG = 10$, — courbe de la sonde, $a = 5 \text{ } \mu\text{m}$, $E_{\text{Sonde}} : 0,85 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, --- courbes de polarisation du substrat, $E_{\text{corr}} : 0,37 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, $v_{\text{Substrat}} = 0,01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, 1^{er} cycle, $E_i = 0,5 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$, démarrage cathodique.

En accord avec la voltammétrie présentée sur la Figure 25, une nette décroissance des courants cathodiques sur acier après chaque cycle de polarisation peut être observée. La décroissance du courant cathodique avec le nombre de cycles réalisés a pour conséquence que la réponse de la sonde change également. La quantité d'espèces réduites générées par le substrat diminue donc. En comparant ce résultat avec celui obtenu sur le ruthénium métallique (cf. Figure 62), on observe l'apparition d'un seul pic de courant du substrat ainsi qu'un seul pic de courant sur la sonde, mais l'intensité du courant de la sonde ne dépend pas de la distance sonde – substrat. En prenant en compte le déroulement des expériences, on constate que la diminution de l'activité du substrat se superpose à l'augmentation du courant de la sonde au voisinage du substrat. Cependant cela ne devrait avoir aucun effet sur le décalage de temps des valeurs maximales des courants des deux électrodes. La Figure 78 illustre la distance d_{SS} en fonction de la racine carrée du temps correspondant à ce décalage.

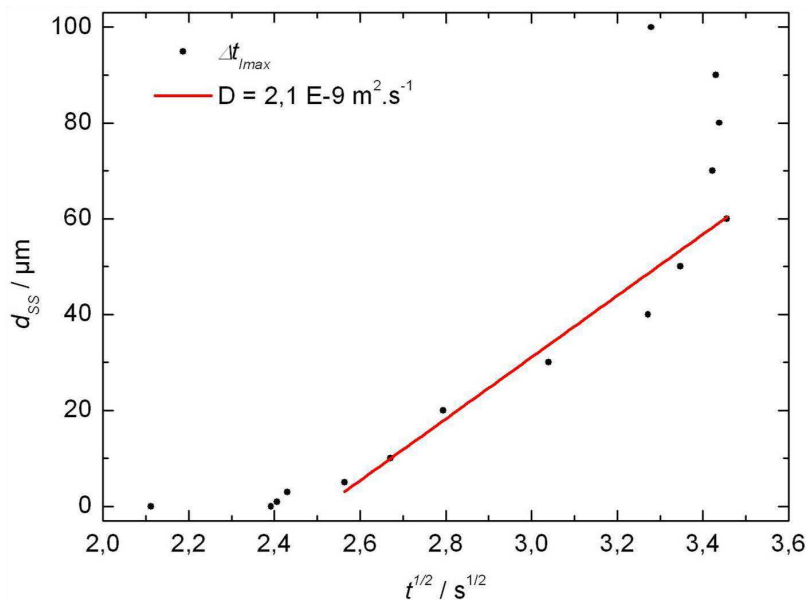


Figure 78 : Délai entre la valeur maximale du courant de la sonde et celle du substrat d'acier avec dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et détermination du coefficient de diffusion (Conditions cf. Figure 77). Détermination du coefficient de diffusion selon équation (70).

Aux distances les plus grandes ($d_{SS} > 10 \mu\text{m}$), une corrélation linéaire est observée. Une divergence de cette linéarité est obtenue pour les très grandes distances ($d_{SS} > 70 \mu\text{m}$). Cela peut sembler surprenant mais pourrait être expliqué par l'influence de la convection naturelle dans la solution. Il est, également possible que ces divergences apparaissent à cause de la diminution rapide de l'activité du dépôt et donc du courant du substrat. On observe d'une manière similaire au cas du ruthénium (cf. Figure 63b) que les points aux distances faibles ($d < 10 \mu\text{m}$) ne suivent pas la relation linéaire. Cette observation se produit probablement parce que l'espèce qui diffuse aux grandes distances est formée par une réaction chimique au voisinage du substrat. Cependant il faut noter que la géométrie du système confiné pourrait être également à l'origine de ce comportement. En supposant qu'une seule espèce diffuse (entre $10 \mu\text{m} \leq d_{SS} \leq 70 \mu\text{m}$) on détermine à l'aide d'équation (70) un coefficient de diffusion de $2,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La comparaison avec la valeur obtenue sur ruthénium métallique ($2,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) montre qu'il pourrait s'agir de la même espèce (vraisemblablement de NO^+).

3.7. Conclusions

La première partie de ce chapitre présente une introduction de la thématique des microélectrodes et de la SECM. Les informations accessibles dans la littérature sur le mécanisme de réduction des ions nitrate ont ensuite été discutées en fonction du potentiel appliqué, ainsi que la fabrication des UME et des NE et du dispositif expérimental. La première partie des résultats s'est concentrée sur la réduction des ions nitrate sur UME et NE. On a mis en évidence que le mécanisme de réduction décrit dans la littérature peut être reproduit aux électrodes de petites tailles. Cependant de grandes différences sont montées en raison essentiellement du transport de matière plus rapide pour les électrodes de plus petites dimensions. Il a été mis en évidence que le mécanisme autocatalytique homogène de Schmid n'est plus enclenché, tandis que le mécanisme autocatalytique hétérogène de Vetter peut avoir lieu dans de telles conditions. En outre, une taille critique pour l'enclenchement du mécanisme de Schmid a été déterminée. Il est montré que ce phénomène est lié au rapport entre la vitesse de la réaction homogène et celle de la diffusion des espèces participantes.

La partie suivante a été consacrée à la détermination du mécanisme de réduction sur les substrats inertes de ruthénium et de platine. Il a été montré que l'on peut détecter des espèces libérées par ces substrats à l'aide de la SECM. Il a été mis en évidence que le ruthénium libère NO et NO⁺ (NO⁺ venant de la réaction chimique (45)) ainsi que NO₂ à l'OCP. Sous polarisation cathodique, NO et donc NO⁺ sont les produits majoritaires. *A contrario*, sur platine à l'OCP seule l'espèce NO (aussi possible : HNO) est libérée. Il n'y a pas de génération de NO⁺ car l'espèce NO₂ n'est pas présente. Dans la partie suivante il a été montré que l'on détecte NO⁺ devant un substrat d'acier nu et que cette espèce est le produit de la réaction de réduction des ions nitrate sur l'acier et également un produit résultant de la dissolution de ce dernier. Après avoir analysé des substrats de références, la partie suivante a concerné l'acier avec dépôt de RuO_{2,x}H₂O. Il a été montré que l'acier avec dépôt à l'OCP libère également NO et donc NO⁺, mais que contrairement au cas de l'acier nu, une concentration plus importante de NO₂ est détectée. Une cartographie de la réactivité de l'interface a montré des zones plus et moins actives au niveau du substrat, ce qui pourrait être liées à la répartition des particules de RuO_{2,x}H₂O. Une analyse complémentaire des espèces libérées sous polarisation a permis de montrer que dans de telles conditions, NO⁺ est l'espèce vraisemblablement libérée.

4. DEVELOPPEMENT D'UN MODELE DE CORROSION

4.1. Objectif

Ce chapitre a pour objectif le développement d'un modèle pour décrire la réduction des ions nitrate sur les trois substrats analysés (ruthénium, acier nu et acier avec dépôt) puis le développement d'un modèle de corrosion sur l'acier nu et sur l'acier avec dépôt dans un milieu acide nitrique représentatif de celui de la dissolution des combustibles usés. Afin d'accomplir cet objectif, trois étapes de modélisation ont été effectuées.

Dans un premier temps un modèle décrivant le mécanisme de réduction des ions nitrate aux microélectrodes est développé. Une simulation du système correspondant à l'utilisation de microélectrodes dans l'acide nitrique concentré est effectuée avec COMSOL afin d'évaluer le modèle. En outre cette simulation permettra une meilleure compréhension des mécanismes autocatalytiques homogènes sur microélectrodes.

Ensuite le modèle sera étendu à un système formé par une sonde au dessus d'un substrat inerte à l'OCP dans l'acide nitrique concentré. Pour cela ce système est également simulé avec COMSOL. Cette étape donnera une meilleure compréhension des phénomènes observés avec les expériences SECM sur des substrats inertes et permettra de mettre en évidence un certain nombre d'étapes des différents mécanismes ayant lieu.

Finalement un modèle de réduction des ions nitrate sur acier nu et acier avec dépôt sera développé. Ce modèle permet également la prédiction de la vitesse de corrosion de l'acier couvert avec un dépôt ou non. En outre, il explique l'influence du dépôt de particules de platinoïde sur la corrosion du matériau.

4.2. Mécanisme de réduction des ions nitrate sur microélectrode de platine

4.2.1. Synthèse des résultats expérimentaux et positionnement du problème

Il a été mis en évidence que le mécanisme de réduction des ions nitrate qui a lieu sur microélectrode est fonction du rayon de l'électrode, et en particulier, il a été montré que les mécanismes homogènes sont inhibés pour les rayons les plus petits. Inversement, le mécanisme hétérogène de Vetter est encore observé alors que la densité de courant est exacerbée aux faibles rayons. Ces deux phénomènes s'expliquent par un transport de matière plus rapide et il a été observé que l'inverse du

temps correspondant à l'enclenchement du mécanisme autocatalytique homogène t_a est proportionnel au rayon. Cette proportionnalité est inattendue car l'équation (70) laisse imaginer une proportionnalité avec le carré du rayon. De plus, un rayon critique pour lequel le mécanisme autocatalytique n'est plus enclenché peut être déterminé. Afin de comprendre ces phénomènes, un modèle physico-chimique permettant de décrire les différentes étapes de ce système a été proposé. Le problème lié à la diffusion qui se pose est compliqué, entre autres, à cause de la réaction de régénération de l'espèce autocatalytique. Un tel système peut être décrit par une équation différentielle non homogène du second ordre pour laquelle il n'existe pas de solution analytique. *A contrario*, une solution numérique peut être trouvée. Afin de mieux comprendre l'influence du rayon, nous avons choisi de simuler la réduction des ions nitrate selon le mécanisme de Schmid avec COMSOL, logiciel mettant en œuvre la technique de calcul des éléments finis. Pour la réalisation de cet objectif quelques hypothèses ont été nécessaires afin de simplifier le schéma réactionnel global et de déterminer une solution numérique.

4.2.2. Hypothèses et développement du modèle de réduction

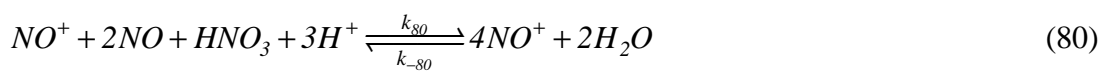
Les hypothèses prises en compte afin de simplifier le système sont les suivantes :

- la seule espèce N(III) présente dans la solution est NO^+ (réaction 53 très rapide) ; celle-ci est l'espèce électroactive ;
- la seule espèce N(V) présente dans la solution est HNO_3 , qui ne se dissocie pas et qui n'est pas adsorbée à l'interface de l'électrode ;
- les seules espèces adsorbées à l'interface sont NO et NO^+ sachant que les réactions d'adsorption pour NO^+ et de la désorption pour NO sont considérées comme irréversibles ;
- la réaction (43) est un équilibre chimique rapide (entre NO^+ , HNO_3 et NO_2), par conséquent la réaction (45) (régénération de NO^+) peut être décrite comme une réaction élémentaire, sachant que le caractère autocatalytique est pris en compte par une dépendance de la vitesse de la réaction avec la concentration en NO^+ ,
- la concentration de l'eau et des protons ne change pas au cours du mécanisme et peut être introduit dans les constantes de vitesse de réaction.

La première hypothèse peut être faite, parce que pour un pH très bas (< 0) les espèces HNO_2 et/ou NO^+ sont prédominantes. En outre, l'équilibre entre ces deux espèces N(III) est rapide dans de telles conditions ^[92], c'est pourquoi une seule espèce peut être prise en compte. De la même façon, la seconde hypothèse peut être faite aux pH très faibles. Les trois espèces NO_3^- , HNO_3 , et NO_2^+ sont

présentes dans le milieu et en équilibre rapide les unes avec les autres. La troisième hypothèse prend en compte le fait que les espèces N(V) ne sont pas électroactives et donc les taux de recouvrement de ces espèces peuvent être considérés comme étant constant. La quatrième hypothèse est une simplification nécessaire afin d'éviter deux réactions élémentaires et deux espèces supplémentaires. Cette hypothèse n'est valable qu'aux conditions pour lesquelles le mécanisme autocatalytique n'est pas encore enclenché (car la consommation de NO₂ n'est pas encore trop rapide) et dévient peu réaliste après. Dans de telles conditions la génération de NO₂ devient l'étape limitante pour le processus global, ce qui peut être pris en compte en utilisant une constante de vitesse pour la réaction globale (réaction (45)) plus faible. La dernière hypothèse n'est également valable qu'avant l'enclenchement du mécanisme autocatalytique car, dans de telles conditions, le pH est très bas (< 0) et la concentration de l'eau est déjà très importante. Elle devient fautive après, car la réaction (52) consomme des protons et génère de l'eau rapidement. Cependant il faut noter que l'objectif est la détermination des phénomènes menant à l'enclenchement du mécanisme.

En prenant en considération toutes ces hypothèses on obtient un modèle avec trois espèces en solution (NO, NO⁺, HNO₃) et deux espèces adsorbées (NO⁺_{ads} et NO_{ads}), dont les concentrations sont variables. Le modèle simplifié proposé du mécanisme autocatalytique est alors décrit par le schéma réactionnel suivant :



4.2.3. Evaluation du modèle par une simulation à potentiel imposé

4.2.3.1. Description de la simulation

Le schéma réactionnel (réactions (77)-(80)) est évalué par une simulation aux éléments finis. Cette approche permet de décrire les réactions qui se déroulent à l'interface et en volume (couche réactionnelle). Pour cela cinq équations différentielles indépendantes ont été formulées pour les cinq espèces du système et sont présentées dans l'annexe 2 (équations (90)-(94)). La géométrie du système qui a été prise en compte pour la simulation est donnée sur la Figure 79.

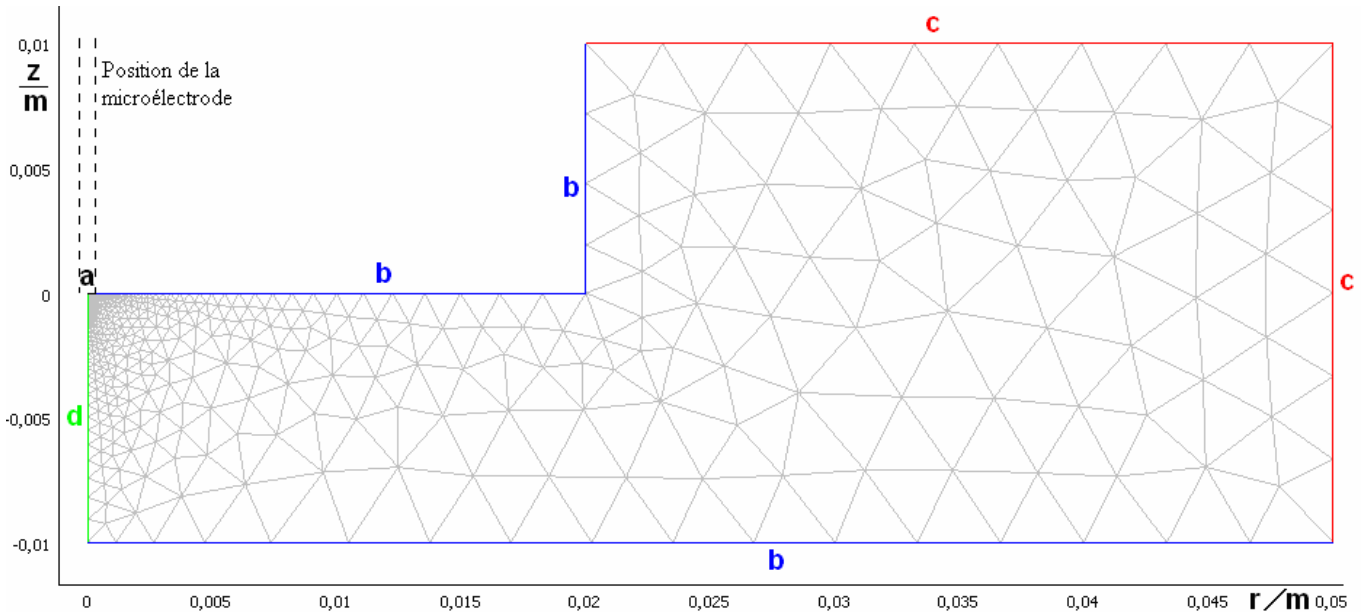


Figure 79 : Géométrie du système simulé avec la position de la microélectrode (bord **a**) et les différentes frontières **b**, **c**, et **d**. Le maillage utilisé est schématisé sur la figure, sachant qu'il est défini en fonction du rayon a .

Le modèle a été simulé avec COMSOL 3.2. en utilisant le module « chemical engineering » pour un problème purement diffusif (pas de convection naturelle). Les différentes conditions initiales prises en compte sont :

$$[NO^+]_{ads,t=0} = 0 \quad (81)$$

$$[NO]_{ads,t=0} = 0 \quad (82)$$

$$[NO^+]_{t=0} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad (83)$$

$$[NO]_{t=0} = 0 \quad (84)$$

$$[HNO_3]_{t=0} = 8 \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad (85)$$

La concentration initiale de NO^+ a été choisie selon les résultats des études thermodynamiques dans acide nitrique concentré pour la concentration des espèces N(III) [6, 7, 27].

Les différentes conditions limites prises en compte sont décrites ci-dessous :

Un axe de symétrie (**d** Figure 79), sur lequel le gradient est nul a été introduit afin de simplifier le calcul (la symétrie cylindrique). Les conditions limites suivantes ont été appliquées aux bords **c** sur la Figure 79 afin de vérifier le bilan matière (on suppose ainsi que l'on est suffisamment loin de l'électrode pour négliger toute variation de concentration due aux réactions interfaciales).

$$[NO^+]_{r_c/z_c} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad (86)$$

$$[NO]_{r_c/z_c} = 0 \quad (87)$$

$$[HNO_3]_{r_c/z_c} = 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (88)$$

Les bords **b** (Figure 79) sont des bords isolants de l'électrode et les flux des toutes les espèces présentes au voisinage de ces bords sont fixés à zéro. Le bord **a** est la surface électroactive. Les flux des espèces électroactives (et adsorbées) à cette interface sont variables et dépendent du potentiel, tandis que le flux des espèces non électroactives a été fixé à zéro. Nous avons fait l'hypothèse que les flux des espèces électroactives (réaction (78)) sont gouvernés par la loi de Butler-Volmer (équation (35)). Le maillage n'est pas homogène sur l'ensemble de l'espace de la simulation. Comme les variations sont attendues plutôt au voisinage de l'électrode, le maillage est plus fin sur le bord **a**. et le long de l'axe de symétrie.

À partir de ce modèle, qui ne nécessite comme paramètres d'entrée que les concentrations des espèces et les constantes cinétiques (qui sont les paramètres ajustables, que l'on souhaite déterminer), il est alors possible de calculer le courant de la sonde et les profils de concentration des différentes espèces.

4.2.3.2. Résultats de la simulation

Un saut de potentiel a été simulé pour une électrode de 100 μm de rayon permettant de modéliser l'évolution du courant en fonction du temps et de la constante de vitesse de la réaction chimique k_1' ($k_1' = k_{80} \cdot [H^+]^3$). Les résultats sont présentés sur la Figure 80.

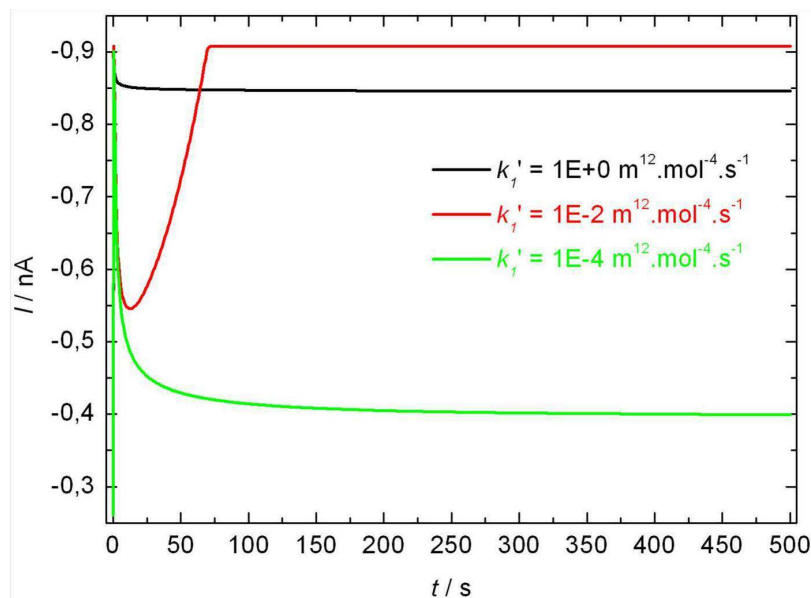


Figure 80 : Chronoampérométries modélisées selon le schéma réactionnel (réactions (77)-(80)) en fonction de la constante k_1' . Conditions : $a = 100 \mu\text{m}$, $T = 298 \text{ K}$, $k_{\text{hét}}: 0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{ads}} = 0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{dés}} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, $\beta = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$, $\Delta E = -1 \text{ V}$, $\alpha = 0,5$, $D_{NO^+} = D_{HNO_3} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_{NO} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $[NO]_{t=0} = 0$, $[NO^+]_{t=0} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[HNO_3]_{t=0} = 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour ces simulations ni la charge de la double couche ni la convection naturelle n'ont été prises en compte.

On observe trois comportements différents en fonction de la constante de vitesse de la réaction chimique homogène k_I' . Pour une valeur de $k_I' = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{12} \cdot \text{mol}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, le courant de l'électrode diminue avec le temps, car la régénération de l'espèce électroactive n'est pas très rapide, et l'accumulation des espèces réduites (NO et/ou NO^+) à l'électrode ne peut pas avoir lieu. Pour une valeur de $k_I' = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{12} \cdot \text{mol}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, un minimum est observé pour le courant après une dizaine de secondes avant d'augmenter rapidement pour atteindre une valeur constante d'environ -0,9 nA. Ce comportement est observé car un appauvrissement initial de l'espèce électroactive NO^+ apparaît avant que l'accumulation des espèces réduites à l'électrode n'enclenche la régénération de NO^+ . De plus, un courant stationnaire est atteint car la désorption de NO limite le courant. Des raisons pratiques de la simulation ont dicté la limitation de la vitesse globale du processus (sinon nous n'obtenions pas une convergence vers une solution stable de la simulation) et l'étape de désorption a été choisie pour réguler ce processus. Pour une valeur de $k_I' = 1 \text{ m}^{12} \cdot \text{mol}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, ni un minimum local ni une augmentation du courant de l'électrode n'ont été observés, car la régénération de NO^+ est enclenchée très rapidement. Le courant diminue initialement pour atteindre une valeur constante d'environ -0,85 nA. Théoriquement cette valeur devrait être égale à celle observée pour $k_I' = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{12} \cdot \text{mol}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, car la désorption limite le processus. Cependant, pour la simulation avec la constante k_I' la plus importante, l'erreur minimale a été augmentée pour des raisons pratiques de la simulation. Ainsi la variation s'explique vraisemblablement par la différence de précision de la simulation.

Comme il a été observé au cours des essais expérimentaux que l'enclenchement du mécanisme autocatalytique est fonction du rayon de l'électrode, une étude relative à l'influence de ce paramètre a été effectuée. L'application d'un saut de potentiel et l'évolution du courant qui résulte en fonction du temps ont été simulées pour différents rayons de l'électrode. Le logarithme du courant normalisé avec le rayon d'électrode est tracé sur la Figure 81 en fonction du logarithme de l'inverse de la racine du temps. (Il faut noter que les courants observés sur les microélectrodes sont plus importants que ceux observés pour une électrode de 100 μm de rayon sur la Figure 80, car la constante de désorption est plus importante.)

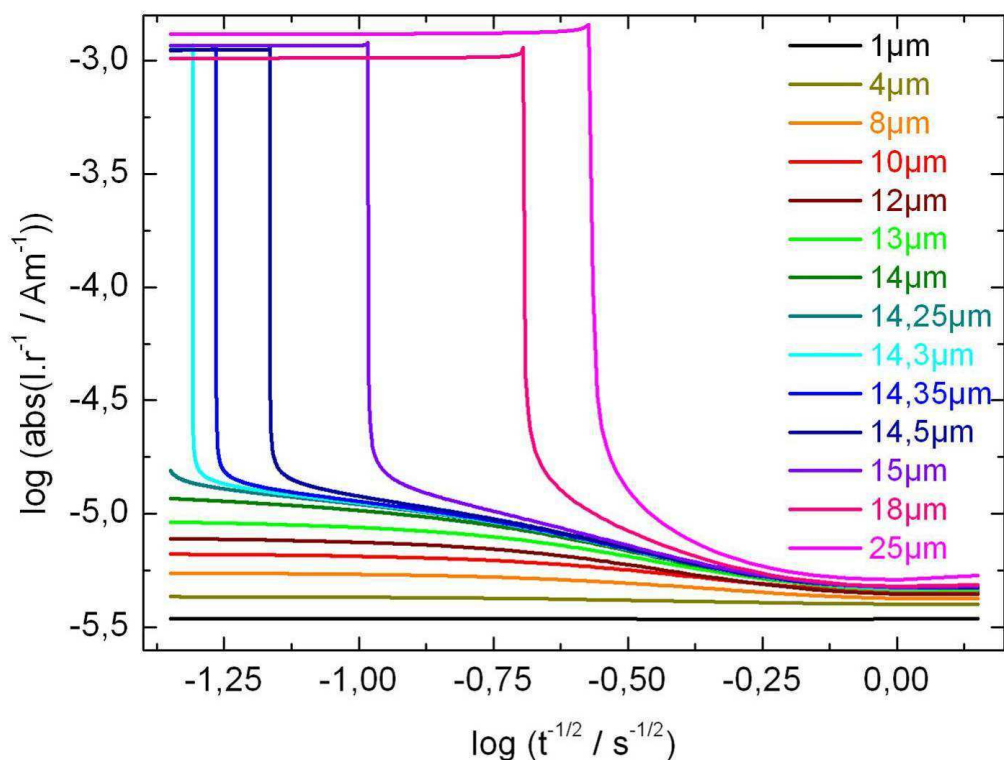


Figure 81: Chronoampérométries simulées selon le schéma réactionnel (réactions (77)-(80)). Conditions : $T = 298 \text{ K}$, $k_{\text{hét}} = 0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{\text{ads}} = 0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{\text{dés}} = 3\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_I = 0,01 \text{ m}^{12}\cdot\text{mol}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$, $\beta = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$, $\Delta E = -1 \text{ V}$, $\alpha = 0,5$, $D_{\text{NO}^+} = D_{\text{HNO}_3} = 1\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $D_{\text{NO}} = 1\cdot 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $[\text{NO}]_{t=0} = 0$, $[\text{NO}^+]_{t=0} = 1\cdot 10^{-5}\cdot\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3]_{t=0} = 8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

De façon analogue aux résultats expérimentaux sur microélectrodes, on observe deux comportements différents. Aux plus petites électrodes ($a < 14,25 \text{ }\mu\text{m}$), un faible courant est observé. On en déduit que pour des rayons d'électrode inférieurs, un enclenchement du mécanisme autocatalytique n'a pas lieu, alors que la régénération de l'espèce électroactive est à l'origine d'une faible augmentation du courant lors de l'expérience. Pour des rayons plus grands, une augmentation rapide du courant est observée lors de l'expérience. Elle coïncide avec l'enclenchement du mécanisme autocatalytique. De même, le temps t_a correspondant à l'augmentation du courant est une fonction linéaire de l'inverse du rayon (Figure 82).

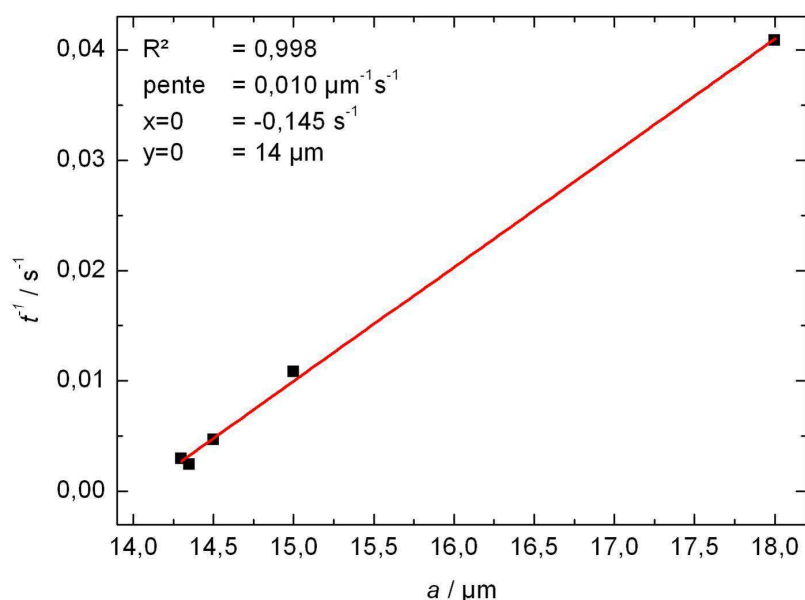


Figure 82 : Temps t_a correspondant à l'enclenchement du cycle autocatalytique en fonction du rayon de l'électrode, conditions identiques à celles de la Figure 81.

On observe une valeur limite du rayon autour de 14 μm avec ces simulations. Ce résultat est qualitativement et quantitativement en bon accord avec celui obtenu par l'expérience. Pour des rayons plus faibles, le mécanisme autocatalytique n'est pas enclenché. Par conséquent le profil de concentration de l'espèce électroactive NO^+ est également fonction du rayon, ce qui est illustré sur la Figure 83 pour deux électrodes de 1 μm et 25 μm de rayon.

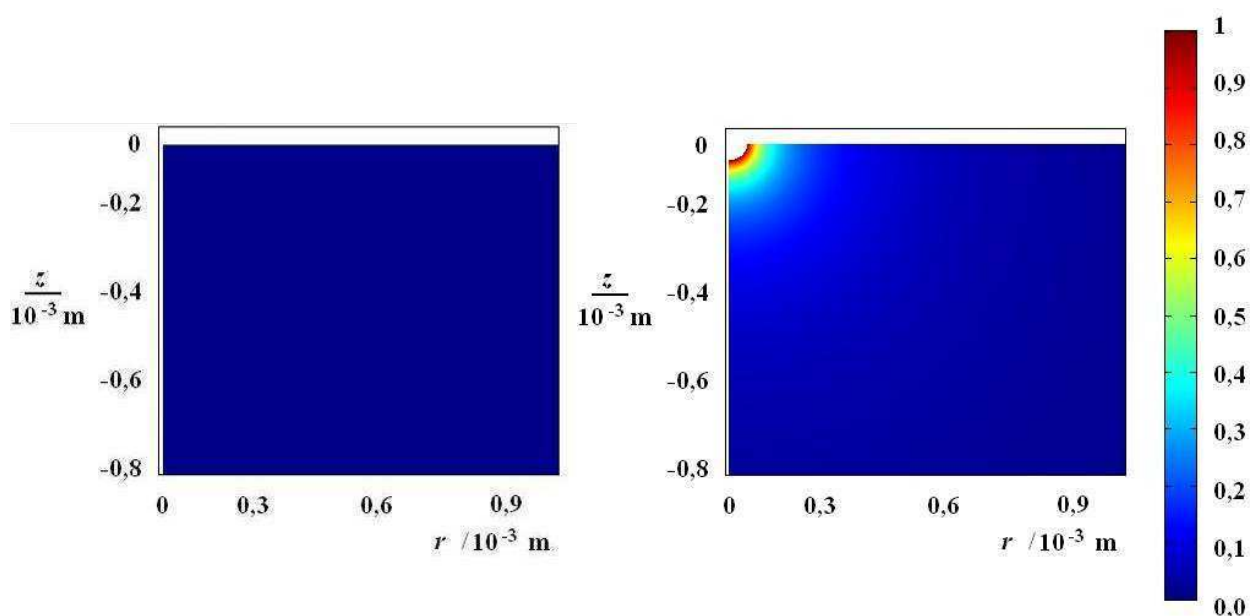


Figure 83 : Profils de concentration de l'ion NO^+ suite à un saut de potentiel après 500 s pour une électrode a) de 1 μm de rayon, et b) de 25 μm de rayon. Conditions : $T = 298 \text{ K}$, $k_{\text{hér}} = 0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{\text{ads}} = 0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{\text{dés}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_I' = 0,01 \text{ m}^{-12} \cdot \text{mol}^4 \cdot \text{s}^{-1}$, $\beta = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$, $\Delta E = -1 \text{ V}$, $\alpha = 0,5$, $D_{\text{NO}^+} = D_{\text{HNO}_3} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_{\text{NO}} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $[\text{NO}]_{t=0} = 0$, $[\text{NO}^+]_{t=0} = 1 \cdot 10^{-5} \cdot \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3]_{t=0} = 8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Concentrations dans la légende en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. La région blanche devant l'électrode de 25 μm de rayon correspond à un domaine pour lequel la concentration est supérieure à 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le courant mesuré correspond à une régénération rapide de l'espèce électroactive NO^+ , ce qui n'est observée que pour l'électrode de 25 μm de rayon. Ce résultat confirme l'hypothèse de l'accumulation des espèces réduites au voisinage des électrodes les plus grandes. Comme les mêmes effets principaux sont observés lors de la simulation (comparativement aux résultats expérimentaux), le modèle proposé est, de prime abord, correct. On peut constater que le transport de matière de l'espèce NO est plus rapide aux faibles rayons ce qui a pour conséquence que l'espèce électroactive n'est pas régénérée, tandis qu'aux rayons les plus importants le transport de matière de NO est plus lent et la régénération de NO^+ peut avoir lieu au voisinage de la microélectrode. Malgré le fait que plusieurs paramètres aient été estimés grossièrement pour cette simulation, un accord remarquable à la fois qualitatif et semi-quantitatif des résultats est obtenue.

Il faut cependant noter deux différences majeures :

- les courants autocatalytiques simulés sont très inférieurs à ceux observés au cours des essais expérimentaux,
- contrairement aux résultats expérimentaux, le courant croît lentement avec le temps même pour les faibles rayons d'électrode.

La première différence est liée à la vitesse de désorption de l'espèce NO qui a été choisie pour limiter la vitesse du processus. En regard du second point, les courants diminuent au cours l'expérience vraisemblablement à cause d'un processus d'inhibition (blocage de la surface avec NO ou N_2O). Il est possible que cet effet se superpose sur le courant à l'effet d'une accumulation de l'espèce NO^+ .

On en déduit que la simulation à partir du schéma réactionnel proposé (équations (77)-(80)) permet de prédire le comportement du système jusqu'à l'enclenchement du mécanisme autocatalytique, malgré le fait que l'état stationnaire observé lors des essais expérimentaux (cf. Figure 51) n'est pas parfaitement décrit. Ce dernier point peut être lié aux limites numériques de la simulation. On constate que la constante de vitesse de désorption de NO ($k_{\text{dés}}$) obtenue lors des essais expérimentaux (de l'ordre de 1000 s^{-1}) est beaucoup plus grande que celle introduite dans la simulation ($3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Par contre, l'ordre de grandeur de la constante chimique $k_I' = 1,25 \text{ s}^{-1}$ (normalisée avec $[\text{NO}] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NO}^+] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3]_{t=0} = 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est en bon accord avec le résultat expérimental ($k_I = 1,3 \text{ s}^{-1}$). Cette constante k_I a été calculée à partir du rayon limite correspondant à 11 μm . Avec un rayon limite de 14 μm (et le coefficient de diffusion de NO^+ , $D_{\text{NO}^+} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), on calcule une constante de vitesse de $k_I' = 0,25 \text{ s}^{-1}$) qui est légèrement inférieure à celle de k_I normalisée, mais l'ordre de grandeur est comparable. Il faut cependant noter que les concentrations de NO et NO^+ ne sont pas connus et peuvent varier en fonction du temps et du lieu. On en déduit cependant que l'ordre de la constante k_I peut être estimé à partir du rayon

limite qui conduit à l'enclenchement du mécanisme autocatalytique.

4.3. Modèle de la réduction des ions nitrate sur substrat inerte à l'OCP

4.3.1. Synthèses des résultats expérimentaux

Il a été mis en évidence que la composition de la solution d'acide nitrique change au voisinage d'un substrat conducteur. Dans le cas du ruthénium une concentration plus importante en NO^+ et/ou NO_2 a été trouvée, tandis que dans le cas de platine, c'est la concentration en NO qui a augmentée. On en déduit que le mécanisme ayant lieu change en fonction de la nature du substrat. Afin de mieux comprendre les résultats, on suppose pour la simulation que seulement le mécanisme de Schmid a lieu au niveau du substrat. Un modèle plus précis est ensuite développé en prenant en compte les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux.

4.3.2. Modèle proposé et description de la simulation

Le schéma réactionnel décrit ci-dessus (réactions (77)-(80)) est modifié, par l'introduction d'un substrat non corrodable dans le système. Les mêmes hypothèses prises en compte dans le chapitre précédent ont été considérées. On suppose également que :

- le potentiel du substrat est égal au potentiel standard E° de la réaction (54)
- seul le mécanisme de Schmid a lieu sur le substrat selon le schéma réactionnel (77)-(80).

Pour que le potentiel du substrat soit à E° , un équilibre pour la réaction (54) ($\text{NO}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO}$) entre le sens réactif produit et celle du sens produits réactif doit exister. Cette hypothèse est simplificatrice, car d'autres espèces présentes dans la solution modifient l'équilibre et influencent donc la valeur du potentiel de circuit ouvert. En outre, en fonction du substrat inerte utilisé d'autres mécanismes que celui de Schmid peuvent avoir lieu (par exemple : libération de NO_2 sur le substrat de Ru).

On propose donc que les réactions (77)-(79) aient également lieu sur le substrat inerte. La géométrie utilisée a été adaptée pour la simulation en présence d'un tel substrat (Figure 84).

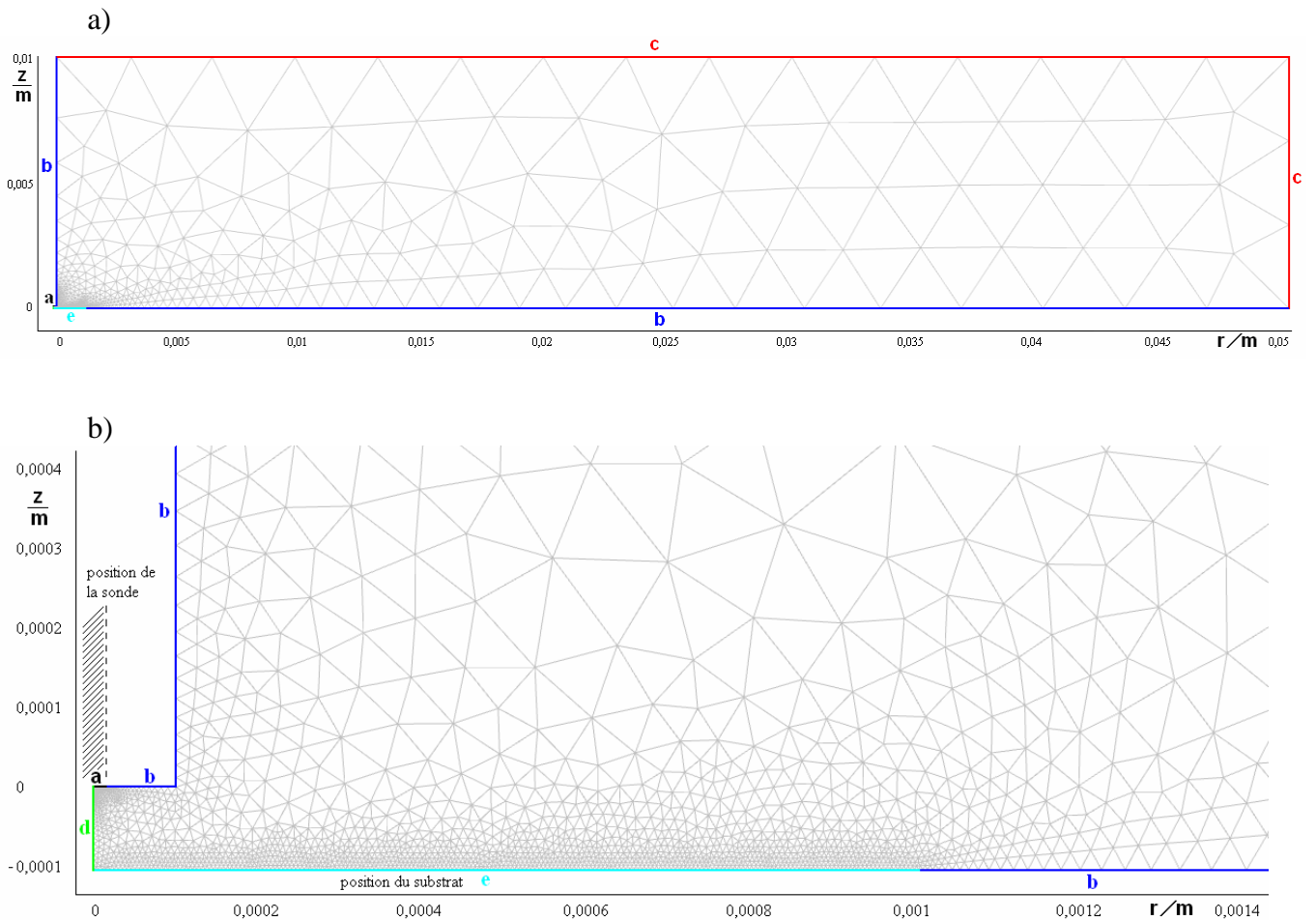


Figure 84 : a) Géométrie du système simulé avec la position de la sonde (bord **a**) et du substrat (bord **e**) ainsi que les différentes frontières **b**, **c**, et **d**. Le maillage utilisé est représenté sur la figure, sachant qu'il a été modifié pour les différents calculs en fonction du rayon **a**. b) Agrandissement au niveau de la sonde. La longueur de **d** définit également la distance d_{SS} (ici $100 \mu\text{m}$).

La frontière **e** représente la surface électroactive du substrat, la frontière **a** celle de la sonde. Le rayon de l'isolant latéral ($RG = 20$) de la sonde a été diminué par rapport aux simulations sur microélectrode. Les équations différentielles régissant le comportement des différentes espèces réagissant sur le substrat sont décrites dans l'Annexe 3. Les conditions aux limites appliquées sur les bords des domaines **b**, **c** et **d** sont les mêmes que celles utilisées pour la microélectrode. Le maillage est également affiné au niveau de la surface active du substrat **e**.

4.3.3. Evaluation du modèle par la simulation de courbes d'approche

Une courbe d'approche quasi-stationnaire (courant stationnaire pour une valeur d_{SS} constante) sur un substrat inerte et conducteur est comparée à celle obtenue sur un substrat isolant (Figure 85).

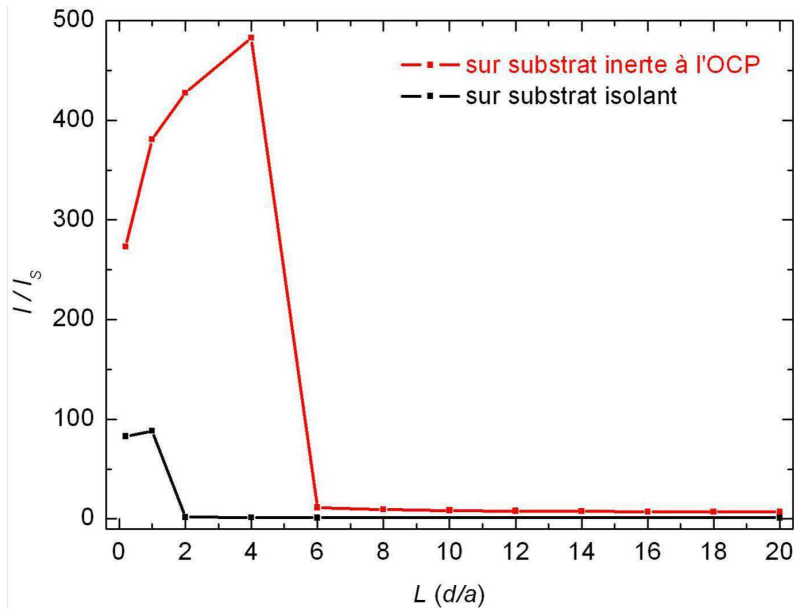


Figure 85 : Courbes d'approche quasi-stationnaires, I simulé 500 secondes après un saut de potentiel de la sonde, Substrat à l'OCP. Conditions : $T = 298 \text{ K}$, $k_{héi} = 0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{ads} = k_{ads,Sub} = 0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{dés} = 3\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_{dés,Sub} = 3\cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, $k_I' = 0,01 \text{ m}^{-12}\cdot\text{mol}^4\cdot\text{s}^{-1}$, $\beta = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$, $\Delta E_{Sonde} = -1 \text{ V}$, $E_{Substrat} = \text{OCP}$, $\alpha = 0,5$, $D_{NO^+} = D_{HNO_3} = 1\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $D_{NO} = 1\cdot 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $[NO]_{t=0} = 0$, $[NO^+]_{t=0} = 1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[HNO_3]_{t=0} = 8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pour la courbe sur le substrat isolant les flux de toutes les espèces sur la frontière e ont été fixés à zéro).

On observe une augmentation du courant au voisinage du substrat dans les deux cas. Ces résultats sont en accord avec les effets observés lors des essais expérimentaux (notamment sur le Ru (Figure 59) et sur un substrat de verre pour de grandes valeurs de RG). L'augmentation du courant sur le substrat isolant apparaît à cause de la géométrie confinée du système, ce qui a pour conséquence que les espèces NO et NO^+ ne peuvent pas quitter le voisinage de la sonde enclenchant ainsi le mécanisme autocatalytique et la régénération de NO^+ . Cependant, l'augmentation du courant est plus marquée sur le substrat conducteur et apparaît également pour des distances plus importantes. Le courant de la sonde augmente au voisinage du substrat conducteur car la concentration des espèces réduites (NO^+) y est plus importante. Par conséquent le mécanisme autocatalytique est également enclenché. Le profil de concentration de l'espèce électroactive NO^+ change ainsi, notamment avec la distance d_{SS} , ce qui est illustré sur la Figure 86 pour trois distances caractéristiques au travers de la représentation des profils de concentrations obtenus à l'état stationnaire après un saut de potentiel.

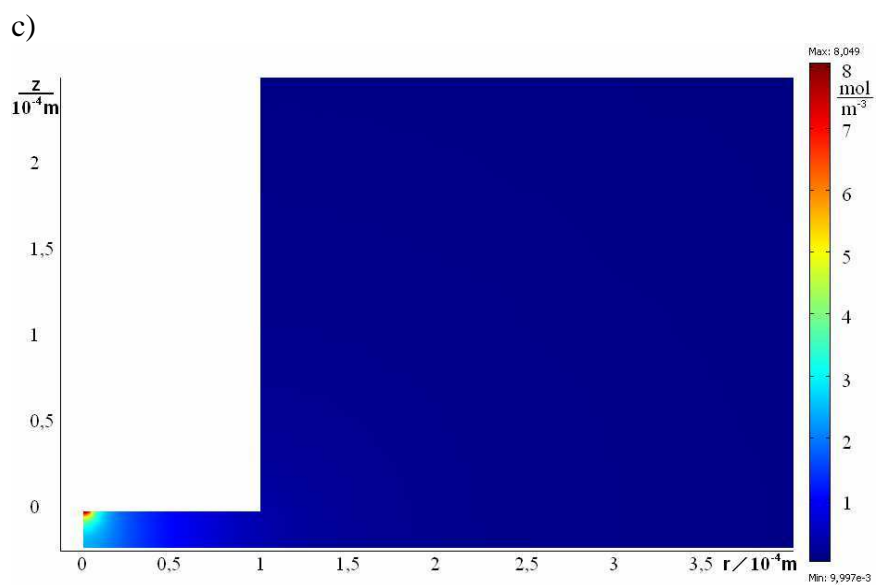
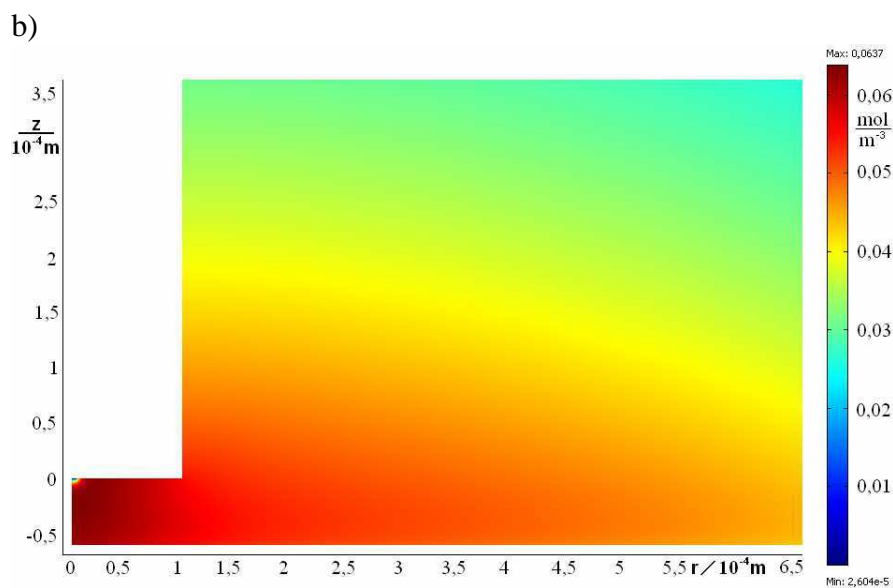
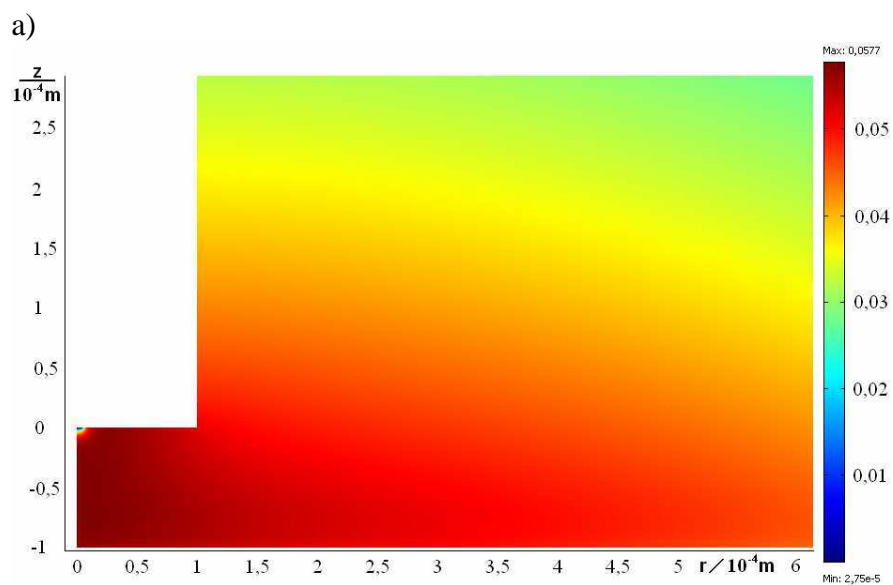


Figure 86 : Profils de concentration de l'espèce électroactive NO^+ 500 secondes après un saut de potentiel de la sonde pour trois distances d_{SS} différentes a) $100 \mu\text{m}$ b) $60 \mu\text{m}$ c) $20 \mu\text{m}$. Conditions cf. Figure 85.

En se rapprochant du substrat conducteur, la sonde entre dans une zone où la concentration en NO^+ est élevée. À partir d'une distance d_{SS} spécifique, valeur correspondant à une concentration de NO^+ spécifique, le mécanisme autocatalytique est enclenché sur la sonde. L'augmentation du courant de la sonde quasi-stationnaire confirme donc les résultats obtenus lors des essais de courbes d'approche sur les différents substrats et les conclusions que nous en avons déduites pour les potentiels correspondant au mécanisme de Schmid.

On observe également sur la Figure 85 que le maximum du courant de la sonde n'est pas localisé aux distances d_{SS} les plus faibles, mais à quelques micromètres du substrat. Cela est observé dans le cas du substrat conducteur et le cas du substrat isolant. Ce résultat est surprenant, car il est a priori attendu que l'accumulation de l'espèce NO^+ soit plus forte aux très faibles distances. Cependant un résultat qualitativement comparable a été observé pour les courbes d'approche quasi-stationnaires sur le substrat de Ru (et également sur verre aux RG plus importants). Une interprétation possible de ce résultat est l'empêchement de la diffusion de HNO_3 vers la sonde. Cependant dans les conditions de la simulation, même pour une distance de $d_{SS} = 1 \mu\text{m}$, le milieu confiné ne montre qu'un faible appauvrissement de cette espèce (environ $65 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ soit 0,8 % de $[\text{HNO}_3]_{t=0}$), tandis que la concentration de NO^+ à la surface est la plus importante à cette distance (également environ $65 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). On en déduit que la faible baisse observée sur le courant quasi-stationnaire est probablement due à un problème de maillage pour les géométries les plus confinées lors du calcul numérique.

4.3.4. Résumé du modèle de réduction sur les substrats inertes de ruthénium et platine

La synthèse de tous les résultats mène à un modèle de réduction des ions nitrate valable pour les deux substrats analysés, le ruthénium et le platine. Il implique plusieurs espèces observées sur ces deux substrats. Cependant l'espèce HNO , qui peut être observée sur platine n'a pas été prise en compte. Comme cette espèce n'est formée qu'aux potentiels les plus cathodiques ($E < -0,05 \text{ V}_{\text{vs.ESS}}$), son rôle sur les processus à OCP est négligé.

Le modèle de réduction des ions nitrate sur un métal inerte au potentiel de circuit ouvert est présenté sur la Figure 87.

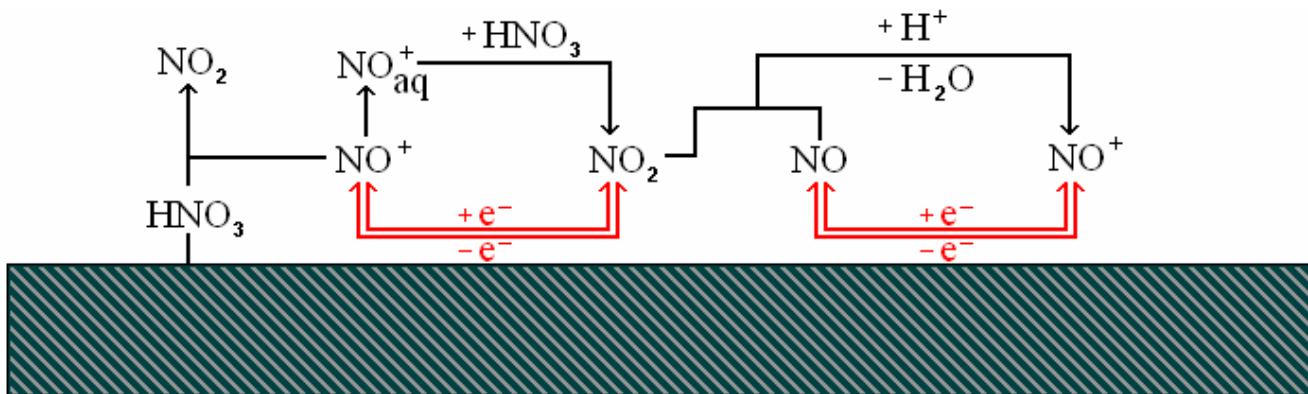


Figure 87 : Modèle du mécanisme de réduction des ions nitrates à l'interface d'un substrat conducteur inerte à l'OCP dans l'acide nitrique concentré. Les processus impliquant un échange électronique sont représentés en rouge. Les espèces participant à l'étape de transfert de charge avec le substrat sont considérées adsorbées. Il faut noter que HNO_3 (qui réagit avec NO^+_{ads}) pourrait être une espèce adsorbée (réaction (48)).

Selon ce modèle, basé sur les mécanismes de Schmid et de Vetter (équations (43)-(55) ^[67, 74]) trois espèces sont formées au voisinage du substrat inerte au potentiel de circuit ouvert, notamment NO_2 , NO^+ et NO . Entre ces espèces, il existe deux équilibres électrochimiques dont les potentiels standard sont proches (entre $0,1 V_{\text{vs.ESS}}$ et $0,35 V_{\text{vs.ESS}}$). En outre, des équilibres chimiques existent également entre ces espèces sachant que HNO_3 est l'accepteur d'électrons. Les vitesses des réactions élémentaires chimiques et électrochimiques déterminent les concentrations de ces trois espèces différentes au voisinage du substrat. Dans de telles conditions, HNO_3 n'est globalement pas réduit, car cette réduction n'a lieu qu'en présence de donneurs d'électrons, qui n'ont pas été pris en considération dans ce modèle. Il a été montré que les différences de concentration des espèces réduites au voisinage des substrats de ruthénium et de platine peuvent être mesurées par une sonde électrochimique. Ainsi sur ruthénium métallique NO_2 et NO^+ sont détectés, tandis que sur platine, c'est NO qui est majoritairement observé. On suppose ainsi que cette répartition de concentrations correspond selon le modèle présenté sur la Figure 87 pour le ruthénium :

- soit à une cinétique rapide de l'équilibre électrochimique entre NO_2 et NO^+ ,
- soit à une catalyse de la régénération chimique de l'espèce NO_2 (NO^+_{ads} avec HNO_3),
- soit à une faible concentration en NO , (car NO_2 réagit lentement vers NO^+) et donc une cinétique plutôt lente pour l'équilibre électrochimique entre NO^+ et NO .

Comme la réaction chimique entre NO^+ et HNO_3 est l'étape cinétiquement limitante du processus global, la catalyse de la régénération de NO_2 est le cas le plus probable.

De la même façon, l'analyse des résultats sur le platine montre une concentration plus importante en NO. On peut donc supposer que :

- soit la cinétique de l'équilibre électrochimique entre NO_2 et NO^+ est très lente,
- soit la régénération chimique de l'espèce NO_2 (NO^+_{ads} avec HNO_3) est très lente,
- soit la cinétique pour l'équilibre électrochimique entre NO^+ et NO est rapide.

Il est connu que la régénération de NO_2 est l'étape limitante sur platine^[47]. Il est donc vraisemblable que le profil de concentration s'explique par une régénération de l'espèce NO_2 plus lente par rapport au substrat de ruthénium. Il faut noter que cette réaction nécessite la rupture des liaisons azote-oxygène des espèces NO_x . La catalyse pourrait donc avoir lieu à cause d'une liaison ruthénium-azote plus forte que celle avec le platine. Il est rappelé que ceci a été observé pour le platinoïde Rh, métal le plus active pour la réduction directe des ions nitrate, après le Ru^[65, 80].

4.4. Modèle de corrosion sur acier nu et sur acier avec un dépôt de platinoïdes

4.4.1. Synthèse des résultats expérimentaux

Il a été mis en évidence que la réduction des ions nitrate a également lieu sur un substrat d'acier 304L en milieu acide nitrique concentré. Simultanément, la dissolution de ce matériau se produit et doit être prise en compte. Afin de mieux comprendre le processus de réduction des ions nitrate ainsi que le processus de corrosion de l'acier une comparaison des signaux obtenus sur la sonde est présentée sur la (Figure 88) en fonction de la nature du substrat.

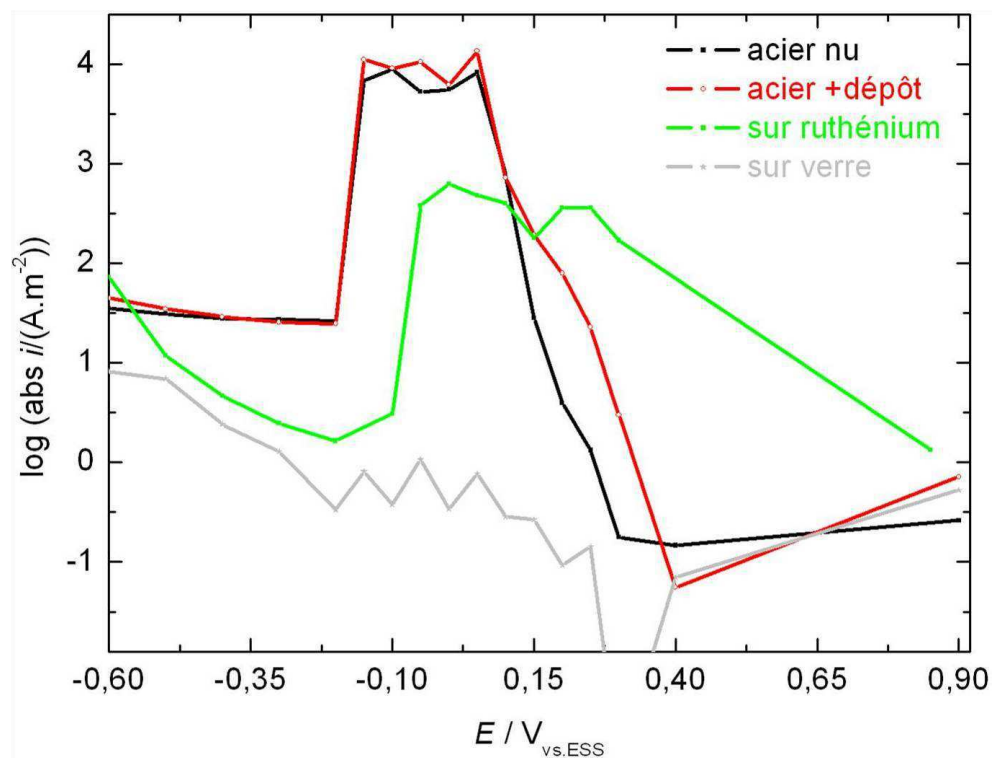


Figure 88 : Courbes de polarisation expérimentales quasi-stationnaires (i_{Sonde} après 400 s) près de différents substrats à l'OCP, échelle semi-logarithmique ; conditions : $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, les valeurs de E_{corr} : acier nu = $0,373 \text{ V}_{vs.ESS}$ (temps d'immersion 170 heures), acier avec dépôt = $0,364 \text{ V}_{vs.ESS}$ (temps d'immersion 170h), l'OCP de Ru : $0,393 \text{ V}_{vs.ESS}$, solution renouvelée quotidiennement, $RG = 10$, $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{SS} = 2 \text{ }\mu\text{m}$, saut de potentiel à partir du potentiel initial $E_i = 0,5 \text{ V}_{vs.ESS}$.

La comparaison directe des différents résultats de la Figure 88 illustre le changement de la composition du milieu au voisinage des quatre substrats différents. Les courbes obtenues sur acier nu et sur acier avec dépôt montrent une seule différence entre $0,15 \text{ V}_{vs.ESS}$ et $0,4 \text{ V}_{vs.ESS}$. Le courant de la sonde sur l'acier avec dépôt est deux ordres de grandeur plus important que celui sur l'acier nu. On en a déduit qu'une concentration de NO_2 plus importante est détectée au voisinage de l'acier avec dépôt. Il est intéressant de noter que le substrat de ruthénium, lui aussi, montre un pic dans cette gamme de potentiel et donc une concentration en NO_2 élevée. On suppose donc que le dépôt de platinoïdes cause une augmentation de la concentration de l'espèce NO_2 au voisinage du substrat. En outre, la libération des ions ferreux mène à la formation de NO^+ qui est vraisemblablement également produit par la réduction des ions nitrate. Ainsi des ions ferriques sont formés (en plus de ceux libérés par le substrat d'acier par voie directe ^[27]). Les ions ferriques sont détectés aux potentiels plus cathodiques de la sonde ($E < -0,05 \text{ V}_{vs.ESS}$).

4.4.2. Développement du modèle de réduction menant à la corrosion de l'acier nu

La synthèse de ces résultats mène au modèle de réduction des ions nitrate sur l'acier nu présenté sur la Figure 89.

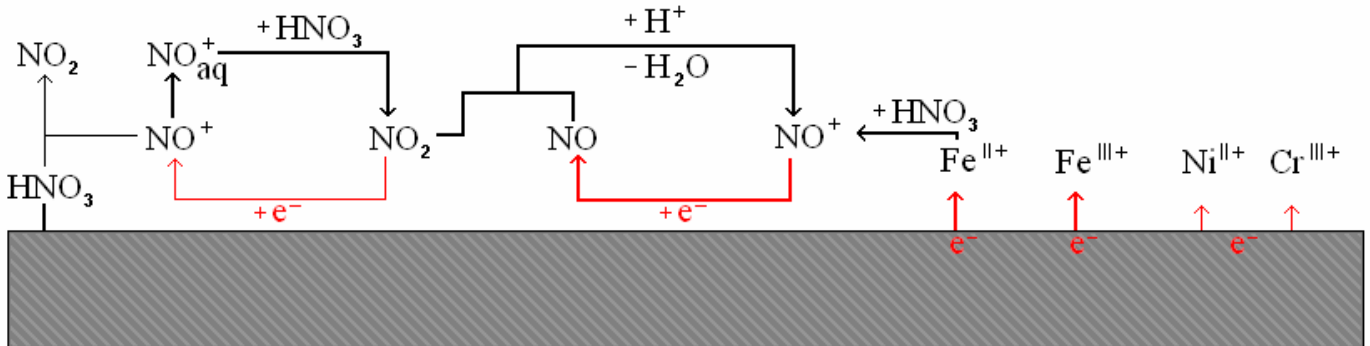


Figure 89 : Modèle du mécanisme de réduction des ions nitrate à l'interface d'un substrat d'acier austénitique (Fe-Cr-Ni) nu au potentiel de corrosion dans l'acide nitrique concentré. Les processus impliquant un échange électronique sont représentés en rouge. Les réactions cathodiques (équations (43)-(55)) sont schématisées à gauche et les réactions anodiques à droite.

Ce modèle se base également sur les mécanismes de Schmid et de Vetter (équations (43)-(55))^[67, 74] et le mécanisme d'oxydation des ions ferreux dans HNO₃ concentré^[40]. On suppose que la réduction des ions NO⁺ est le processus cathodique principal et que la réduction de NO₂ n'est qu'une réaction mineure sur l'acier nu. Par conséquent NO est formé sur le substrat puis réagit pour former NO⁺ au voisinage du substrat. Du côté anodique, premièrement des ions Fe²⁺ et Fe³⁺ mais aussi Ni²⁺ et Cr³⁺ sont formées par dissolution de l'acier. Il est supposé que Fe²⁺ seul réagit rapidement avec le solvant HNO₃. Le produit de cette réaction est NO⁺, sachant que cette espèce augmente désormais la vitesse de la réaction partielle cathodique (une corrosion autocatalytique apparaît). L'étape limitante de ce mécanisme est la formation de NO₂ par voie chimique selon la réaction (43). Par conséquent, elle est également supposée être une étape limitante pour le processus de corrosion global. Selon l'équation (46) le paramètre majeur déterminant la vitesse de la réaction (43) est la concentration en NO⁺ au voisinage du substrat de l'acier nu. Cette concentration est proportionnelle à la concentration en solution (conditions stationnaires). Si on connaît la concentration des espèces N(III) dans la solution pour un paramètre expérimental donné, on peut prédire la vitesse de corrosion en fonction de ce paramètre (par exemple la température) si on connaît l'influence de ce paramètre sur la concentration des espèces N(III)). L'équation (89) donne une règle empirique pour la vitesse de corrosion de l'acier nu sous l'influence d'un paramètre quelconque u:

$$v_{corr,acier}(u) = v_{corr,acier} \cdot \frac{[N(III)]_{(u)}}{[N(III)]} \quad (89)$$

où $v_{corr,acier}(u)$ est la vitesse de corrosion fonction du paramètre u , $[N(III)]_{(u)}$ est la somme des concentrations des espèces N(III) (NO^+ , HNO_2 et NO_2^-) dans la solution en fonction du paramètre u , $v_{corr,acier}$ est la vitesse de corrosion sous conditions connues et $[N(III)]$ est la concentration des espèces N(III).

On en déduit ainsi que la vitesse de corrosion de l'acier nu en milieu acide nitrique concentré est déterminée par des paramètres ayant une influence sur la concentration des espèces N(III). Une accélération de la corrosion de l'acier peut être donc être prédite pour :

- une augmentation de la température T ,
- un volume faible ou une géométrie plus confinée^[6],
- la présence d'espèces oxydables par HNO_3 ^[29],
- la présence d'espèces ayant une influence sur la cinétique de la réaction (43),
- une concentration d'oxygène plus faible

La concentration des espèces réduites azotées augmente également en présence d'un dépôt de $RuO_{2,x}H_2O$. Ce cas est discuté dans la partie suivante.

4.4.3. Modèle de corrosion menant à la corrosion de l'acier avec dépôt

En présence d'un dépôt de particules de $RuO_{2,x}H_2O$ sur la surface de l'acier, la vitesse des certaines réactions élémentaires chimiques ou électrochimiques change. La composition de la solution au voisinage de l'acier avec dépôt est ainsi modifiée. Afin d'illustrer les différences par rapport au cas de l'acier nu, un modèle décrivant la corrosion sous l'influence de nanoparticules de $RuO_{2,x}H_2O$ est présenté sur la Figure 90.

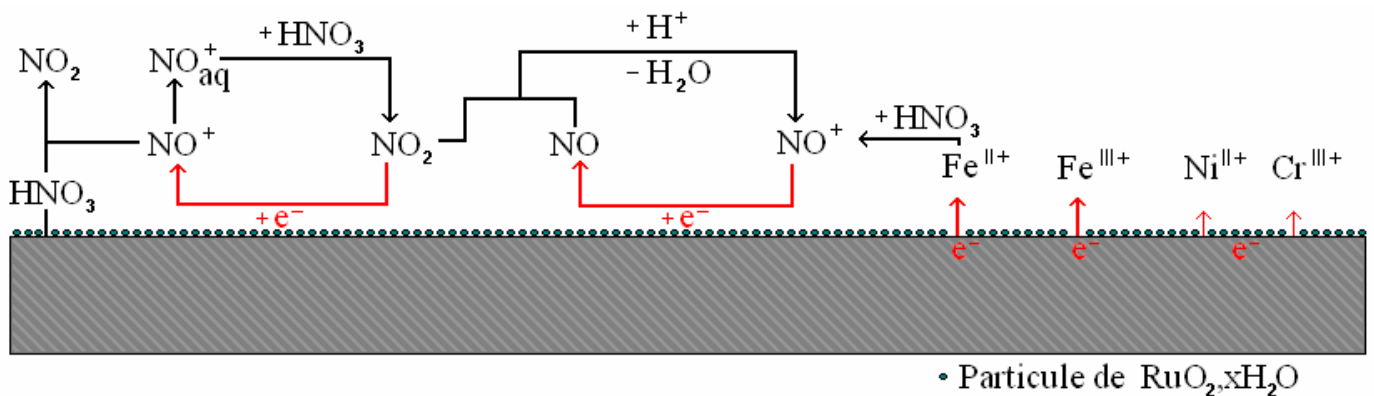


Figure 90 : Modèle du mécanisme de réduction des ions nitrates à l'interface d'un substrat d'acier austénitique (Fe-Cr-Ni) couvert avec des particules de $RuO_{2,x}H_2O$ au potentiel de corrosion dans l'acide nitrique concentré. Les processus impliquant un échange électronique sont représentés en rouge. Les réactions cathodiques (équations (43)-(55)) sont schématisées à gauche et les réactions anodiques à droite.

En présence du dépôt, la concentration en NO_2 au voisinage du substrat est élevée. L'effet principal pouvant expliquer cette observation est que la réaction chimique entre HNO_3 et NO^+_{ads} (réaction (43) ou réaction (48)) est catalysée par le substrat. Cette réaction est la réaction limitante du mécanisme de réduction des ions nitrate. Par conséquent la concentration en NO_2 au voisinage du substrat est élevée, ce qui accélère probablement la réduction de l'espèce NO_2 . Il est également possible que la réduction des ions NO^+ ait lieu plus rapidement, car ces ions sont générés *via* la réaction (44). La catalyse de la réaction (43) plus marquée par rapport au cas de l'acier nu pourrait alors s'expliquer d'une manière analogue au cas du substrat de ruthénium métallique. La liaison (oxyde de) ruthénium-azote pourrait être plus forte, ayant pour conséquence une liaison azote-oxygène du NO_x plus faible et donc plus facile à rompre.

La conséquence de ce mécanisme est une corrosion accélérée par rapport à l'acier nu. Malgré la concentration en NO_2 plus élevée, la vitesse de la réaction (43) reste vraisemblablement l'étape limitante et la concentration de NO^+ , bien qu'elle soit élevée en présence du dépôt, détermine la vitesse de la corrosion. Par conséquent l'équation (89) est également valable pour le cas de l'acier avec dépôt et les mêmes paramètres (températures, confinement, concentration de différentes espèces...) peuvent conduire à une corrosion plus marquée.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les résultats de ce travail de thèse concernent la corrosion de l'acier austénitique AISI 304L en milieu acide nitrique concentré. Ce type d'acier est utilisé lors du traitement des combustibles usés car sa composition (teneur en chrome élevée) permet une résistance à la corrosion plus importante (par exemple par rapport aux aciers martensitiques) dans ce milieu. Néanmoins la présence des dépôts de platinoïdes, qui se forment au cours du procédé du traitement de recyclage, peut provoquer une dissolution plus marquée et diminuer la durée de vie de ce matériau.

Une première étape expérimentale a permis de mettre en évidence l'effet accélérateur des dépôts de platinoïdes sur la corrosion. Deux espèces représentatives pour les dépôts de platinoïdes qui apparaissent au cours du traitement de combustibles usés ont été choisies ($\text{Ru}(0)$ et $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Lors d'essais d'immersion, les mesures gravimétriques et des observations de surface ont permis de caractériser la corrosion sous l'influence de ces particules. L'accélération de la vitesse de corrosion a été quantifiée pour ces platinoïdes (un facteur de trois en moyenne). Il a été mis en évidence qu'une corrosion du type intergranulaire apparaît dans tous les cas étudiés, sachant que la corrosion est exacerbée en présence des platinoïdes. On en a déduit que la réduction des ions nitrate, la réaction partielle cathodique, est catalysée par ces dépôts. Une étude cinétique a mis en évidence l'effet accélérateur du dépôt sur la vitesse de réduction des ions nitrate. Il a également été montré que cet effet accélérateur est inhibé après une certaine période sous polarisation cathodique. On en déduit que cet effet pourrait conduire à une solution possible du problème de corrosion en présence des platinoïdes pour le traitement des combustibles usés. Il est possible que la polarisation cathodique des équipements puisse inhiber l'effet catalytique du dépôt au cours de ce procédé. Il a en outre été observé que l'activité du dépôt reste à un niveau faible en absence de contact avec l'air : il est donc possible que la vitesse de corrosion soit ainsi diminuée d'une manière durable. Cependant l'étude de cette inhibition n'a pas été approfondie lors de ce travail de thèse. Cela pourrait mener à l'identification du mécanisme de corrosion de l'acier avec dépôt en fonction du temps de polarisation cathodique, par exemple à l'aide de la microscopie à balayage (SECM), où une microélectrode est utilisée comme sonde ampérométrique.

Une seconde partie expérimentale a été effectuée afin de comprendre les mécanismes de réduction des ions nitrate sur acier et l'influence des particules de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La SECM a été choisie pour l'analyse des processus sur ces substrats. Dans un premier temps une étude du mécanisme de réduction des ions nitrate a été réalisée sur une telle électrode et il a été montré que le mécanisme autocatalytique homogène de Schmid est inhibé dans de telles conditions, car la réaction chimique régénératrice de l'espèce autocatalytique n'a pas lieu. Il a été mis en évidence que l'évacuation par

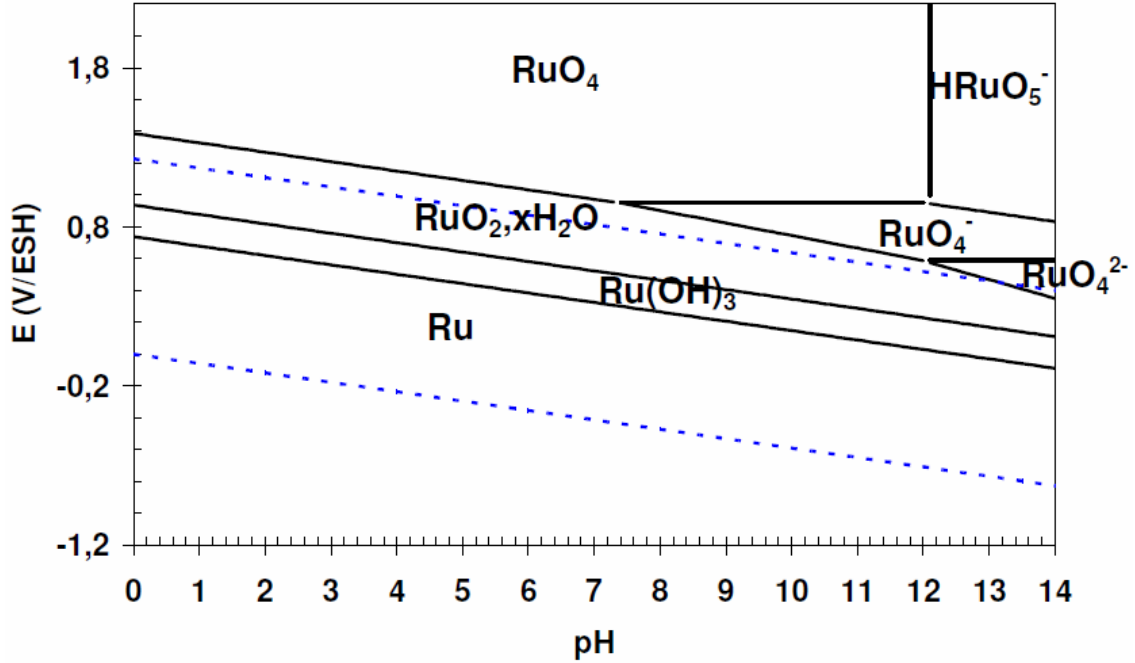
diffusion des espèces réduites est plus rapide que la vitesse de cette réaction. Un rayon critique ($a = 11 \mu\text{m}$) a été déterminé pour lequel l'enclenchement du cycle autocatalytique n'a plus lieu. Ce rayon correspond à une constante de vitesse de cette réaction de $k_I = 1,3 \text{ s}^{-1}$. On en a déduit que les microélectrodes au rayon inférieur à $11 \mu\text{m}$ peuvent servir comme sonde dans le milieu acide nitrique concentré, car une accumulation d'espèces n'a pas lieu. Les essais en microscopie à balayage nous ont permis de comprendre les processus électrochimiques ayant lieu à l'interface substrat – solution. Cinq substrats différents ont été étudiés, au potentiel de circuit ouvert (le ruthénium métallique, le platine métallique, l'acier nu et l'acier avec dépôt de particules de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) et un substrat isolant (plaque de verre). Le substrat de verre a également été étudié, car l'effet de la géométrie (confinement des espèces entre la sonde et le substrat) peut conduire à une exacerbation de l'accumulation des espèces réduites au voisinage de l'électrode. L'analyse des deux substrats conducteurs non corrodables (Ru et Pt) a fourni des informations sur le mécanisme de réduction des ions nitrate pour ces deux matériaux. Il a en particulier été montré que la composition de la solution au voisinage de ces deux substrats diffère, ce qui est lié à des mécanismes différents. L'analyse de l'acier nu a mis en évidence que la libération des ions ferreux (et ferriques) modifie la composition de la solution au voisinage du substrat. Contrairement à ce résultat, l'analyse de l'acier avec dépôt montre également la présence de l'espèce NO_2 . On en a déduit que l'apparition de cette espèce est due à la présence du dépôt de nanoparticules de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et que la réaction de formation de NO_2 est accélérée par le dépôt. Nous avons supposé que cette catalyse est mise en jeu à cause de la formation des liaisons azote-ruthénium. Cependant le mécanisme complet mis en jeu n'a pas pu être explicité. Au regard du problème industriel, les futurs travaux devraient se concentrer sur l'identification de ce mécanisme de catalyse, car une meilleure connaissance pourrait conduire à une application qui augmente la durée de vie des matériaux d'équipements.

Une dernière étape de modélisation a été effectuée. Trois modèles de réduction des ions nitrate ont été développés en fonction de la nature de l'électrode. Dans un premier temps un modèle de réduction des ions nitrate sans substrat a été présenté. Une simulation de ce modèle a mis en évidence que les phénomènes observés, comme l'inhibition du mécanisme homogène de Schmid sur microélectrodes de petite taille ($a < 14 \mu\text{m}$), peuvent être prédits. Un deuxième modèle s'est concentré sur la réduction des ions nitrate sur un substrat inerte (non corrodable). À l'aide d'une courbe d'approche simulé, il a été montré que ce modèle est capable de prédire les résultats obtenus sur le substrat de verre et sur les substrats inertes. Un dernier modèle a été développé pour décrire les phénomènes de corrosion au potentiel de corrosion de l'acier nu et l'influence du dépôt. Il a été montré que la concentration d'une espèce N(III) (NO^+ ou HNO_2) est le paramètre le plus important qui décrit la vitesse de corrosion de l'acier et que cette concentration est augmentée en présence du dépôt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

6. ANNEXE

6.1. Annexe 1

Diagramme potentiel-pH du système Ru-H₂O à 25°C :



6.2. Annexe 2

$$\frac{d[NO^+]_{ads}}{dt} = k_{ads} \cdot [NO^+]_{z=z_0, 0 \leq r \leq a} \cdot (1 - \theta_{NO} - \theta_{NO^+}) - k_{hét} \cdot [NO^+]_{ads} + k_{hét}^{-1} \cdot [NO]_{ads} \quad (90)$$

$$\frac{d[NO]_{ads}}{dt} = -k_{dés} \cdot [NO]_{ads} + k_{hét} \cdot [NO^+]_{ads} - k_{hét}^{-1} \cdot [NO]_{ads} \quad (91)$$

où θ_{NO} et θ_{NO^+} sont les fractions en sites de surface couvertes avec respectivement une molécule de NO et NO^+ , $k_{hét} = k_{hét}(\eta, \alpha, T)$ et $k_{hét}^{-1} = k_{hét}^{-1}(\eta, \alpha, T)$ sont les constantes de vitesse de l'étape de transfert de charge selon l'équation de Butler-Volmer (équation (35)) pour les réactions cathodiques et anodiques respectivement et z_0 est la position de l'interface de l'électrode.

$$\begin{aligned} \frac{d[NO^+]_{aq}}{dt} = D_{NO^+} \cdot \left(\frac{\partial^2 [NO^+]}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial [NO^+]}{\partial r} + \frac{\partial^2 [NO^+]}{\partial z^2} \right) - k_{ads} \cdot [NO^+]_{z=z_0, 0 \leq r \leq a} \cdot (1 - \theta_{NO} - \theta_{NO^+}) + \dots \\ \dots + 3 \cdot k_1' \cdot [NO^+] \cdot [HNO_3] \cdot [NO]^2 - 3k_{-1}' [NO^+]^4 \end{aligned} \quad (92)$$

Où $k_1' = k_{80} \cdot [H^+]^3$ et $k_{-1}' = k_{-80} \cdot [H_2O]^2$

$$\frac{d[HNO_3]_{aq}}{dt} = D_{HNO_3} \cdot \left(\frac{\partial^2 [HNO_3]}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial [HNO_3]}{\partial r} + \frac{\partial^2 [HNO_3]}{\partial z^2} \right) + \dots$$

$$\dots - k'_1 \cdot [NO^+] \cdot [HNO_3] \cdot [NO]^2 + k_{-1} [NO^+]^4 \quad (93)$$

$$\frac{d[NO]_{aq}}{dt} = D_{NO} \cdot \left(\frac{\partial^2 [HNO_3]}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial [HNO_3]}{\partial r} + \frac{\partial^2 [HNO_3]}{\partial z^2} \right) + k_{dés} \cdot [NO]_{ads} + \dots$$

$$2 \cdot k'_1 \cdot [NO^+] \cdot [HNO_3] \cdot [NO]^2 + 2 \cdot k_{-1} [NO^+]^4 \quad (94)$$

6.3. Annexe 3

Pour les simulations en présence d'un substrat, sept équations différentielles sont nécessaires pour décrire complètement le système :

Au niveau du substrat les équations suivantes sont prises en compte :

$$\frac{d[NO^+]_{ads,Sub}}{dt} = k_{ads,Sub} \cdot [NO^+]_{z=-d_{SS}, 0 \leq r \leq a, Sub} \cdot (1 - \theta_{NO,Sub} - \theta_{NO^+,Sub}) + \dots$$

$$\dots - k_{hét} \cdot [NO^+]_{ads,Sub} + k_{hét}^{-1} \cdot [NO]_{ads,Sub} \quad (95)$$

$$\frac{d[NO]_{ads,Sub}}{dt} = -k_{dés,Sub} \cdot [NO]_{ads,Sub} + k_{hét} \cdot [NO^+]_{ads,Sub} - k_{hét}^{-1} \cdot [NO]_{ads,Sub} \quad (96)$$

où l'indice *Sub* indique l'appartenance de la valeur pour le substrat. L'équation pour l'espèce HNO₃ est la même que l'équation (93). Les équations des espèces NO et NO⁺ dans la solution (équations (92) et (94)) sont données par :

$$\frac{d[NO^+]_{aq}}{dt} = D_{NO^+} \cdot \left(\frac{\partial^2 [NO^+]}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial [NO^+]}{\partial r} + \frac{\partial^2 [NO^+]}{\partial z^2} \right) - k_{ads} \cdot [NO^+]_{z=z_0, 0 \leq r \leq a} \cdot (1 - \theta_{NO} - \theta_{NO^+}) + \dots$$

$$\dots + 3 \cdot k'_1 \cdot [NO^+] \cdot [HNO_3] \cdot [NO]^2 - 3k_{-1} [NO^+]^4 + \dots$$

$$\dots - k_{ads,Sub} \cdot [NO^+]_{z=-d_{SS}, 0 \leq r \leq a_{Sub}} \cdot (1 - \theta_{NO,Sub} - \theta_{NO^+,Sub}) \quad (97)$$

$$\frac{d[NO]_{aq}}{dt} = D_{NO} \cdot \left(\frac{\partial^2 [HNO_3]}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial [HNO_3]}{\partial r} + \frac{\partial^2 [HNO_3]}{\partial z^2} \right) + k_{dés} \cdot [NO]_{ads} + 2 \cdot k_{-1} [NO^+]^4 + \dots$$

$$2 \cdot k'_1 \cdot [NO^+] \cdot [HNO_3] \cdot [NO]^2 + k_{dés,Sub} \cdot [NO]_{ads,Sub} \quad (98)$$

7. LISTE D'ABREVIATIONS

Symboles latins et abréviations :

$[i]$	Concentration de l'espèce i
a	Rayon de l'électrode
A	Facteur préexponentiel ; cf. équation (17)
a_i	Rayon extérieur de l'isolant latérale d'une microélectrode
a_{Sub}	Rayon du substrat
c_0	Concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution
CA	Chronoampérométrie
CV	Voltammétrie cyclique
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 ; cf. équation (14)
E^0	Potentiel d'équilibre d'un système avec plusieurs couples redox
E_A^\ddagger	Énergie d'activation ; cf. équation (17)
E_{corr}	Potentiel de corrosion
ECS	Electrode de référence au calomel saturé (0,241 V _{vs.ENH})
$E_{I=0}$	Potentiel à courant nul
E_R	Potentiel d'équilibre d'un couple redox
F	Constante de Faraday
ESS	Électrode de référence au sulfate mercurieux saturé (0,655 V _{vs.ENH})
GWj·t ⁻¹	Unité de l'énergie nucléaire extraite par tonne d'uranium initial
I	Courant de l'électrode
i	Densité de courant
ICP-AES	angl. Inductively Coupled Plasma – Atom Emission Spectroscopy
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
k	Constante de vitesse d'une réaction ; cf. équation (17)
k_{ads}	Constante d'adsorption de l'espèce NO ⁺ sur la sonde
$k_{ads,Sub}$	Constante d'adsorption de l'espèce NO ⁺ sur le substrat
$k_{dés}$	Constante de désorption de l'espèce NO sur la sonde
$k_{dés,Sub}$	Constante de désorption de l'espèce NO sur le substrat
k_i	Constante de vitesse d'une réaction i
L	Distance sonde – substrat normalisée (a/d_{SS})
MEB-FEG	Microscopie électronique à balayage - Field Emission Gun
NE	Nanoélectrode
OCP	Potentiel du circuit ouvert (angl. Open Circuit Potential)
PUREX	Procédé industriel (angl. Plutonium-Uranium-Recovery by Extraction) ; cf. Figure 1
SECM	Microscopie électrochimique à balayage (angl. Scanning ElectroChemical Microscopy)
r	Distance radiale en coordonnée cylindrique
R	Constante universelle des gaz parfaits
RG	Rapport a / a_i ; rayon de UME sur le rayon extérieur de l'isolant latéral
rpm	Unité de la vitesse de rotation (rotations par minute)
SPM	Microscopie à sonde locale (angl. Scanning Probe Microscopy)

T	Température en degré Celcius
T	Température absolue en Kelvin
UME	Microélectrode (angl. UltraMicroElectrode)
v	Vitesse de l'approche de la sonde au substrat lors de la courbe d'approche
x	Coordonné du substrat lors de l'expérience SECM, direction du scan
y	Coordonné du substrat lors de l'expérience SECM
z	Distance normale en coordonnée cylindrique
z_0	Position de l'interface électroactive dans l'espace cylindrique
z_D	Epaisseur de la couche de diffusion

Symboles grecs :

α	Coefficient de transfert de charge dans l'équation de Butler-Volmer ; cf. Eq. (35)
β	Sites disponibles aux espèces adsorbées sur une surface
ε	Énergie ; cf. Figure 5
η	Surtension $E^\circ - E$; cf. Eq. (35)
η_{coll}	Taux de collection de la sonde ; cf. Eq. (41)électrode à disque tournant
θ_i	Fraction des sites sur une surface (β) couverte avec l'espèce i
v	Vitesse de balayage lors de l'essai CV

8. REFERENCES

- [1] Y. Hirose, *RECORD 87, Proceedings* **1987**, 2, 501.
- [2] Y. Arai, A. Sashira and T. Honda, *Zairyo-to-Kankyo* **1999**, 48, 235.
- [3] H. Massit, *document interne CEA RT SEA n°749* **1987**.
- [4] F. Mousset, *Thèse de Doctorat Université Pierre et Marie Curie, Paris VI* **2004**.
- [5] J. P. Schosger, *Thèse INP Toulouse* **1996**.
- [6] F. Balbaud in *Mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable Z3 CN 18.10 en présence de condensats chimiques*, Université Pierre et Marie Curie, Paris, **1998**.
- [7] D. Sicsic in *Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré*, Université de Pierre et Marie Curie, Paris, **2011**.
- [8] M. Verbrugge, *Corros. Sci.* **2006**, 48, 3489.
- [9] A. J. Bard, G. Denuault, R. A. Friesner, B. C. Dornblaser and L. S. Tuckerman, **1991**, 63, 01282.
- [10] J. L. Fernandez, C. Hurth and A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 9532.
- [11] B. Raj and U. K. Mudali, *Prog. Nucl. Energ.* **2006**, 48, 283.
- [12] P. Fauvet, F. Balbaud, R. Robin, Q.-T. Tran, A. Mugnier and D. Espinoux, *J. Nucl. Mater.* **2008**, 375, 52.
- [13] T. Adachi, M. Ohnuki and N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* **1990**, 174 60.
- [14] H. Kleykamp, *J. Nucl. Mater.* **1985**, 131, 221
- [15] R. Reuss, *Précis de neutronique, Collection Génie Atomique, EDP Sciences, Les Ulis* **2003**, 92.
- [16] H. Kleykamp, *J. Nucl. Mater.* **1990**, 171 181.
- [17] R. Robin, *CEA, document interne* **2008**.
- [18] G. Durand and B. Trémillon, *Électrochimie, Lois réagissant les processus* **2000**, p.
- [19] E. C. Frias, H. Pitsch, J. Ly and C. Poitrenaud, *Talanta* **1995**, 42.
- [20] C. K. Jørgensen and V. Parthasarathy, *Acta Chem. Scand.* **1978**, 32, 957.
- [21] C. Mun, J. J. Ehrhardt, J. Lambert and C. Madic, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253.
- [22] F. Mousset, F. Bedioui and C. Eysseric, *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 351.
- [23] D. Scargill, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27 161
- [24] C. Bremard, G. Nowogroki and G. Tridot, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968** 1961.
- [25] A. J. Bard, M. Stratmann and G. S. Frankel, *Encyclopedia of Electrochemistry: Corrosion and Oxide Films* Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, p.
- [26] B. Cottis, M. Graham, R. Lindsay, T. Richardson, D. Scantlebury and H. Stott, *Shreir's Corrosion, Vol.2, Corrosion in Liquids, Corrosion Evaluation* Elsevier, Amsterdam, **2010**, p.
- [27] F. Balbaud, P. Fauvet and R. Robin, *La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire - La corrosion en milieu nitrique concentré*, Le moniteur, Paris, **2010**, p.
- [28] P. Marcus in *Corrosion mechanisms in theory and practice*, Marcel Dekker, New York, **1995**.
- [29] T. E. Evans, **1956** n°IGR-TN/C.419, *United Kingdom Atomic Energy Authority*
- [30] F. Balbaud, G. Sanchez, G. Santarini and G. Picard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 665.

- [31] V. P. Razygraev, R. S. Balovneva, E. Y. Ponomareva and M. V. Lebedeva, *Zashch. Met.* **1990**, 26, 54.
- [32] M. Takeuchi, S. Takeda, T. Nagai and T. Koizumi, *Japanese Journal* **2005**, 4.
- [33] F. Balbaud, G. Sanchez, P. Fauvet, G. Santarini and G. Picard, *Corros. Sci.* **1999**, 42, 1685.
- [34] R. Robin and F. Gueugnot, *NT DPC/SCCME 03-241*, CEA **2003**.
- [35] J.-L. Crolet and G. Béranger, *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages*, **1998**, p.
- [36] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux*, Alden Press, Oxford **1993**, p.
- [37] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, p.
- [38] W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 43, 1262.
- [39] I. R. Epstein, K. Kustin and L. J. Warshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3751.
- [40] I. Lengyel, T. Barna and G. Bazsa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1988**, 1, 229.
- [41] C. Eickes, K. G. Weil and K. Doblhofer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 5691.
- [42] J. D. E. McIntyre, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 1196.
- [43] P. Delahay, C. C. Mattax and T. Berzins, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5319.
- [44] P. Delahay and G. L. Stiehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3500.
- [45] J. B. Raoof, R. Ojani and M. Ramine, *J. Solid. State Electrochem.* **2009**, 13, 1311.
- [46] CEA, *Livre de connaissance interne au CEA* p.
- [47] V. P. Razygraev, M. V. Lebedeva and S. A. Kabakchi, *Akademii Nauk* **1986**, 288, 1428.
- [48] A. Bard and M. V. Mirkin, *Scanning electrochemical microscopy*, Dekker, New York, **2001** p.
- [49] D. Trinh in *Devéveloppement de la technique microscopie électrochimique à balayage en mode courant alternatif: Mécanisme et cinétique réactionnels* Université de Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris, **2011**.
- [50] M. A. Dayton, J. C. Brown, K. J. Stutts and R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1980**, 52, 946.
- [51] A. G. Ewing, M. A. Dayton and R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1842.
- [52] M. Fleischmann, F. Lasserre and J. Robinson, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochemistry* **1984**, 177, 115.
- [53] R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1125A.
- [54] C. Amatore, M. R. Deakin and R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, 225, 49.
- [55] C. A. Amatore, M. R. Deakin and R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, 206, 23.
- [56] C. A. Amatore, B. Fosset, M. R. Deakin and R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, 225, 33.
- [57] M. R. Deakin, R. M. Wightman and C. A. Amatore, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, 215, 49.
- [58] C. Amatore, B. Fosset, J. Bartelt, M. R. Deakin and R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, 256, 255.
- [59] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications 2nd edition*, Wiley, New York **2001** p.
- [60] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier Amsterdam, **2007**, p.
- [61] J. Crank and R. M. Furzeland, *Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications* **1977**, 20, 355.

- [62] A. M. Bond, K. B. Oldham and C. G. Zoski, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, 245, 71.
- [63] F.-R. F. Fan, J. Fernandez, B. Liu and J. Mauzeroll in *Scanning Electrochemical Microscopy*, Vol. Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [64] M. T. d. Groot and M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 562, 81.
- [65] G. E. Dima, A. C. A. d. Vooy and M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 554-555, 15.
- [66] V. P. Razygraev, M. V. Lebedeva, S. A. Kabakchi, E. Y. Ponomareva, R. S. Balovneva and L. P. Lobanova, *Zhurnal Prikladnoi Khimii* **1988**, 61, 71.
- [67] G. Schmid and J. Delfs, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsengen Phys. Chem.* **1959**, 63, 1192.
- [68] G. Schmid and M. A. Lobeck, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsengen Phys. Chem.* **1969**, 73, 189.
- [69] H. Schmid and E. Abel, *Z. Phys. Chem.* **1928**, 132, 55.
- [70] H. Schmid and E. Abel, *Z. Phys. Chem.* **1928**, 134, 279.
- [71] H. Schmid and E. Abel, *Z. Phys. Chem.* **1929**, 136, 135.
- [72] H. Schmid and E. Abel, *Z. Phys. Chem.* **1930**, 147, 69.
- [73] H. Schmid and E. Abel, *Z. Phys. Chem.* **1930**, 148, 337.
- [74] K. J. Vetter, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsengen Phys. Chem.* **1959**, 63, 1189.
- [75] H. N. Heckner, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1977**, 83, 51.
- [76] K. J. Vetter, *Z. Phys. Chem.* **1950**, 194, 199.
- [77] N. S. Bayliss, R. Dingle, D. W. Watts and R. J. Wilkie, *Aust. J. Chem.* **1963**, 16, 933.
- [78] N. S. Bayliss and D. W. Watts, *Aust. J. Chem.* **1963**, 16, 927.
- [79] T. A. Turney and G. A. Wright, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2415.
- [80] O. A. Petrii and T. Y. Safonova, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 331, 897.
- [81] D. Loffreda, D. Simon and P. Sautet, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 291, 15.
- [82] V. A. C. A. de, M. T. M. Koper, S. R. A. van and V. J. A. R. van, *J. Catal.* **2001**, 202, 387.
- [83] M. A. Mezour, M. Morin and J. Mauzeroll, *Anal. Chem.* **2011**, 83, 2378.
- [84] K. Nagamine, Y. Takahashi, K. Ino, H. Shiku and T. Matsue, *Electroanalysis* **2011**, 23, 1168.
- [85] B. B. Katemann and W. Schuhmann, *Electroanalysis* **2002**, 14, 22.
- [86] C. H. Hamann and W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, p.
- [87] E. Abel, H. Schmid and F. Pollak, *Monatsh. Chem.* **1936**, 69, 125.
- [88] G. H. Pham and W. Gestrach, *Chem. Eng. Technol.* **1992**, 15, 319.
- [89] M. A. Kamyabi, Z. Asgari and H. H. Monfared, *J. Solid State Elctrochem.* **2010**, 14, 1547.
- [90] L. Gutzwiller, C. George, E. Rössler and M. Ammann, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106 12045.
- [91] W. L. Chameides, *J. Geophys. Res., D: Atmos.* **1984**, 89, 4739.
- [92] G. Schmid, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsengen Phys. Chem.* **1959**, 63, 1183.

Université Pierre & Marie Curie - Paris 6

Bureau d'accueil, inscription des doctorants et base de données

Esc G, 2^{ème} étage

15 rue de l'école de médecine

75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 42 34 68 35

Fax : 01 42 34 68 40

Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 42 34 69 54

Tél. pour les étudiants de EM à MON : 01 42 34 68 41

Tél. pour les étudiants de MOO à Z : 01 42 34 68 51

E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr