



**HAL**  
open science

## Influence d'une couche passive sur la cinétique de réduction d'un couple électrochimique

Christian Bataillon, M. Benoit, B. Gwinner, F. Miserque, C. Sanchez-Sanchez, B. Tribollet, V. Vivier

► **To cite this version:**

Christian Bataillon, M. Benoit, B. Gwinner, F. Miserque, C. Sanchez-Sanchez, et al.. Influence d'une couche passive sur la cinétique de réduction d'un couple électrochimique. Journées d'électrochimie (JE - 2015), Jul 2015, Rome, Italie. cea-02489501

**HAL Id: cea-02489501**

**<https://cea.hal.science/cea-02489501>**

Submitted on 24 Feb 2020

**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.

Christian BATAILLON<sup>2</sup> ; Marie BENOIT<sup>1</sup> ; Benoît GWINNER<sup>1</sup> ; Frédéric MISERQUE<sup>2</sup> ; Carlos SANCHEZ-SANCHEZ<sup>3</sup> ; Bernard TRIBOLLET<sup>3</sup> ; Vincent VIVIER<sup>3</sup>.



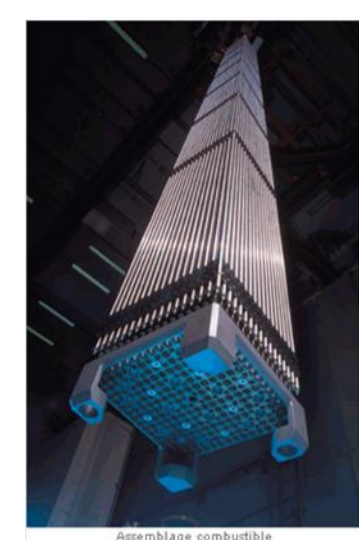
<sup>1</sup>CEA, DEN, DANS, DPC, SCCME, Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

<sup>2</sup>CEA, DEN, DANS, DPC, SCCME, Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

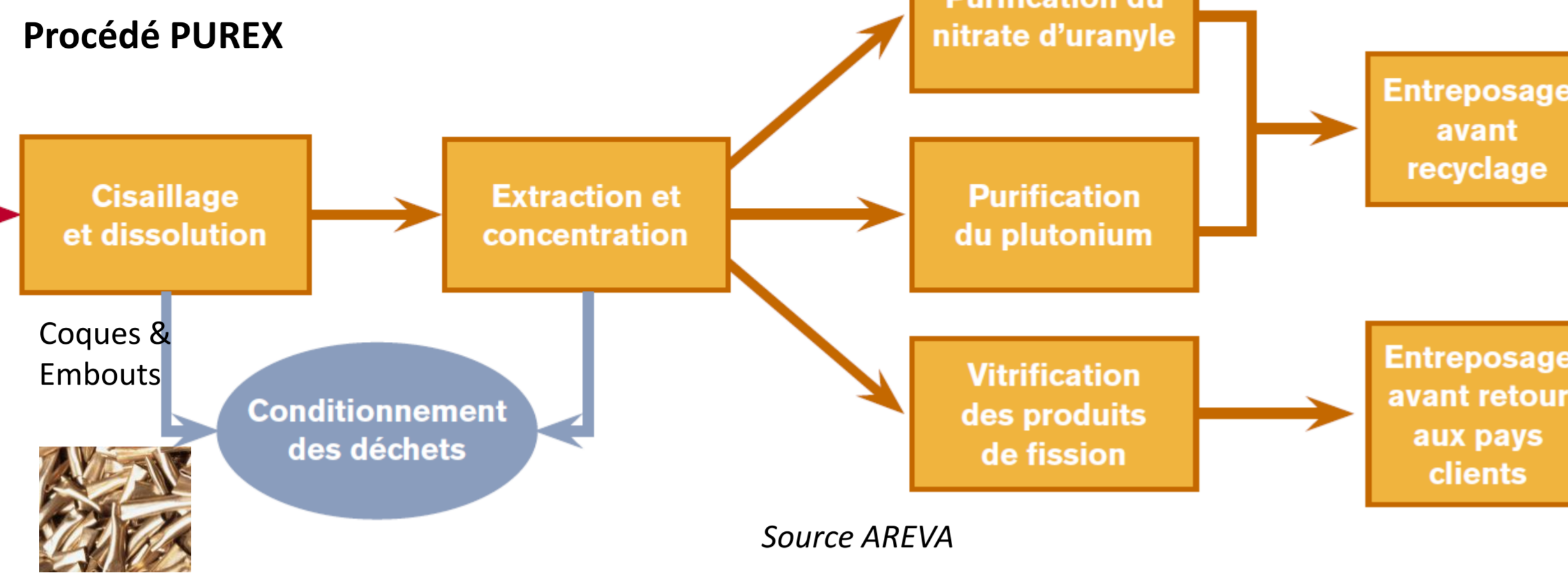
<sup>3</sup>CNRS - UPMC, UMR 8235, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, F-75252 Paris 05, France.



## Contexte



Combustible



Source AREVA

En France, le traitement recyclage des combustibles nucléaires usés est basé sur le procédé **PUREX** (Plutonium and Uranium Refining by Extraction) pour séparer l'uranium et le plutonium des produits de fission.

En amont de PUREX, de l'**acide nitrique** est utilisé pour dissoudre le combustible. Ainsi de nombreux équipements de l'usine sont en contact avec cet acide. Pour ces équipements, des matériaux passifs ont été judicieusement choisis (**aciers inoxydables austénitiques et zirconium**) pour leur bonne tenue à la corrosion par l'acide nitrique.

Dans le cadre de la maîtrise de la durée de vie de ces équipements sur le long terme, un effort est réalisé au sein du LECNA pour **modéliser la tenue à la corrosion de ces matériaux en milieu acide nitrique** [1-5].

[1] Thèse F.Balraud, UPMC 1998; [2] Thèse D.Sicsic, UPMC 2011; [3] Thèse R.Lange, UPMC 2012; [4] J.-P. Schosger, UPMC 1996; [5] E.Tcharkhtchi-Gillard, UPMC 2014.

## Démarche et Objectif

**L'objectif de cette thèse est de comprendre, quantifier et modéliser le processus de réduction du milieu sur matériau passif.**  
Une démarche progressive est adoptée :

La réduction de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) cathodique a fait l'objet de plusieurs études [1-4] mais principalement sur matériau inerte (platine, or). Il a été mis en évidence un **processus complexe, fonction du potentiel, catalysé** par ses propres produits de réduction et faisant intervenir des intermédiaires adsorbés.

La cinétique de réduction étudiée sera d'abord celle d'un couple de référence (**Fe(III) / Fe(II)**), échange électronique **simple** dont le comportement est relativement bien décrit dans la littérature scientifique, puis celle du système d'intérêt **HNO<sub>3</sub>/HNO<sub>2</sub>**. Ces cinétiques de réduction seront successivement étudiées sur différents matériaux : l'**or** (à titre de référence puisque c'est un matériau exempt de couche d'oxyde dont le comportement en électrochimie est relativement bien connu), le **zirconium** (qui présente l'avantage de peu ou pas se dissoudre et de former une couche d'oxyde monoélémentaire de type ZrO<sub>2</sub>) et enfin l'**acier 304L** (qui se dissout en continu et forme une interface complexe en surface). On note que pour chaque matériau une étape préalable de préparation de surface est nécessaire pour en maîtriser parfaitement l'état.

Afin d'illustrer la démarche, ce travail présente les résultats concernant le système **Fe(III)/Fe(II)** sur le **zirconium**.

### Matériaux étudiés

- Or : matériau modèle sans couche d'oxyde & inerte
- Zr : matériau avec couche d'oxyde monoélémentaire & inerte
- Acier : matériau d'intérêt avec couche d'oxyde & dissolution

### Couples électrochimiques étudiés

- Fe(III)/Fe(II) : couple modèle avec échange électronique « simple »
- HNO<sub>3</sub>/HNO<sub>2</sub> : couple d'intérêt avec un mécanisme de réduction complexe (autocatalyse)

Systèmes modèles  
↓  
Systèmes d'intérêt

## Illustration de la démarche : exemple du système Fe(III)/Fe(II) sur Zirconium

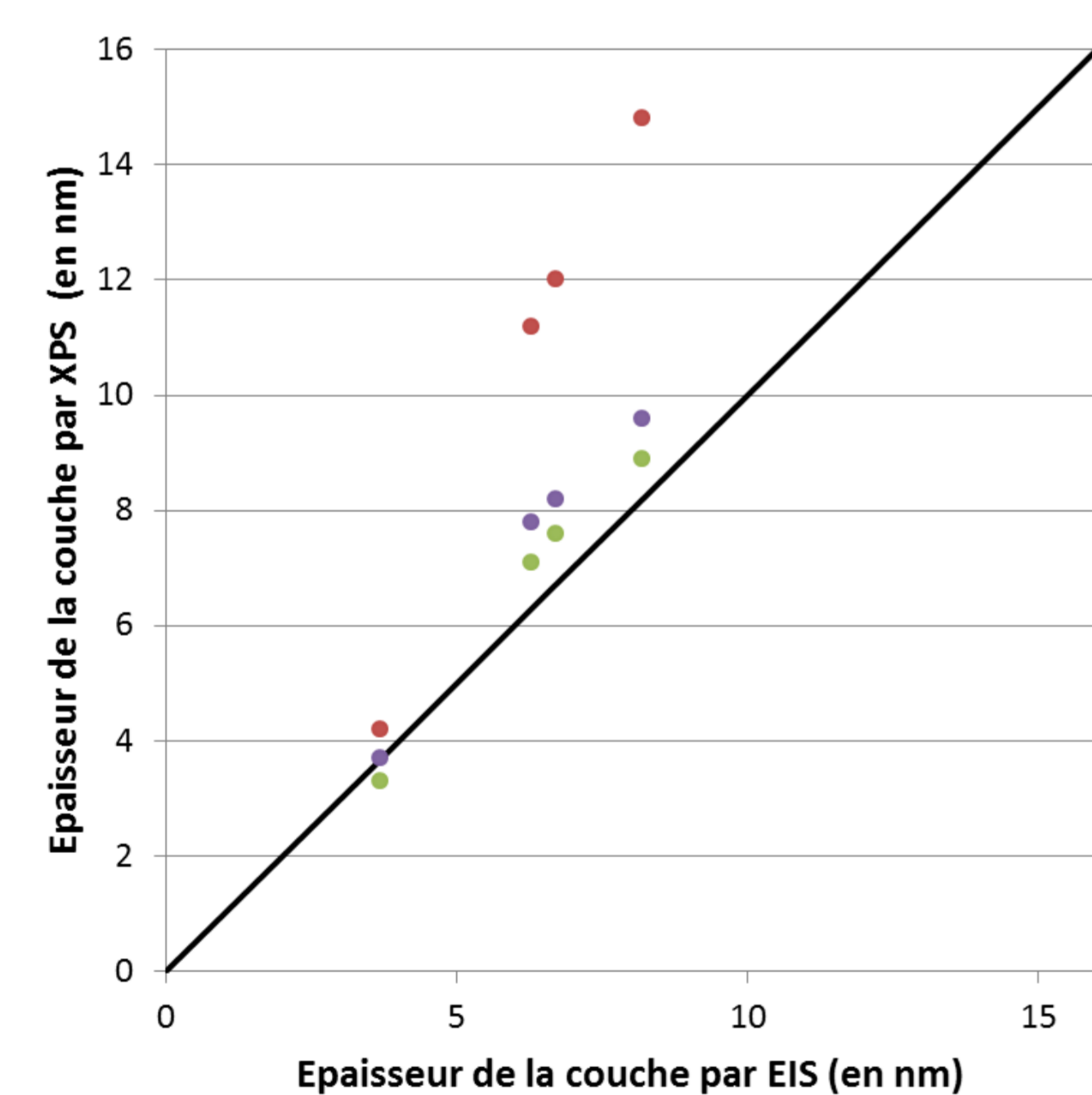
### Formation de films passifs sur Zirconium

Polarisation anodique de l'échantillon dans HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup> à 40°C  
→ Maîtrise de l'épaisseur de la couche d'oxyde

Films passifs :

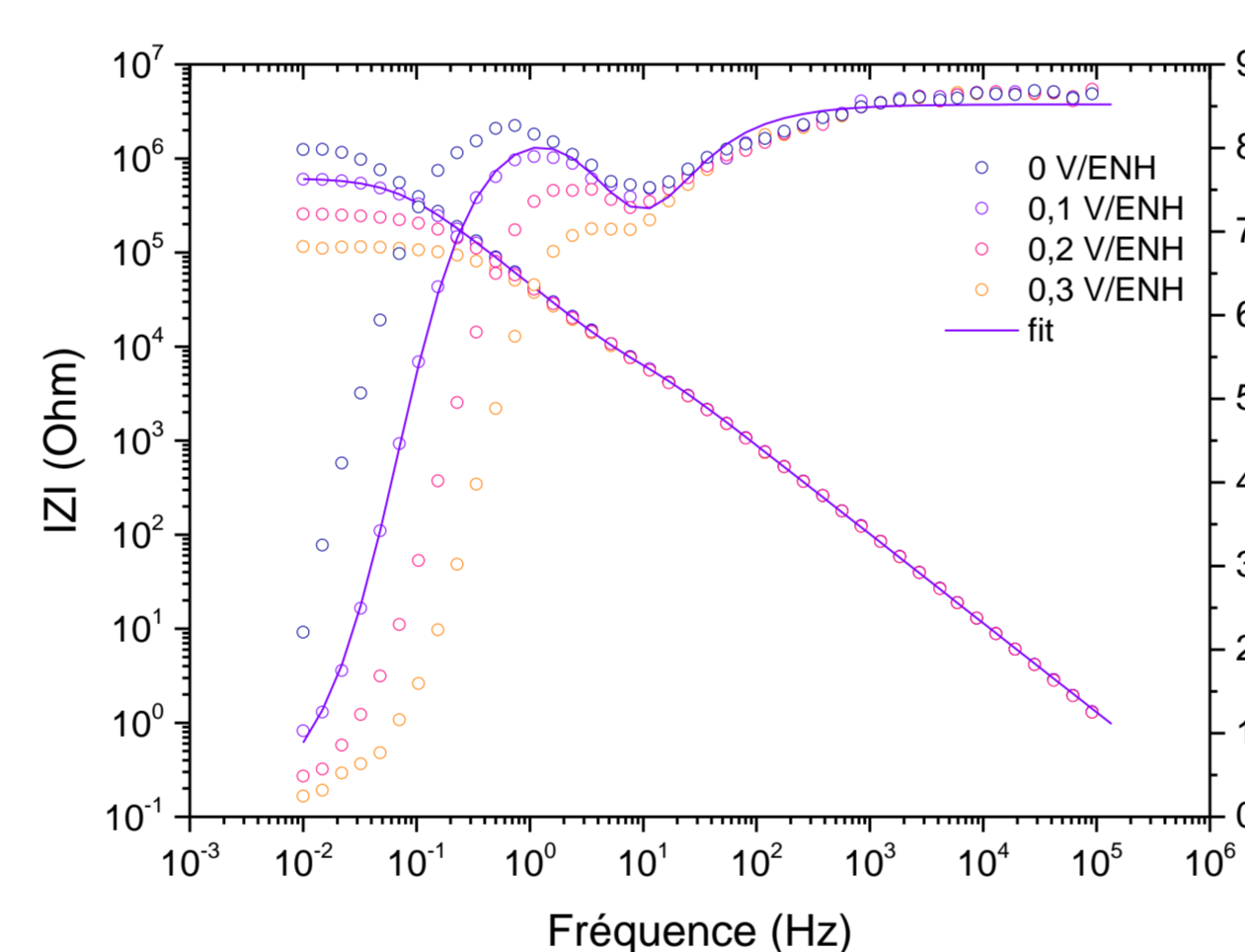
- stables
- peu rugueux, non poreux
- de faible épaisseur

Suivi de l'épaisseur : *In situ* par électrochimie (EIS) & *Ex situ* par analyse de surface (XPS)

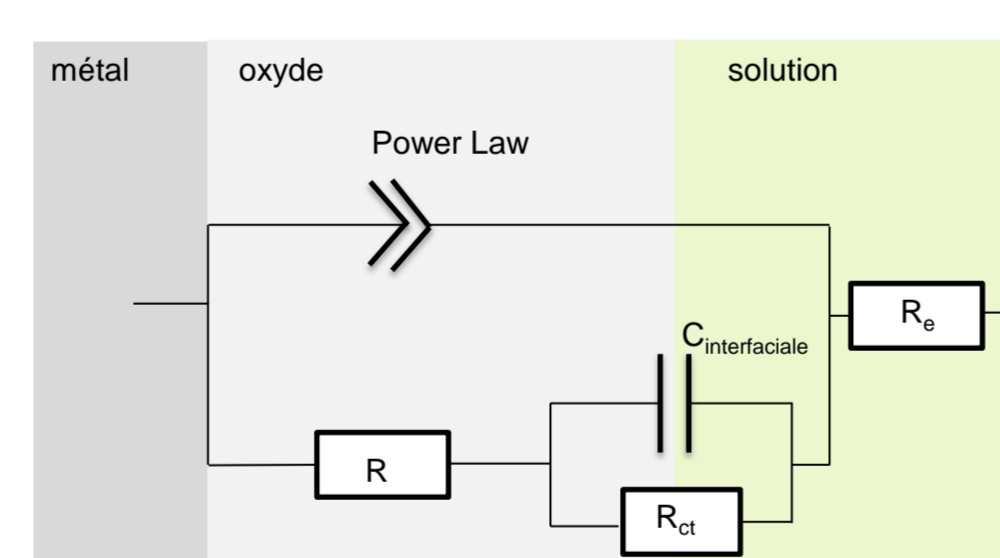


Bonne adéquation des résultats notamment avec la méthode TPP-2M

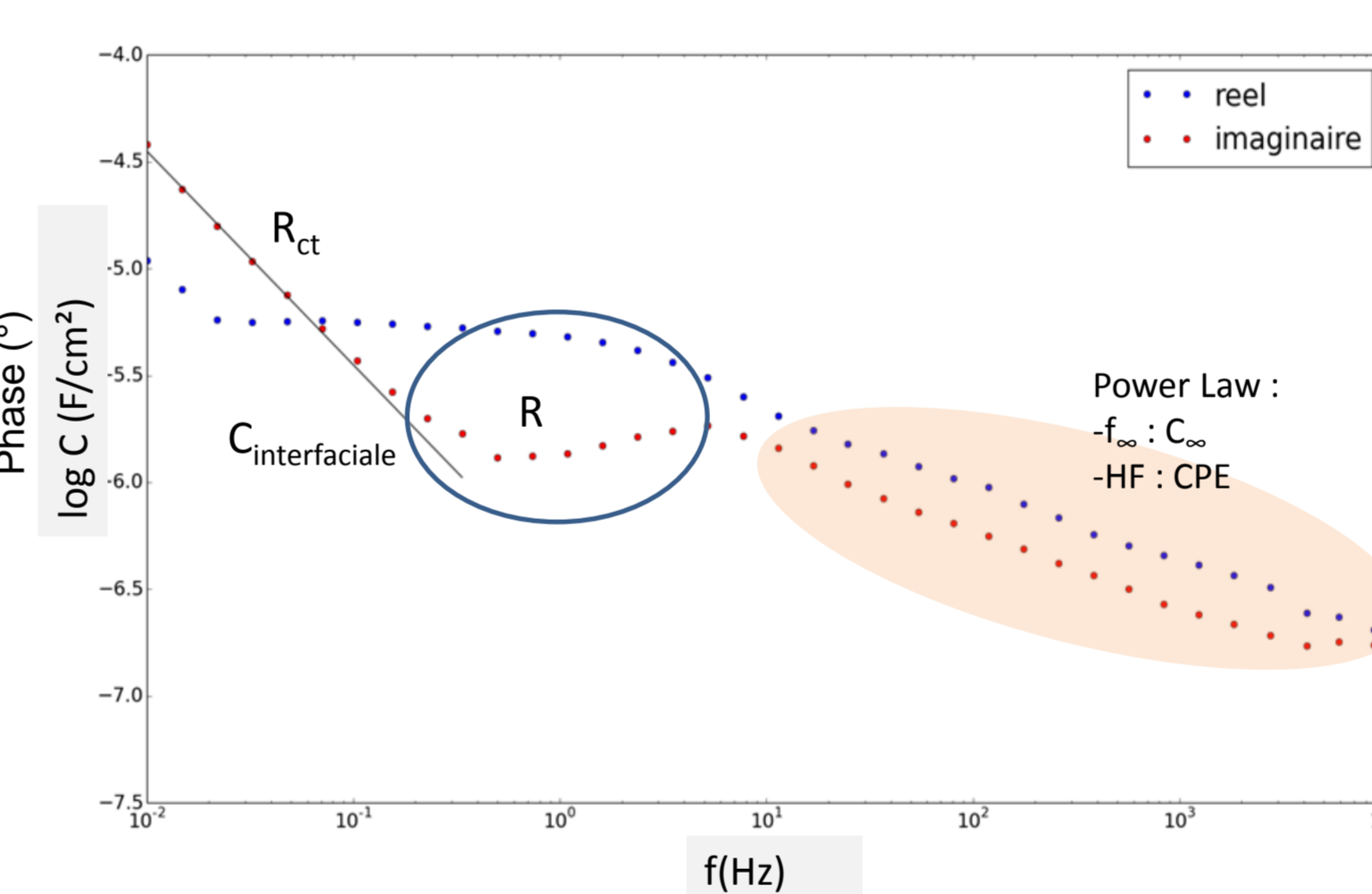
### Etude cinétique de la réduction du Fe(III) sur Zirconium oxydé



Evolution des spectres d'impédance en fonction du potentiel (représentation de Bode)



Circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux

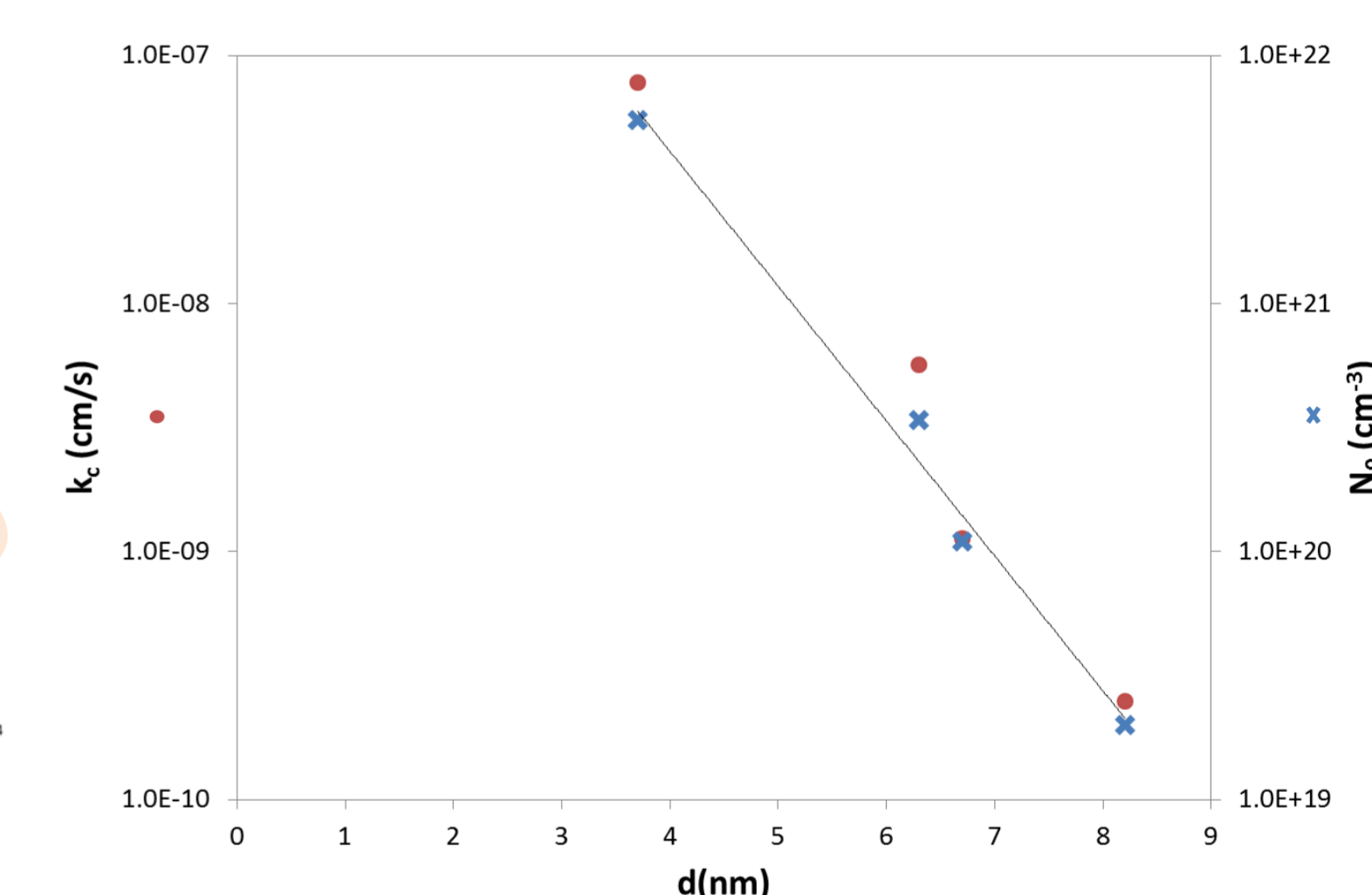


Spectre de capacité complexe correspondant au spectre d'impédance

- R<sub>e</sub> : Résistance d'électrolyte
- Power Law : représentant le film et les pertes diélectriques dans le film
- C<sub>interfaciale</sub> : Capacité de charge d'espace + Capacité de double couche
- R<sub>ct</sub> : Résistance de transfert de charge
- R : Signification physique à déterminer

Les valeurs de C<sub>sc</sub> permettent de déduire le nombre de porteurs de charge par la relation de Mott-Schottky. Les valeurs de R<sub>ct</sub> donnent accès aux constantes cinétiques k<sub>c</sub>.

### Evolution des propriétés cinétiques et électroniques en fonction de l'épaisseur



Le nombre de porteurs de charge N<sub>0</sub> diminue lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente.

La constante cinétique k<sub>c</sub> suit la même décroissance que N<sub>0</sub> : il semble donc que la **cinétique de transfert de charge soit corrélée aux propriétés électroniques du film**.

## Conclusions

### Etude du couple Fe(III)/Fe(II) sur les trois systèmes

Electrode	α <sub>exp</sub>	α <sub>lit</sub>	k <sub>c</sub> (cm/s)	k <sub>lit</sub> (cm/s)	N <sub>0</sub> (cm <sup>-3</sup> )	N <sub>0, lit</sub> (cm <sup>-3</sup> )
Au	0,5	0,5 [6]	1,9.10 <sup>-2</sup>	1.10 <sup>-2</sup> [6]	/	/
ZrO <sub>2</sub>	0,2	0,1-0,2 [7]	2.10 <sup>-10</sup> -1.10 <sup>-9</sup>	/	2.10 <sup>19</sup> -6.10 <sup>21</sup>	3.10 <sup>19</sup> (d=8-28nm) [7]
Acier	0,3	/	7.10 <sup>-7</sup>	/	2.10 <sup>21</sup>	3,3.10 <sup>21</sup> [8] 3,8.10 <sup>21</sup> [9]

➤ Mise en évidence de l'influence de la couche passive sur la cinétique de réduction (k<sub>c</sub>) du couple Fe(III)/Fe(II) :

- Diminution de 2 ordres de grandeur sur acier
- Diminution de 4 à 5 ordres de grandeur sur zirconium

➤ Dans le cas du zirconium, mise en évidence qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde :

- Diminue la cinétique de réduction (k<sub>c</sub>)
- Diminue le nombre de porteurs de charge dans la couche (N<sub>0</sub>)

## Perspectives

➤ Pour le couple Fe(III)/Fe(II) :

- Sur zirconium : approfondir le lien entre constante cinétique et propriété de la couche.
- Sur acier : finaliser/consolider le travail initié (formation de couche et étude cinétique).
- Sur zirconium et acier : étudier la réactivité de surface par méthode de mesure électrochimique locale comme la SECM.

➤ Pour le couple HNO<sub>3</sub>/HNO<sub>2</sub> :

- Sur zirconium et acier : poursuivre le travail initié de quantification de la cinétique de réduction et des propriétés semi-conductrices des couches.
- Sur zirconium et acier : expliquer pourquoi un seul mécanisme apparaît sur ces matériaux.
- Sur or, zirconium et acier : étudier spécifiquement l'influence de l'ajout de Fe(III), connu (mais non expliqué) pour accélérer la cinétique de réduction de l'acide nitrique.

[6] Angell, D.H. and T. Dickinson, The kinetics of the ferrous/ferric and ferro/ferricyanide reactions at platinum and gold electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 35, 1972, p55.  
[7] Meisterjahn, P., H.W. Hoppe, and J.W. Schultze, *ELECTROCHEMICAL AND XPS MEASUREMENTS ON THIN OXIDE FILMS ON ZIRCONIUM*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1987, 217(1), p. 159-185.  
[8] Carmezim, M.J., et al., *Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel*. *Corrosion Science*, 2005, 47(3), p. 581-591.  
[9] Paola, A.D., *Semiconducting properties of passive films on stainless steels*. *Electrochimica Acta*, 1989, 34(2), p. 203-210.