

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR

ANNABA



جامعة باجي مختار

عنابة

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

**ETUDE DES SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES QUASI-REVERSIBLES
PAR VOLTAMPEROMETRIE A BALAYAGE LINEAIRE ET
SEMI-INTEGRATION. APPLICATIONS AUX COMPORTEMENTS DE
RHENIUM ET DYSPROSIUM EN MILIEUX DE SELS FONDUS**

Option : Electrochimie

Par : Abdelkader SAILA

Date de soutenance : 13 juillet 2010

Devant le jury

Président	R. DELIMI	Pr.	Univ. Badji Mokhtar, Annaba
Rapporteur	A. M. AFFOUNE	Pr.	Univ. 8 Mai 45, Guelma
Co-Rapporteur	P. TAXIL	Pr.	Univ. Paul Sabatier, Toulouse, France
Examineurs	N. CHELALI	Pr.	C.U. Elbachir El-Ibrahimi, Bordj Bou Arreridj
	L. ZERROUAL	Pr.	Univ. Abbas Farhat, Sétif
	S. HAZOURLI	M. C.	Univ. Badji Mokhtar, Annaba

Année : 2010

Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) - Guelma
Laboratoire de Génie Chimique (LGC) UMR 5503 - Toulouse

Dédicace

*A l'âme de mon père Mohamed (Que dieux lui pardonne),
A ma chère mère Fatima (Merci pour le soutien et les prières),
A toi chère Samira (Femme de ma vie)
A toi chère Manel (Belle nouvelle)
A toi Abdeldjabbar (Cher frère)
A vous Zohra, Merzaka, Mobarka et Nacira (Chères sœurs)
A vous neveux et nièces,
A toute ma famille,
Merci tous pour la confiance et,
A vous tous je dédie cette Thèse.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au *Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM)* de l'université 08 Mai 1945 de Guelma, et au *Laboratoire de Génie Chimique (LGC)* de l'université Paul Sabatier de Toulouse.

Je tiens à remercier J. BERTRAND, Directeur du Laboratoire de Génie Chimique et P. AIMAR, Directeur Adjoint du LGC pour m'avoir accueilli durant mon stage au LGC.

Je voudrais tout particulièrement exprimer mes vifs remerciements et gratitude envers le Professeur Abed Mohamed AFFOUNE, mon Directeur de thèse, pour m'avoir aidé et orienté tout au long de mon travail. Je lui manifeste ma reconnaissance pour ses discussions, ses directives et en particulier sa gentillesse.

Je tiens à remercier le Professeur Pierre TAXIL, mon Co-directeur de thèse, qui m'a fait un grand plaisir de m'avoir accueilli lors de mon stage chez son superbe groupe de "*sels fondus*". Je lui exprime ma reconnaissance pour son soutien, son aide toujours efficace et surtout sa générosité.

J'aimerais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur R. DELIMI, Professeur à l'université de Mokhtar Badji, Annaba, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Je remercie également Monsieur N. CHELALI, Professeur au centre universitaire de Bordj Bou Arreridj, ainsi que Monsieur L. ZERROUAL, Professeur à l'université d'Abbas Farhat, Sétif et Monsieur S. HAZOURLI, Maître de conférences à l'université Mokhtar Badji, Annaba, pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Je souhaite également remercier Pierre CHAMELOT et Laurent MASSOT, "*mes chefs*" d'expérimentation, ceux qui m'ont donné un goût magnifique de l'électrochimie en général et des sels fondus en particulier. Je leur exprime ma profonde reconnaissance pour leur conseils, leur discussions, et notamment leur bonne humeur remarquable.

Je voulais aussi remercier Christophe NOURRY pour m'avoir aidé à monter ma première manip et tracer mes premières courbes.

Je remercie Laurent CASSAYER et Mathieu GIBILARO pour toutes les discussions fructueuses partagées et l'ambiance électrochimique devant les manips.

Enfin, je remercie tous mes collègues de *LAIGM* : Soria, Bournia, Ourida, Mohamed Lyamine, Fatima, Mouna et Sabrina et de *LGC* : Carole, Olivier, Christophe et Fadhila.

Sommaire Général

Introduction Générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I :

Contexte du travail

I.1. Contexte cinétique	5
I.1.1. Etude des systèmes réversibles (nernstiens).....	5
I.1.1.1. <i>Système soluble-soluble</i>	5
I.1.1.2. <i>Système insoluble-soluble</i>	8
I.1.2. Etudes des systèmes irréversibles.....	9
I.1.3. Etude des systèmes quasi-réversibles.....	11
I.2. La problématique du retraitement des déchets nucléaires dans le contexte énergétique et environnemental d'aujourd'hui	12
I.3. Utilité des sels fondus	13
Bibliographie	15

Chapitre II :

Etablissement des voltampérogrammes théoriques relatifs à l'oxydation anodique des métaux et analyse par semi-intégration

II.1. Etude mathématique	17
II.2. Equation des voltampérogrammes	20
II.3. Résolution numérique	21
II.4. Etablissement de différents voltampérogrammes	24
II.5. Points caractéristiques des voltampérogrammes	26
II.6. Transformation des voltampérogrammes par convolution (semi-intégration)	28
II.6.1. Transformée du courant – Evaluation du courant convolué $m(t)$	28
II.6.2. Application de la convolution (semi-intégration).....	30
II.7. Traitement des voltampérogrammes	30
II.7.1. Morphologie des courbes convoluées.....	30
II.7.2. Influence du paramètre cinétique ω	31
II.7.3. Influence des coefficients de transfert de charge α et β	32
II.7.4. Influence du potentiel d'inversion E_λ	35

Bibliographie.....	37
--------------------	----

Chapitre III :

Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse

III.1. Dispositifs expérimentaux.....	39
III.1.1. Le four.....	40
III.1.2. La cellule de travail.....	40
III.1.3. Le creuset.....	41
III.1.4. Les électrodes.....	41
III.1.4.1. L'électrode de travail.....	42
III.1.4.2. La contre électrode.....	42
III.1.4.3. L'électrode de référence.....	42
III.1.5. Les circuits de vide et d'argon.....	43
III.1.5.1. Le circuit de vide.....	43
III.1.5.2. Le circuit d'argon.....	43
III.1.6. Les sels.....	44
III.1.6.1. Choix du solvant.....	44
III.1.6.2. Préparation et traitement du solvant.....	44
III.1.6.3. Le soluté.....	45
III.2. Techniques d'analyse.....	45
III.2.1. Techniques électrochimique.....	45
III.2.1.1. La voltampérométrie cyclique.....	45
III.2.1.2. La voltampérométrie à vague carrée.....	46
III.2.1.3. La chronopotentiométrie.....	47
III.2.1.4. La semi-intégration (convolution).....	47
III.2.2. Techniques physiques.....	49
III.2.2.1. La microscopie optique.....	49
III.2.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	49
Bibliographie.....	50

Chapitre IV :

Etude du comportement électrochimique du rhénium

IV.1. Situation de l'étude.....	52
IV.2. Etude de l'oxydation du rhénium dans l'eutectique (LiF-NaF-KF) fondu.....	53
IV.2.1. Etude théorique relative à la détermination du potentiel standard des couples redox dont le comportement est quasi-réversible à partir des voltampérogrammes.....	54

IV.2.2. Détermination du potentiel standard E^0 du couple rhénium.....	55
IV.2.3. Estimation du nombre d'électron n et la constante standard de vitesse k^0	56
Bibliographie.....	59

Chapitre V :

Etude du comportement électrochimique du dysprosium

V.1. Travaux antérieurs sur le dysprosium.....	61
V.2. Conditions du travail expérimental.....	62
V.2.1. Sélection du matériau d'électrode.....	62
V.2.2. Sélection du solvant.....	63
V.3. Comportement électrochimique de DyF_3 sur électrode inerte de molybdène.....	65
V.3.1. Etude par voltampérométrie cyclique.....	65
V.3.2. Etude par chronopotentiométrie.....	68
V.3.3. Etude par voltampérométrie à vague carrée : détermination du nombre d'électrons échangés.....	70
V.3.4. Détermination des coefficients de diffusion de $Dy(III)$: vérification de la loi d'Arrhenius.....	71
V.3.5. Etude par semi-intégration (convolution).....	72
V.4. Comportement électrochimique de DyF_3 sur électrodes réactives de Ni et Cu.....	73
V.4.1. Etude par voltampérométrie cyclique.....	74
V.4.2. Etude par chronopotentiométrie à circuit ouvert (à courant nul).....	74
V.4.3. Formation d'alliages de surface de Dy-Ni et Dy-Cu.....	78
Bibliographie.....	81
Conclusion générale.....	84

Annexes :

Annexe I.....	87
Annexe II.....	90
Annexe III.....	94
Annexe IV.....	96
Annexe V.....	105
Bibliographie des annexes.....	107

Introduction générale

Introduction générale

Les travaux de cette thèse ont été effectués au Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (*LAIGM*) de l'université de Guelma et au Laboratoire de Génie Chimique (*LGC*) de l'université Paul Sabatier de Toulouse.

Les recherches de ma thèse concernent l'étude du comportement électrochimique de deux éléments métalliques d'intérêt industriel dans les fluorures fondus : le *rhénium* et le *dysprosium*. Le rhénium est un métal intéressant et couteux, utilisé sous forme d'alliages ou de revêtements dans plusieurs domaines, à savoir : la chimie, la métallurgie, la médecine, l'électronique, la mécanique et le nucléaire. Le dysprosium est l'un des lanthanides produits lors des réactions de fission nucléaire. L'étude du comportement électrochimique de cet élément permet de déterminer ses mécanismes cathodiques lors de préparation d'un dépôt massif du métal pur ou la formation de ses alliages. La détermination de ce type de propriétés intrinsèques notamment pour les lanthanides et les actinides dans les sels fondus donne de nouvelles caractéristiques qui peuvent être utilisées dans les futurs procédés de traitement des combustibles et des déchets nucléaires.

Les solvants de sels fondus, comme les chlorures et les fluorures, ont été utilisés dans différents domaines scientifiques et industriels. En comparaison avec les milieux aqueux, l'avantage de ces milieux est la faisabilité de la réalisation de plusieurs procédés chimiques ou électrochimiques. En tête de ces derniers : le traitement par électrodéposition de certains métaux ou la formation de leurs composés. Ce procédé peut améliorer les caractéristiques physicochimiques des substrats, il contribue d'une manière remarquable dans l'élaboration de matériaux et de composés d'intérêt industriels, spécifiques, stratégiques ou résistants à la température et à la corrosion.

L'étude cinétique théorique des systèmes électrochimiques a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. La cinétique de transfert d'électrons aux cours des réactions d'oxydoréduction est généralement classée en trois catégories. Si le transfert électronique s'effectue très rapidement, le système est dit réversible. Lorsque le transfert d'électrons est très lent, le système est dit irréversible. Entre ces deux limites le système est dit quasi-réversible et se caractérise par une vitesse de transfert d'électrons intermédiaire. Quelques études théoriques et expérimentales relatives aux systèmes quasi-réversibles ont été publiées pour des cas très particuliers. La difficulté de ces systèmes réside dans la multitude de leurs paramètres cinétiques et thermodynamiques.

En méthodologie électrochimique, plusieurs techniques sont utilisées pour étudier les systèmes électrochimiques. La voltampérométrie cyclique (VC) : est la méthode la plus utilisée dans les premières investigations des systèmes. Le balayage de potentiel à l'électrode de travail à différentes vitesses et dans des intervalles de potentiel définis, fournit des informations sur les réactions produites, à savoir : le type de système (ou la réversibilité), le contrôle du transfert de charge, les phénomènes à la surface et d'autres résultats cinétiques et thermodynamiques. Pour vérifier les comportements des systèmes électrochimiques, le recours à d'autres méthodes est parfois nécessaire. La voltampérométrie à vague carrée, la chronopotentiométrie et la chronoampérométrie, sont fréquemment utilisées. Une autre méthode électrochimique est aussi appliquée dans l'évaluation des systèmes électrochimiques est la voltampérométrie convolutionnelle, appelée aussi la semi-intégration. Cette technique a l'avantage de permettre l'exploitation de toutes les données courant-temps au lieu seulement les valeurs des points caractéristiques enregistrés, comme dans la voltampérométrie cyclique.

L'objectif de ce travail est de contribuer à l'étude des comportements quasi-réversibles des systèmes métalliques dans les milieux de sels fondus. Nous avons étudié deux systèmes électrochimiques ; en l'occurrence les couples d'oxydoréduction de rhénium et dysprosium. Cette idée a été motivée par le fait que la littérature de la voltampérométrie théorique n'est pas développée pour permettre l'analyse quantitative à partir des voltampérogrammes expérimentaux relatifs à l'oxydation anodique des matériaux métalliques. Nous avons rencontré ce problème lorsque nous avons voulu déterminer les paramètres thermodynamiques et cinétiques à partir des voltampérogrammes obtenus avec le rhénium métal dans l'eutectique LiF-NaF-KF fondu.

Nous avons organisé le manuscrit de cette thèse en cinq chapitres :

Le premier chapitre présente une description détaillée des problématiques générales du travail. D'une part, l'étude théorique de l'oxydation des systèmes métalliques, et de l'autre part la réduction des ions métalliques.

Le deuxième chapitre expose les démarches mathématiques suivies pour la formulation de l'oxydation des systèmes métalliques, dits systèmes insoluble-solubles. Ainsi que l'élaboration et l'analyse de différents voltampérogrammes et courbes semi-intégrales correspondantes. Les résultats de ce chapitre vont être exploités essentiellement dans l'étude du comportement du rhénium.

Dans le troisième chapitre, sont présentés : les différents produits, dispositifs expérimentaux et techniques électrochimiques et physiques d'analyse.

Le chapitre quatre est consacré à la détermination de différents paramètres thermodynamiques et cinétiques relatifs à l'oxydation du rhénium métal dans le Flinak (LiF-NaF-KF) fondu.

L'étude du comportement électrochimique de la réduction des ions Dy(III) dans le bain LiF-CaF₂ ainsi que la détermination des paramètres thermodynamiques et cinétiques a fait l'objet du cinquième chapitre.

Chapitre I :
Contexte du travail

Chapitre I

Contexte du travail

I.1. Contexte cinétique

L'étude du comportement électrochimique d'un système peut être effectuée par l'application de la voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel. Cette méthode rapide et sensible permet d'analyser les mécanismes réactionnels, et également de caractériser les différentes espèces électroactives des systèmes étudiés. Les premières applications de cette méthode sont d'abord portées sur les systèmes réversibles ayant lieu à une électrode plane. Ensuite, elles ont été étendues aux systèmes irréversibles puis aux systèmes quasi-réversibles.

La complexité mathématique des relations théoriques voltampérométriques réside dans la formulation des équations de différents systèmes étudiés. Le traitement de ce problème a fait l'objet de plusieurs travaux tels que ceux de Reinmuth [1,2] et Sevcik [3], qui ont proposé la solution par développement en série. Les méthodes les plus fréquemment utilisées pour résoudre les équations intégrales ont été numériques telle que la résolution par la transformation de Laplace, développée par Nicholson et Shain [4], ou par des méthodes de simulation telle que la méthode de différence finie [5]. L'étude des systèmes électrochimiques à partir de leurs courbes voltampérométriques permet de prévoir efficacement les mécanismes et les schémas réactionnels.

Dans ce qui suit, nous exposons un résumé sur les études mathématiques concernant l'essentiel des travaux théoriques relatifs aux systèmes électrochimiques les mieux connus. Dans le troisième chapitre nous développons une étude complète, mathématique et numérique sur l'établissement des voltampérogrammes théoriques des systèmes métalliques lors d'un processus d'oxydation anodique suivi par un re-dépôt cathodique.

I.1.1. Etude des systèmes réversibles (nernstiens)

I.1.1.1. Système soluble-soluble

Pour étudier la voltampérométrie cyclique d'un système électrochimique dont la cinétique est réversible et les deux espèces, oxydant O et réducteur R sont solubles, nous considérons tout d'abord, la réaction de réduction suivante : $O + ne \rightleftharpoons R$. Tant que la cinétique du transfert de charges est très rapide, l'équation de Nernst est toujours applicable :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \quad (1.1)$$

en supposant les conditions initiales suivantes : (i) la concentration initiale de R en solution est nulle, (ii) le potentiel initial E_i est choisi suffisamment plus positif que le potentiel standard apparent E^0 , pour qu'aucune réaction ne se produise à l'électrode, (iii) la diffusion est linéaire et semi-infinie.

Lorsque le potentiel varie, les équations de diffusion (loi de Fick) s'appliquent :

$$\bullet \quad \frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \quad \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (1.2)$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\bullet \quad C_O(x,0) = C_O^* \quad C_R(x,0) = 0 \quad (1.3)$$

$$\bullet \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x,t) = C_O^* \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x,t) = 0 \quad (1.4)$$

- $C_o(0,t) = 0$ (pour $t > 0$) (1.5)

Parce que O et R sont des espèces solubles, l'absence d'accumulation de substance sur l'électrode s'écrit :

$$D_o \left(\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_R \left(\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (1.6)$$

La condition initiale (1.3) exprime que la solution est homogène au temps $t=0$. La condition semi-infinie (1.4) indique qu'il n'y a pas de changement de concentration de l'espèce O au sein de la solution, et la condition (1.5) exprime l'état à la surface de l'électrode après le changement du potentiel, ce qui concrétise la réaction traitée.

Il est commode de réécrire l'équation de Nernst (1.1) sous la forme suivante :

$$\theta = \frac{C_o(0,t)}{C_R(0,t)} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^{0'}) \right] \quad (1.7)$$

En tenant compte de la variation linéaire du potentiel avec le temps lors du balayage cathodique :

$$E(t) = E_i - vt \quad (1.8)$$

Et en considérant la relation (1.8), l'équation (1.7) devient :

$$\frac{C_o(0,t)}{C_R(0,t)} = f(t) = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_i - vt - E^{0'}) \right] \quad (1.9)$$

En appliquant les notations de Nicholson et Shain [4], la relation (1.9) s'écrit :

$$\frac{C_o(0,t)}{C_R(0,t)} = \theta e^{-\sigma t} = \theta S(t) \quad (1.10)$$

avec $S(t) = e^{-\sigma t}$

$$\sigma = \left(\frac{nF}{RT} \right) v$$

$$\theta = \exp \left[\left(\frac{nF}{RT} \right) (E_i - E^{0'}) \right].$$

L'application de la transformation de Laplace aux équations de diffusion (1.2), avec la prise en considération des conditions aux limites (1.3), (1.4) et (1.5) conduit à :

$$\bar{C}_o(x,s) = \frac{C_o^*}{s} + A(s) \exp \left[- \left(\frac{s}{D_o} \right)^{1/2} x \right] \quad (1.11)$$

et la transformée du courant s'écrit :

$$I(s) = nFAD_o \left[\frac{\partial \bar{C}_o(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (1.12)$$

avec combinaison de ces deux dernières relations et l'application du théorème de convolution, on obtient :

$$C_o(0,t) = C_o^* - \left[nFA(\pi D_o)^{1/2} \right]^{-1} \int_0^t I(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (1.13)$$

en posant : $f(\tau) = \frac{I(\tau)}{nFA}$

l'équation (1.13) devient :

$$C_o(0,t) = C_o^* - (\pi D_o)^{-1/2} \int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (1.14)$$

de la même manière on obtient une expression de $C_R(0,t)$, en considérant la concentration initiale nulle de R (équation (1.3)) :

$$C_R(0,t) = (\pi D_R)^{-1/2} \int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (1.15)$$

La combinaison des relations (1.14) et (1.15) avec l'équation (1.10) qui caractérise la voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel, permet de trouver :

$$\int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau = \frac{C_o^*}{[\theta S(t)(\pi D_R)^{-1/2} + (\pi D_o)^{-1/2}]} \quad (1.16)$$

alors, il vient :

$$\int_0^t I(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau = \frac{nFA\pi^{1/2} D_o^{1/2} C_o^*}{[\theta S(t)\xi + I]} \quad (1.17)$$

d'où $\xi = \left(\frac{D_o}{D_R}\right)^{1/2}$.

L'intégration de l'équation (1.17) devrait conduire à une relation de la forme $i(t)=C^*g(t)$ (où C est une constante et g(t) est une fonction du temps), donc à l'équation de la courbe intensité-temps et, comme le potentiel varie linéairement avec le temps, on devrait ainsi obtenir l'équation de la courbe intensité-potentiel. Cependant la résolution exacte de (1.17) ne peut être faite et l'on doit employer une méthode numérique. Il est alors plus commode :

(a) d'exprimer le courant sous la forme la plus utilisée, soit I(E)

(b) d'adimensionnaliser l'équation de façon à s'affranchir des conditions expérimentales lors de son intégration. Ceci est réalisé en posant :

$$\sigma t = \frac{nF}{RT} vt = \left(\frac{nF}{RT}\right)(E_i - E) \quad (1.18)$$

et $f(\tau)=g(\sigma\tau)$. Avec $z=\sigma\tau$, on a $\tau=z/\sigma$, $d\tau=dz/\sigma$; $z=0$ pour $\tau=0$; $z=\sigma t$ pour $\tau=t$; dans ces conditions :

$$\int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau = \int_0^{\sigma t} g(z) \left(t - \frac{z}{\sigma}\right)^{-1/2} \frac{dz}{\sigma} \quad (1.19)$$

et l'équation (1.17) peut s'écrire :

$$\int_0^{\sigma t} g(z)(\sigma t - z)^{-1/2} \sigma^{-1/2} dz = \frac{C_o^*(\pi D_o)^{1/2}}{1 + \xi\theta S(\sigma t)} \quad (1.20)$$

soit, en divisant par $C_o^*(\pi D_o)^{1/2}$:

$$\int_0^{\sigma t} \frac{\chi(z) dz}{(\sigma t - z)} = \frac{1}{1 + \xi\theta S(\sigma t)} \quad (1.21)$$

relation où :

$$\chi(z) = \frac{g(z)}{C_o^*(\pi D_o \sigma)^{1/2}} = \frac{I(\sigma t)}{nFAC_o^*(\pi D_o \sigma)^{1/2}} \quad (1.22)$$

On remarque que dans l'équation (1.21) ne figurent que des variables réduites : $\chi(z)$, ξ , θ , $S(\sigma t)$ et σt . En tenant compte de la convention internationale selon laquelle un courant cathodique est négatif et un courant anodique est positif, l'expression du courant se déduit de la relation (1.22) :

$$I(t) = -nFAC_o^*(\pi D_o \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t) \quad (1.23)$$

Ainsi, pour toute valeur de $S(\sigma t)$, qui est une fonction de E , la fonction $\chi(\sigma t)$ peut être obtenue en résolvant (1.21) et de là, on peut calculer le courant à partir de l'expression (1.23). Notant que $\chi(\sigma t)$ est un nombre sans dimension, si bien que (1.23) donne la relation entre le courant et tout point de la courbe voltampérométrique et les paramètres expérimentaux. On voit que I est proportionnel à C_o^* et $v^{1/2}$. Le résultat final se présente sous forme de variation de $\chi(\sigma t)$ en fonction de σt ou de $n(E-E_{1/2})$.

La fonction $\pi^{1/2}\chi(\sigma t)$ qui est le courant, possède un maximum : $\pi^{1/2}\chi(\sigma t)=0,4463$ pour $n(E_p-E_{1/2})=-23,5$ mV (à 25 °C) la valeur du *courant de pic* I_p est déduite de l'équation (1.23) :

$$I_p = -0,4463nFAC_o^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_o^{1/2} \quad (1.24)$$

et

$$E_p - E_{1/2} = E_p - E^{0'} + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \xi = -1,109 \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (1.25)$$

Comme le pic est assez étalé, le *potentiel de pic* E_p peut être difficile à déterminer et il est parfois plus commode de repérer le potentiel à $I_{p/2}$, appelé *potentiel de demi-pic* $E_{p/2}$:

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{nF} \quad (1.26)$$

Dans le cas de voltampérométrie cyclique, la partie retour de la courbe est obtenue en inversant le sens de balayage du potentiel à un instant $t=\lambda$. Donc à nouveau, le potentiel global dans ces conditions est écrit comme suit :

$$(0 < t \leq \lambda) \quad E = E_i - vt \quad (1.27)$$

$$(t > \lambda) \quad E = E_i - 2v\lambda + vt \quad (1.28)$$

Introduisant l'équation (1.28) dans (1.7), on abouti à l'expression :

$$(t > \lambda), S(t) = \exp(\sigma t - 2\sigma\lambda) \quad (1.29)$$

Notant que l'allure de la branche retour du voltampérogramme cyclique dépend du potentiel d'inversion E_λ et de l'écart entre E_λ et E_p . Un voltampérogramme cyclique est caractérisé par, le rapport des courants de pic cathodique et anodique (I_{pc}/I_{pa}), et de l'écart des potentiels de pic ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$). Pour un système réversible ($I_{pc}/I_{pa}=1$) si le produit est stable et avec la condition $|E_p - E_\lambda| > 35/n$ mV. ΔE_p est un très bon critère de réversibilité, pour un comportement réversible $\Delta E_p = 2,3RT/nF$ (58/n mV à 25 °C).

1.1.1.2. Système insoluble-soluble

Le comportement électrochimique des électrodes dans le triamide hexaméthyle phosphorique (HMTP) a été étudié par Kanzaki et Aoyagui [6-8]. Ce sont les premiers qui ont essayé de traiter la

cinétique de réduction des électrodes. Cette étude a été ensuite élargie par la contribution de Teherani et al. [9] qui ont traité ce problème dans d'autres solvants, où ils ont considéré le système :



la diffusion des électrons libres produisant à une électrode plane est régie par :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right) \quad (1.31)$$

avec $C(x,t)$: la concentration des électrons libres.

D : le coefficient de diffusion des électrons libres.

Utilisant les conditions aux limites suivantes :

- $t=0, x \geq 0$: $C(x,0)=C^*$
- $t \geq 0, x=0$: $C(0,t)=\exp[(F/RT)(E-E^0)]$

avec $C(x,0)$: concentrations des électrons libres au temps $t=0$.

$C(0,t)$: concentrations des électrons libres à la surface au cours de la réaction.

Soit (1.30) une réaction rapide (ou nernstienne), avec $n=1$ et selon le procédé développé par les auteurs [4], le courant est donné par :

$$I(t) = FA(\pi Da)^{1/2} \chi(at) \quad (1.32)$$

avec $a=Fv/RT$, v est la vitesse de balayage, $I(t)$ le courant réactionnel et $\chi(at)$ est défini selon [4] par l'équation intégrale suivante :

$$\int_0^{at} \frac{\chi(z) dz}{(at-z)^{1/2}} = \frac{1}{\theta \left(\frac{1}{S_\lambda(at)} - 1 \right)} \quad (1.33)$$

où $\theta = \exp \left[\frac{F}{RT} (E_i - E^0) \right]$

$$S_\lambda(t) = \begin{cases} \exp(-at), & \text{pour } t \leq \lambda \text{ (temps d'inversion)} \\ \exp(at - 2\lambda), & \text{pour } t \geq \lambda \end{cases}$$

Le calcul au système étudié à différents potentiels, mené aux résultats suivants :

$$\frac{I_{pa}}{I_{c\lambda}} = 0,196 \quad (1.34)$$

$$E_{pa} - E_{i=0} = 0,96 \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (1.35)$$

$$E_{i=0} - E_\lambda = 0,409 \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (1.36)$$

Les auteurs [9] ont considéré que ce résultat est intéressant, et la divergence entre les voltampérogrammes calculés et expérimentaux est due à la résistance du milieu.

1.1.2. Etude des systèmes irréversibles

Pour une réaction irréversible d'un couple redox soluble-soluble, la loi de Nernst ne s'applique plus à l'électrode. Le courant dans ce cas est régi par une cinétique du transfert de masse et du transfert

de charge. Dans l'étude de la réaction totalement irréversible : $O+ne \rightarrow R$, on applique la loi suivante :

$$\frac{I}{nFA} = D_o \left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} \right]_{x=0} = k_f(t) C_o(0,t) \quad (1.37)$$

où
$$k_f = k^0 \exp\{-\alpha n f (E(t) - E^0)\} \quad (1.38)$$

en tenant compte de l'expression : $E(t)=E-vt$, il vient :

$$k_f(t) = k_{fi} C_o(0,t) \exp(bt) \quad (1.39)$$

avec
$$k_{fi} = k^0 \exp\{-\alpha n f (E_i - E^0)\} \quad (1.40)$$

$$b = \alpha n f v \quad \text{et} \quad f = \frac{F}{RT} \quad (1.41)$$

La résolution de ce système peut être faite de la même manière que pour le système réversible (§ I.1), d'où l'expression du courant est alors donnée :

$$I = nFAC_o^* (\pi D_o b)^{1/2} \chi(bt) \quad (1.42)$$

ainsi :
$$I = nFAC_o^* D_o^{1/2} v^{1/2} \left(\frac{\alpha n F}{RT} \right)^{1/2} \pi^{1/2} \chi(bt) \quad (1.43)$$

alors, en tout point de la courbe, le courant est proportionnel à $v^{1/2}$ et C_o^* .

Le fonction $\chi(bt)$ possède un maximum égal à $0,4953/\pi^{1/2}$. En introduisant cette valeur à la relation (1.33) on obtient la valeur du courant de pic :

$$I_p = (2,99 \cdot 10^5) n(\alpha n)^{1/2} AC_o^* D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (1.44)$$

Le pic se produit pour :

$$\alpha n (E_p - E^0) + \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left[\frac{(\pi D_o b)^{1/2}}{k^0} \right] = -5,34 mV \quad (1.45)$$

soit :
$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n F} \left[0,78 + \ln \left(\frac{D_o^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (1.46)$$

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1,857 RT}{\alpha n F} \quad (1.47)$$

Ainsi, comme pour un système réversible, I_p est proportionnel à C_o^* et $v^{1/2}$, mais E_p dépend de la valeur de la vitesse de balayage du potentiel.

En combinant les relations (1.36) et (1.34), l'expression du courant de pic devient :

$$I_p = 0,227 nFAC_o^* k^0 \exp \left[- \left(\frac{\alpha n F}{RT} \right) (E_p - E^0) \right] \quad (1.48)$$

Les variations de $\ln(I_p)$ en fonction de $(E_p - E^0)$ à différentes vitesses de balayage :

$$\ln(I_p) = \ln(0,227 nFAC_o^* k^0) - \alpha n f (E_p - E^0) \quad (1.49)$$

possède une pente égale à $-\alpha n f$ (où $f=F/RT$) et une ordonnée à l'origine proportionnelle à k^0 .

I.1.3. Etude des systèmes quasi-réversibles

L'étude des systèmes quasi-réversibles soluble-soluble a été faite par Matsuda et Ayabe [10], qui ont qualifié les premiers les réactions quasi-réversibles correspondant à un transfert d'électrons lent, et pour lesquelles, cependant, la réaction inverse doit être prise en considération.

A l'électrode on a :

$$D_o \left(\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k^0 e^{-\alpha n f (E(t) - E^0)} \times [C_o(0,t) - C_R(0,t) e^{n f (E(t) - E^0)}] \quad (1.50)$$

La forme du pic ainsi que ses différentes caractéristiques sont fonction du coefficient de transfert de charge α , et d'un paramètre défini comme suit :

$$\Lambda = \frac{k^0}{\left[D_o^{1-\alpha} D_R^\alpha \left(\frac{nF}{RT} \right) v \right]^{1/2}} \quad (1.51)$$

Le courant est donné par :

$$I = n F A C_o^* D_o^{1/2} \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \Psi(E) v^{1/2} \quad (1.52)$$

Si la valeur du paramètre $\Lambda \geq 10$, le comportement est voisin de celui d'un système réversible. Les valeurs de I_p , E_p et $E_{1/2}$ sont des fonctions de Λ et α . L'expression générale du courant de pic dans ce cas est donnée par :

$$I_p = I_p(\text{rév}) K(\Lambda, \alpha) \quad (1.53)$$

où I_p est le courant dans le cas d'un système réversible. On voit pour un système quasi-réversible, i_p n'est plus proportionnel à $v^{1/2}$. Le potentiel de pic est donné par :

$$E_p - E_{1/2} = -\Xi(\Lambda, \alpha) \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (1.54)$$

Le potentiel de demi-pic se déduit de la relation suivante :

$$E_{p/2} - E_p = \Delta(\Lambda, \alpha) \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (1.55)$$

Les variations des fonctions K , Ξ et Δ sont déterminées pour différentes vitesses de balayage de potentiel v et coefficient de transfert de charge α . Matsuda et Ayabe considèrent que l'effet cinétique dépend de la vitesse de balayage et qu'un système est :

Réversible si : $\Lambda > 15$ soit $k^0 > 0,3 v^{1/2}$ cm/s
 Quasi-réversible si : $15 > \Lambda > 10^{-2(1+\alpha)}$ soit $0,3 v^{1/2} > k^0 > 2.10^{-5} v^{1/2}$ cm/s
 Irréversible si : $\Lambda < 10^{-2(1+\alpha)}$ soit $k^0 < 2.10^{-5}$ cm/s

Pour un système quasi-réversible, la forme du voltampérogramme cyclique et la valeur de ΔE_p dépendent de v , k^0 , α et E_λ . Si $E_\lambda < E_p$, et $(E_\lambda - E_p) > 90/n$ mV, l'influence de E_λ sur la forme du voltampérogramme est faible. Et si $0,3 < \alpha < 0,7$, $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$ ne dépend pas de α .

I.2. La problématique du retraitement des déchets nucléaires dans le contexte énergétique et environnemental d'aujourd'hui

Avec l'accroissement de la consommation de l'énergie dans le monde, les recherches sont destinées vers le développement de nouvelles ressources énergétiques autres que le pétrole, le gaz et le charbon. Après la deuxième guerre mondiale et la découverte de l'énergie nucléaire, les pays développés sont devenus très intéressés par la production de cette ressource afin de couvrir leurs besoins publique et industriel. En tête des pays producteurs les Etats-Unis, la Russie, la France, la Grande Bretagne, la Chine, l'Inde et le Japon. A l'heure actuelle, la politique énergétique et environnementale des nations soutient le développement des réacteurs nucléaires du futur qui sont capables de recycler simultanément les combustibles ainsi que les rejets des centrales nucléaires. Ce recyclage a pour but d'augmenter le rendement des réactions de fission nucléaire dans les réacteurs, et également, de diminuer la radiotoxicité des déchets ultimes. Parmi les produits de fission nucléaire, on trouve les actinides et les lanthanides. D'un côté, les lanthanides sont neutrophages, ils absorbent au fur et à mesure les neutrons utilisés dans le bombardement du combustible, ce qui diminue le rendement de la production d'énergie. Et d'autre part, les actinides radioactifs, peuvent causer des problèmes environnementaux et sanitaires. Dans les futurs réacteurs, de quatrième génération, les sels fondus sont envisagés comme solvants et supports du combustible. Ces milieux sont caractérisés par un pouvoir de solvation élevé et une sensibilité moindre à la radiolyse, ce qui permet l'extraction facile de différents produits, alors de traiter le combustible simultanément.

La séparation et la transmutation (S & T) des produits de fission nucléaire de longue durée de vie et des actinides mineurs sont considérées comme l'une des futures options pour la gestion des déchets nucléaires. Jusqu'à présent, les industries nucléaires utilisent principalement des méthodes hydrométallurgiques telles que le procédé PUREX (*Plutonium and Uranium Refining by EXtraction*) pour le traitement des déchets nucléaires [11]. Une technique efficace est l'utilisation des méthodes pyrochimiques de séparation dans des solvants non aqueux. Les procédés de séparation par électrodéposition dans les sels fondus semblent être reconnus dans tous les réseaux basés sur le nucléaire du futur. Comparés aux solvants aqueux, le choix des sels fondus, tels que les fluorures alcalins, est basé sur leurs propriétés de solvation appropriées pour des applications électrochimiques : une fenêtre électrochimique plus étendue, des taux d'électrodéposition très élevés et de meilleures caractéristiques de dépôts [12,13]. Grâce à ces avantages, le retraitement pyrochimique devient plus important pour l'application des programmes de (S & T) afin de diminuer les risques provenant à long terme de déchets nucléaires.

Dans le cadre des travaux de recherches réalisés au laboratoire (LGC), pour établir des conditions appropriées à séparer les actinides (Ac) des lanthanides (Ln) et d'autres produits de fission (PF) [14-17] dans des milieux de fluorures fondus, on essaye de déterminer les paramètres électrochimiques intrinsèques de plusieurs éléments concernés, afin d'obtenir une base de données appropriées à l'avenir de séparation et extraction de Ln-An traités dans ces milieux. En particulier on a observé que dans la plupart des cas, les éléments de Ln ne peuvent pas être extraits complètement à partir du solvant en tant que métaux purs sur une électrode inerte, parce que leur potentiel de réduction est très proche de celui du solvant, tandis que les taux d'extraction obtenus sont presque 100% pour le néodyme et le gadolinium sur des électrodes réactives où le métal est récupéré sous la forme d'un alliage avec le métal cathodique [18].

Dans le but de suivre la recherche des données thermodynamiques et cinétiques des lanthanides et actinides, nous avons étudié le comportement de réduction des ions d'un lanthanide présent dans les produits de fission nucléaires, le dysprosium.

I.3. Utilité des sels fondus

L'élaboration d'un dépôt métallique sur un substrat a pour buts de protéger la surface de ce substrat ou de l'utiliser comme support d'une couche mince d'un métal rare, ou coûteux ou qui possède des applications spécifiques ou stratégiques. Le moyen le plus connu de réaliser un dépôt d'un métal est la réduction cathodique par électrolyse des ions métalliques en milieux aqueux. Cependant, ce procédé ne convient pas à l'électrodéposition des métaux caractérisés par des potentiels de réduction plus élevés que celui de l'hydrogène constitue la limite cathodique du milieu aqueux. A cet égard, le domaine d'électroinactivité est élargi par la substitution aux milieux aqueux d'autres milieux réactionnels convenables possédant une fenêtre électrochimique très étendue que celle de l'eau. Parmi ceux-ci, on trouve les électrolytes de *sels fondus*.

Les bains de sels fondus sont très variés d'autant plus qu'ils peuvent être des sels uniques ou mélanges de sels. Les sels fondus s'ionisent complètement ou partiellement. La condition nécessaire de leur utilisation est qu'ils ne se décomposent pas avant de fondre et ne se subliment pas exagérément. La gamme de température de fusion des sels, purs ou en état de mélanges, s'étend de l'ambiante à plus de 1300 °C.

Les grands types d'utilisation des sels fondus sont les suivants :

- La préparation cathodique dans des sels difficilement réductibles de métaux et d'éléments très réducteurs ou d'alliages, comme l'aluminium dans la cryolithe.
- La préparation anodique dans des sels difficilement oxydables, telle que la préparation du fluor dans le mélange HF-KF.
- Le stockage électrochimique de l'énergie dans des sels difficilement réductibles et difficilement oxydables tels que ceux utilisés dans les batteries et les piles à combustible (exemple de carbonates alcalins fondus dans les piles à combustible MCFC -*Molten Carbonate Fuel Cells*-).
- Le stockage et le transfert de l'énergie thermique, par exemple l'utilisation des mélanges de nitrates et nitrites alcalins fondus.
- La préparation de submicroparticules et de supraconducteurs.
- Le traitement thermique et le traitement de surfaces.

L'utilisation des sels fondus comme milieu réactionnel à la place des solutions aqueuses est basée sur leurs propriétés physico-chimiques qui présentent de nombreux avantages :

- La fenêtre électrochimique est plus large (de l'ordre de 4 V) par rapport aux solutions aqueuses (environ 2 V) ce qui rend l'électrodéposition des métaux les plus électropositifs que l'hydrogène très possibles et offre aux espèces solubles une grande stabilité thermodynamique.
- A une gamme vaste de températures élevées, les bains fondus se trouvent très stables thermiquement, où ils possèdent une viscosité et une tension de vapeur faibles ainsi une conductivité électrique et un pouvoir de solvation élevés. Ces critères leur confèrent des taux de transfert de charge et des rendements d'électrodéposition très élevés.
- Dans les solutions de sels fondus, les cinétiques réactionnelles sont rapides et les coefficients de diffusion sont très élevés.
- Les milieux de sels fondus sont très peu sensibles à la radiation (radiolyse).
- L'économie de l'énergie et de la matière première dans le travail en milieux de bains fondus.
- Des réactions à l'abri de l'atmosphère.
- La possibilité de jouer sur la composition.
- Des réactions à haute concentration en milieu confiné (environnement).
- La possibilité d'agir sur les propriétés physico-chimiques (densité, conductivité, tension superficielle, viscosité...).

Malgré les avantages cités ci-dessus, concernant l'utilisation des sels fondus comme milieu réactionnel dans le traitement de surfaces, la grande réactivité du métal déposé et des espèces ioniques présentes en solution provoque des réactions secondaires ce qui influe négativement sur l'adhérence et la forme de dépôts massifs de certains métaux. Pour cette raison, il faut choisir le solvant adéquat et les conditions expérimentales appropriées pour que les réactions secondaires soient minimisées.

Un autre procédé de traitement de surfaces dans les sels fondus, réside dans l'élaboration d'alliages de surface, initié par Cook [19,20] aux années soixante, consiste à préparer des alliages par diffusion du métal déposé dans la surface du substrat. Les alliages obtenus forment bien souvent des matériaux caractérisés par de remarquables propriétés de surface, comme notamment la résistance à la corrosion par des milieux très corrosifs (Acides concentrés, milieux oxydants haute température...etc.

Le Laboratoire de Génie Chimique a développé depuis la fin des années 70 des travaux importants sur les dépôts en milieux de sels fondus de métaux réducteurs et de leurs composés :

- Tantale, niobium [21,22].
- Uranium, plutonium [23] ; thorium [24].
- Alliages de Ta et Nb avec le nickel par le procédé COOK [21].
- Alliages de lanthanides avec le cuivre et le nickel [25,26].
- Alliages d'aluminium avec les lanthanides par codéposition [27].
- Carbures de métaux réfractaires [28].
- Les compétences acquises par ces travaux et leur reconnaissance permettent au LGC d'entreprendre de nouvelles recherches sur le retraitement des déchets nucléaires, plus particulièrement l'extraction séparative des lanthanides et des actinides dans le cadre de programmes européens sur le Nucléaire du futur.

Bibliographie

- [1] W.H. Reinmuth, *Journal of Chemical Society*, 79 (1957) 6358.
- [2] W.H. Reinmuth, *Analytical Chemistry*, 32 (1960) 1514.
- [3] A. Sevcik, *Collect Czech Chemistry Communication*, 13 (1948) 349.
- [4] R.S. Nicholson, I. Shain, *Analytical Chemistry*, 36 (1964) 706.
- [5] D. Britz, *Digital Simulation in Electrochemistry*, 3rd Ed. Springer-Verlag, (2005), Berlin.
- [6] Y. Kanzaki, S. Aoyagui, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 36 (1972) 297.
- [7] Y. Kanzaki, S. Aoyagui, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 47 (1973) 109.
- [8] Y. Kanzaki, S. Aoyagui, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 51 (1974) 19.
- [9] T. Teherani, K. Itaya, A.J. Bard, *Nouveau Journal de Chimie*, 2 (1978) 481.
- [10] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Zeitschrift Für Elektrochemie*, 59 (1955) 494.
- [11] CEA, Report PG-DRRV/DIR/00-92, Assessment of Pyrochemical Processes for Separation & Transmutation Strategies-Proposed Areas of Research, (2000).
- [12] P. Taxil, P. Chamelot, L. Massot, C. Hamel, *Journal of Mining Metallurgy*, 39 (1-2) B (2003) 177.
- [13] R.S. Sethi, *Journal of Applied Electrochemistry*, 9 (1979) 411.
- [14] L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5510.
- [15] C. Hamel, P. Chamelot, A. Laplace, E. Walle, O. Dugne, P. Taxil, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3995.
- [16] P. Chamelot, L. Massot, C. Hamel, C. Nourry and P. Taxil, *Journal of Nuclear Materials*, 360 (2007) 64.
- [17] C. Nourry, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2650.
- [18] C. Nourry, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 (2009) 2359.
- [19] N.C. Kook, *Science American*, 221 (1969) 2.
- [20] N.C. Kook, US Patent. 2970 091 (1961), 3 024 176 (1962), 3 024 177 (1966), 3 232 853 (1966).
- [21] Pierre Taxil, Thèse de doctorat d'état, (1986), Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [22] Pierre Chamelot, Thèse de doctorat, (1994), Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [23] Céline Hamel, Thèse de doctorat, (2005), Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [24] P. Chamelot, L. Massot, P. Taxil, *Electrochimica Acta* (à paraître).
- [25] Christophe Nourry, Thèse de doctorat, (2007), Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [26] P. Chamelot, L. Massot, C. Hamel, C. Nourry, P. Taxil, *Journal of Nuclear Materials*, 360 (2007) 64.
- [27] Mathieu Gibilaro, Thèse de doctorat, (2008), Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [28] Laurent Massot, Thèse de doctorat, (2002), Université Paul Sabatier, Toulouse, France.

Chapitre II :

**Etablissement des voltampérogrammes théoriques
relatifs à l'oxydation anodique des métaux et
analyse par semi-intégration**

Chapitre II

Etablissement des voltampérogrammes théoriques relatifs à l'oxydation anodique des métaux et analyse par semi-intégration

II.1. Etude mathématique

Les démarches mathématiques suivies pour la formulation d'un système électrochimique métallique quasi-réversible, repose sur la résolution des équations de Fick en considérant que le transport de matière dans la solution est régi par une diffusion linéaire.

Le phénomène à l'électrode est relatif à la réaction électrochimique suivante :



avec M : représente le métal.

M^{n+} : représente le cation métallique.

En utilisant les conditions aux limites suivantes :

- $t = 0, x \geq 0 ; C_{M^{n+}}(x, t) = 0$ (2.2)

- $t > 0, x \rightarrow \infty ; \lim C_{M^{n+}}(x, t) = 0$ (2.3)

- $t > 0, x = 0 ; J_{M^{n+}} = -D_{M^{n+}} \frac{\partial C_{M^{n+}}(x, t)}{\partial x} = \frac{i(t)}{nF}$ (2.4)

avec $C_{M^{n+}}(x, t)$: la concentration des ions métalliques en un point x et au temps t , mol.cm^{-3} .

$D_{M^{n+}}$: le coefficient de diffusion de l'espèce M^{n+} dans la solution, $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

n : le nombre d'électrons échangés dans le système électrochimique.

F : la constante de Faraday, Cb.mol^{-1} .

i : la densité de courant réactionnel, A.cm^{-2} .

$J_{M^{n+}}$: le flux de l'espèce M^{n+} , $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

La condition initiale (2.2) exprime tout simplement que la solution est homogène au temps $t=0$ (solution dépourvue des espèces réagissantes à la surface de l'électrode). La condition semi-infini (2.3) explique qu'il n'y a pas de perturbation due à l'expérience à une distance suffisante de l'électrode, c'est à dire le phénomène de diffusion des espèces n'intéresse qu'à l'interface électrode-solution. La condition (2.4) présente la première loi de Fick, manifeste que le flux $J_{M^{n+}}$ des ions métalliques à la surface de l'électrode est proportionnel à leur gradient de concentration.

Il est nécessaire de résoudre l'équation de diffusion (la deuxième loi de Fick) qui présente une équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial C_{M^{n+}}(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{M^{n+}}(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

Avec l'application de la transformée de Laplace en t à l'équation (2.5) en utilisant les propriétés de cette transformation (Annexe I) conduit à :

$$L \left\{ \frac{\partial C_{M^{n+}}(x, t)}{\partial t} \right\} = L \left\{ D_{M^{n+}} \frac{\partial^2 C_{M^{n+}}(x, t)}{\partial x^2} \right\} \quad (2.6)$$

Par transformation selon la variable t , on obtient :

$$s C_{M^{n+}}(x, s) - C_{M^{n+}}(x, 0) = D_{M^{n+}} \frac{\partial^2 C_{M^{n+}}(x, s)}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

où s : présente la variable de Laplace.

De la condition (2.2) : $C_{M^{n+}}(x, 0) = 0$ il vient :

$$s C_{M^{n+}}(x, s) = D_{M^{n+}} \frac{\partial^2 C_{M^{n+}}(x, s)}{\partial x^2}$$

alors :

$$\frac{\partial^2 C_{M^{n+}}(x, s)}{\partial x^2} = \frac{s}{D_{M^{n+}}} C_{M^{n+}}(x, s)$$

soit :

$$\frac{\partial^2 C_{M^{n+}}(x, s)}{\partial x^2} = \left[\sqrt{\frac{s}{D_{M^{n+}}}} \right]^2 C_{M^{n+}}(x, s) = 0 \quad (2.8)$$

(2.8) est une équation différentielle de deuxième ordre dont la résolution consiste la transformation en x telle que :

$$L \left\{ \frac{\partial^2 C_{M^{n+}}(x)}{\partial x^2} - p^2 C_{M^{n+}}(x) \right\} = L \{0\} \quad (2.9)$$

avec

$$p = \sqrt{\frac{s}{D_{M^{n+}}}}$$

soit :

$$s^2 C_{M^{n+}}(s) - p^2 C_{M^{n+}}(s) - s C_{M^{n+}}(0) - C'_{M^{n+}}(0) = 0$$

avec

$$C'_M(0) = \frac{\partial C_{M^{n+}}(0)}{\partial x}$$

ce qui donne : $C_{M^{n+}}(s) [s^2 - p^2] = s C_{M^{n+}}(0) - C'_{M^{n+}}(0)$

implique que :

$$C_{M^{n+}}(s) = \frac{s C_{M^{n+}}(0) - C'_{M^{n+}}(0)}{s^2 - p^2} = \frac{s C_{M^{n+}}(0) - C'_{M^{n+}}(0)}{(s - p)(s + p)} \quad (2.10)$$

Pour rendre facile à résoudre l'équation (2.10), il faut la décomposer en termes fractionnels, comme suit :

$$C_{M^{n+}}(s) = \frac{A}{(s - p)} + \frac{B}{(s + p)} \quad (2.11)$$

où A et B sont les constantes de décomposition.

L'inversion de la transformée (Annexe I) de l'équation (2.11) conduit à la solution générale suivante :

$$C_{M^{n+}}(x, s) = A e^{\sqrt{\frac{s}{D_{M^{n+}}}} x} + B e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{M^{n+}}}} x} \quad (2.12)$$

Cherchons les valeurs des constantes A et B, en basant sur les conditions initiales (2.3) et (2.4) telle que :

- selon (2.3) :

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_{M^{n+}}(x, s) = \lim_{x \rightarrow \infty} \left[A e^{\sqrt{\frac{s}{D_{M^{n+}}}} x} + B e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{M^{n+}}}} x} \right] = A e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{M^{n+}}}} x} = 0$$

d'où $\sqrt{\frac{s}{D_{M^{n+}}}} \neq 0$ soit : $A = 0$

l'équation (2.12) devient alors :

$$C_{M^{n+}}(x, s) = B e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{M^{n+}}}} x} \quad (2.13)$$

- selon la condition (2.4) :

$$J_M = -D_{M^{n+}} \frac{\partial C_{M^{n+}}(x, t)}{\partial x} = \frac{i(t)}{nF}$$

la transformée de Laplace en t donne :

$$L \left\{ \frac{i(t)}{nF} \right\} = L \left\{ -D_{M^{n+}} \frac{\partial C_{M^{n+}}(x, t)}{\partial x} \right\}$$

ce qui donne :

$$\frac{i(s)}{nF} = -D_{M^{n+}} \frac{\partial C_{M^{n+}}(x, s)}{\partial x}$$

pour $x = 0$, soit :

$$\left[\frac{\partial C_{M^{n+}}(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i(s)}{nF D_{M^{n+}}} \quad (2.14)$$

de l'équation (2.13), par dérivation on obtient :

$$\frac{\partial C_{M^{n+}}(x, s)}{\partial x} = -\sqrt{\frac{s}{D_{M^{n+}}}} B e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{M^{n+}}}} x}$$

pour $x=0$, soit :

$$\left[\frac{\partial C_{M^{n+}}(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = -\sqrt{\frac{s}{D_{M^{n+}}}} B \quad (2.15)$$

selon les équations égales (2.14) et (2.15) on à : $\frac{i(s)}{nF} = -\sqrt{\frac{s}{D_{M^{n+}}}} B$

$$\text{donne : } B = \frac{i(s)}{nF D_{M^{n+}}} \sqrt{\frac{D_{M^{n+}}}{s}} \quad (2.16)$$

remplaçant B de (2.16) dans l'équation (2.13) à $x=0$:

$$C_{M^{n+}}(0, s) = \frac{i(s)}{nF D_{M^{n+}}} \sqrt{\frac{D_{M^{n+}}}{s}}$$

alors :

$$C_{M^{n+}}(0, s) = \frac{I}{nF \sqrt{D_{M^{n+}}}} \frac{i(s)}{s} \quad (2.17)$$

La transformation inverse de l'expression (2.17) avec l'utilisation de l'intégrale de convolution (Annexe I) donne :

$$L^{-1} \{C_{M^{n+}}(0, s)\} = L^{-1} \left\{ \frac{I}{nF \sqrt{D_{M^{n+}}}} i(s) (s)^{-1/2} \right\}$$

soit :

$$C_{M^{n+}}(0, t) = \frac{1}{nF \sqrt{D_{M^{n+}}}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(\tau) d\tau}{\sqrt{t-\tau}} \quad (2.18)$$

C'est l'équation traduisant l'évolution de la concentration des ions métallique M^{n+} à la surface de l'électrode durant l'électrolyse du système électrochimique.

II.2. Equation des voltampérogrammes

Dans notre cas le modèle théorique désiré correspond à un transfert de charge lent où la réaction inverse doit être prise en considération (système quasi-réversible). A l'électrode on a l'équation cinétique générale (relation de Butler-Volmer) telle que :

$$i(t) = nFk^0 \left[C_M(0, t) e^{\frac{\alpha nF}{RT}(E-E^0)} - C_{M^{n+}}(0, t) e^{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^0)} \right] \quad (2.19)$$

avec C_M et $C_{M^{n+}}$: sont les concentrations des espèces oxydée et réduite respectivement, mol.cm^{-3} .

où $C_M(0, t) = a_M = 1$ (présente le métal).

$$(2.20)$$

E^0 : le potentiel standard apparent du système électrochimique, V.

Par ailleurs, nous introduisons les expressions caractéristiques de la voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel telle que :

$$E = E_i + vt ; \text{ pour un balayage aller } (0 < t \leq \lambda) \quad (2.21)$$

$$E = E_\lambda - vt = E_i + 2v\lambda - vt ; \text{ pour un balayage retour } (t > \lambda) \quad (2.22)$$

où E_i : le potentiel initial d'électrode, V.

E_λ : le potentiel d'électrode à l'inversion du balayage à $t = \lambda$, V.

v : la vitesse de balayage, V.s^{-1} .

λ : le temps d'inversion, s.

En introduisant les relations (2.21) et (2.22) décrivant le potentiel d'électrode lors des balayages aller et retour, et donnant l'équation générale de la cinétique comme suit :

- Pour un balayage aller :

$$i(t) = nFk^0 C_M(0, t) \left[e^{\frac{nF}{RT}(E_i - E^0)} e^{\frac{nF}{RT}vt} \right]^\alpha - nFk^0 C_{M^{n+}}(0, t) \left[e^{\frac{nF}{RT}(E_i - E^0)} e^{\frac{nF}{RT}vt} \right] \quad (2.23)$$

- Pour un balayage retour :

$$i(t) = nFk^0 C_M(0,t) \left[e^{\frac{nF}{RT}(E_i - E^0)} e^{\frac{nF}{RT}(2v\lambda - vt)} \right]^\alpha - nFk^0 C_{M^{n+}}(0,t) \left[e^{\frac{nF}{RT}(E_i - E^0)} e^{\frac{nF}{RT}(2v\lambda - vt)} \right]^{-\beta} \quad (2.24)$$

avec α : le coefficient de transfert de charge anodique.

$\beta = (1 - \alpha)$: le coefficient de transfert de charge cathodique.

k^0 : la constante standard de vitesse de transfert de charge, cm.s^{-1} .

Simplifiant les relations (2.23) et (2.24) comme suit :

- Pour un balayage aller :

$$i(t) = nF k^0 C_M(0,t) [\theta S(t)]^\alpha - nF k^0 C_{M^{n+}}(0,t) [\theta S(t)]^{-\beta} \quad (2.25)$$

- Pour un balayage retour :

$$i(t) = nF k^0 C_M(0,t) [\theta S(t)]^\alpha - nF k^0 C_{M^{n+}}(0,t) [\theta S(t)]^{-\beta} \quad (2.26)$$

où $\theta = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^0)\right]$

$$a = \frac{nF}{RT}v$$

$S(t) = \exp(at)$; pour un balayage aller.

$S(t) = \exp(2a\lambda - at)$; pour un balayage retour.

De l'équation (2.25) ou (2.26) :

$$nF k^0 C_{M^{n+}}(0,t) [\theta S(t)]^{-\beta} = nF k^0 C_M(0,t) [\theta S(t)]^\alpha - i(t)$$

alors :

$$C_{M^{n+}}(0,t) = C_M(0,t) [\theta S(t)]^{(\alpha+\beta)} - \frac{i(t)}{nF k^0} [\theta S(t)]^\beta \quad (2.27)$$

En tenant compte de l'équation (2.18), il vient :

$$\frac{1}{C_M(0,t) nF \sqrt{\pi} D_{M^{n+}}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = [\theta S(t)]^{(\alpha+\beta)} - \frac{i(t)}{nF k^0 C_M(0,t)} [\theta S(t)]^\beta \quad (2.28)$$

Cette équation nous permet d'établir les courbes voltampérométriques (i-E).

II.3. Résolution numérique

Il est très intéressant d'adimensionnaliser l'équation (2.28) dans le but de s'affranchir des conditions expérimentales, ceci est réalisé en faisant le changement de variable suivant :

Posons donc :

- $z = a\tau$ (2.29)

ce qui donne : $z=0$ (pour $\tau=0$), $z=at$ (pour $\tau=t$) et $d\tau=dz/a$

et

- $i(t) = g(at)$ (2.30)

L'équation (2.28) devient alors sous la forme suivante :

$$\frac{1}{C_M(0, t) nF \sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}} \int_0^{at} \frac{g(z)}{\sqrt{at-z}} dz = [\theta S(at)]^{(\alpha+\beta)} - \frac{i(t)}{nF k^0 C_M(0, t)} [\theta S(at)]^\beta$$

soit :

$$\int_0^{at} \frac{\Psi(z)}{\sqrt{at-z}} dz = [\theta S(at)]^{(\alpha+\beta)} - \frac{i(t)}{nF k^0 C_M(0, t)} [\theta S(at)]^\beta \quad (2.31)$$

$$\text{où } \Psi(z) = \frac{g(z)}{C_M(0, t) nF \sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}$$

En multipliant le second membre de la partie droite de l'équation (2.31) par $\sqrt{\pi D_{M^{n+}} a} / \sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}$

:

$$\int_0^{at} \frac{\Psi(z)}{\sqrt{at-z}} dz = [\theta S(at)]^{(\alpha+\beta)} - \frac{i(t) \sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}{nF k^0 C_M(0, t) \sqrt{\pi D_{M^{n+}} a} \cdot k^0} [\theta S(at)]^\beta \quad (2.32)$$

$$\text{où } \Psi(at) = \frac{i(t)}{nF C_M(0, t) \sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}$$

soit :

$$\int_0^{at} \frac{\Psi(z)}{\sqrt{at-z}} dz = [\theta S(at)]^{(\alpha+\beta)} - \Psi(at) \left(\frac{\sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}{k^0} \right) [\theta S(at)]^\beta \quad (2.33)$$

$$\text{avec } \omega = \frac{\sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}{k^0} : (\text{sans dimension}) \quad (2.34)$$

où ω est appelé *paramètre cinétique* ou *facteur de quasi-réversibilité*.

L'équation (2.33) s'écrit :

$$\int_0^{at} \frac{\Psi(z)}{\sqrt{at-z}} dz = [\theta S(at)]^{(\alpha+\beta)} - \Psi(at) \omega [\theta S(at)]^\beta \quad (2.35)$$

On remarque que l'équation établie (2.35) n'englobe que des variables réduites, $\Psi(z)$, $\Psi(at)$, θ , $S(at)$, at et, ω . Le principe de la résolution numérique consiste à subdiviser l'intervalle d'intégration à des sous-intervalles équidistants d'une distance δ .

Nous posons donc :

$$at = \delta N \quad (2.36)$$

$$\text{soit : } z = \delta k \quad (2.37)$$

alors : $dz = \delta dk$

où N : le nombre total des sous-intervalles produits sur le domaine d'intégration.

k : l'itération de calcul de l'intégral.

L'équation (2.35) devient ainsi sous la forme :

$$\sqrt{\delta} \int_0^N \Psi(\delta k) \frac{1}{\sqrt{N-k}} dk = [\theta S(\delta N)]^{(\alpha+\beta)} - \Psi(\delta N) \omega [\theta S(\delta N)]^\beta \quad (2.38)$$

L'intégration par partie de la partie gauche de cette équation donne l'expression :

$$2\sqrt{\delta} \left[\psi(0) \sqrt{N} + \int_0^N \sqrt{N-k} d(\psi(\delta N)) \right] = [\theta S(\delta N)]^{(\alpha+\beta)} - \psi(\delta N) \omega [\theta S(\delta N)]^\beta \quad (2.39)$$

avec $\psi(i) = \psi(\delta i)$

$$\text{soit : } \psi(1) \sqrt{N} + \sum_{i=1}^{N-1} \sqrt{N-i} (\psi(i+1) - \psi(i)) = \frac{[\theta S(\delta N)]^{(\alpha+\beta)}}{2\sqrt{\delta}} - \frac{\psi(\delta N) \omega [\theta S(\delta N)]^\beta}{2\sqrt{\delta}}$$

Le développement de l'expression de la somme obtenue conduit à :

$$\begin{aligned} & \psi(1) \sqrt{N} + \sqrt{N-1} [\psi(2) - \psi(1)] + \sqrt{N-2} [\psi(3) - \psi(2)] + \sqrt{N-3} [\psi(4) - \psi(3)] + \dots \\ & \dots \sqrt{N-(N-2)} [\psi(N-1) - \psi(N-2)] + \sqrt{N-(N-1)} [\psi(N) - \psi(N-1)] = A(N) - B(N) \psi(N) \end{aligned}$$

$$\text{où } A(N) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} [\theta S(\delta N)]^{(\alpha+\beta)} \quad (2.40)$$

$$B(N) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} \omega [\theta S(\delta N)]^\beta \quad (2.41)$$

il vient de là :

$$\begin{aligned} & [\sqrt{N} - \sqrt{N-1}] \psi(1) + [\sqrt{N-1} - \sqrt{N-2}] \psi(2) + [\sqrt{N-2} - \sqrt{N-3}] \psi(3) + \dots \\ & \dots + [\sqrt{2} - \sqrt{1}] \psi(N-1) + \psi(N) = A(N) - B(N) \psi(N) \end{aligned}$$

$$\text{soit : } \psi(N) + \sum_{i=1}^{N-1} [\sqrt{N-(i-1)} - \sqrt{N-i}] \psi(i) = A(N) - B(N) \psi(N) \quad (2.42)$$

L'équation (2.42) présente la fonction du courant adimensionnelle $\psi(N)$ avec un paramètre $B(N)$ à la deuxième partie de l'expression de son facteur non négligeable ω qui caractérise la non-réversibilité du système électrochimique.

Les expressions développées pour le calcul de la courbe adimensionnelle de courant $\psi(k)$ -potentiel $\text{pot}(k)$; sont ainsi :

- Pour un balayage aller :

$$\psi(k) = \frac{A(k) - \sum_{i=1}^{k-1} [\sqrt{k-(i-1)} - \sqrt{k-i}] \psi(i)}{1 + B(k)} \quad (2.43)$$

$$\text{Pot}(k) = \frac{nF}{RT} (E - E^0) = \text{INIT} + \delta k \quad (2.44)$$

$$A(k) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} [\theta \exp(\delta k)]^{(\alpha+\beta)} \quad (2.45)$$

$$B(k) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} \omega [\theta \exp(\delta k)]^\beta \quad (2.46)$$

- Pour un balayage retour :

$$\psi(k) = \frac{A(k) - \sum_{i=1}^{k-1} [\sqrt{k-(i-1)} - \sqrt{k-i}] \psi(i)}{1 + B(k)} \quad (2.47)$$

$$\text{Pot}(k) = \frac{nF}{RT} [E - E^0] = \text{INIT} + 2 (\text{LIMIT} - \text{INIT}) - \delta k \quad (2.48)$$

$$A(k) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} [\theta \exp (2 [\text{LIMIT} - \text{INIT}] - \delta k)]^{(\alpha+\beta)} \quad (2.49)$$

$$B(k) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} \omega [\theta \exp [2 (\text{LIMIT} - \text{INIT}) - \delta k]]^\beta \quad (2.50)$$

$$\text{où } \theta = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_i - E^0) \right]$$

$$\text{INIT} = \frac{nF}{RT} (E_i - E^0)$$

$$\text{LIMIT} = \frac{nF}{RT} (E_\lambda - E^0)$$

$$\delta = \frac{nF}{RT} v \Delta t$$

avec δ : le pas de calcul numérique adimensionnel.

Δt : le pas d'échantillonnage (de la méthode expérimentale).

Le calcul numérique de la fonction $\psi(k)$ permet de trouver à partir de l'équation (2.32) la valeur de $I(\tau)$ et de présenter par ailleurs, la courbe (I-E) du fait que pour chaque valeur de $A(k)$ et de $B(k)$ qui sont des fonctions de E on détermine le courant correspondant.

Le calcul numérique des voltampérogrammes théoriques relatifs au système quasi-réversible insoluble-soluble, est procédé suivant l'organigramme «*QREV*» reporté sur l'annexe II.

II.4. Etablissement de différents voltampérogrammes théoriques

Dans le cas d'un système quasi-réversible l'expression générale de la variation du courant en fonction de potentiel est :

$$\int_0^{at} \frac{\psi(Z)}{\sqrt{at-Z}} dZ = [\theta S(at)]^{(\alpha+\beta)} - \psi(at) \omega [\theta S(at)]^\beta \quad (2.51)$$

avec $\omega = \frac{\sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}{k^0}$: paramètre cinétique (facteur de quasi-réversibilité).

On constante que :

- Pour des valeurs très petites de ω ($\omega \rightarrow 0$), l'équation (2.51) se réduit à l'expression obtenue pour un *système réversible* comme suit :

$$\int_0^{at} \frac{\psi(z)}{\sqrt{at-z}} dz = [\theta S(at)] \quad (2.52)$$

avec $\alpha+\beta=1$

- Pour des valeurs très grandes de ω , le second membre de l'équation (2.51) devient négligeable. Par conséquent la concentration de l'espèce oxydante devient aussi négligeable et l'équation de la densité de courant est donnée par :

$$\frac{i(t)}{nF} = k_b = k^0 \exp\left[\left(\frac{\beta nF}{RT}\right)(E - E^{0'})\right] \quad (2.53)$$

qui correspond à un processus totalement *irréversible*.

- Entre les deux limites le système est *quasi-réversible* avec un contrôle cinétique mixte diffusion-transfert de charge, équation (2.52).

On présente dans la figure (II.1) l'allure générale de la fonction adimensionnel du courant $\psi(at)$ avec le potentiel $(nF/RT)(E-E^{0'})$ pour les différents cas : réversible, quasi-réversible et irréversible, calculés par le programme «QREV».

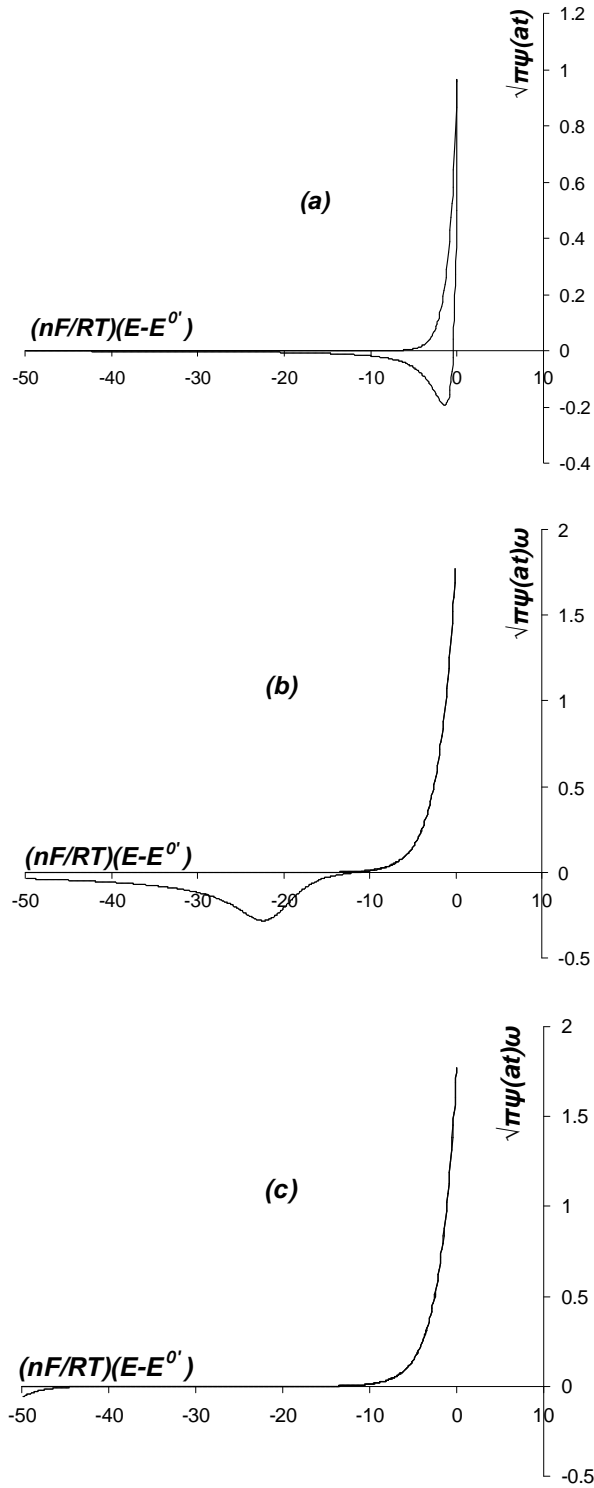


Figure (II-1) : Voltampérogrammes théoriques adimensionnels relatifs à l'oxydation anodique d'un métal, calculer par «QREV» pour $\alpha=\beta=0,5$, $INIT=-50$, $LIMIT=0$, dans le cas où le système est : (a) réversible ($\omega=0$), (b) quasi-réversible ($\omega=10^5$), (c) irréversible ($\omega=10^{12}$).

II.5. Points caractéristiques des voltampérogrammes

La figure (II-2) présente un voltampérogramme calculé pour $\omega=10^5$ (suffisamment quasi-réversible). Les points caractéristiques d'un voltampérogramme relatif à l'oxydation anodique des ions métalliques sont : (i) à l'inversion du balayage de potentiel (E_λ, i_λ), (ii) à l'intersection du voltampérogramme avec l'axe des potentiel ($E_{i=0}, 0$), (iii) au niveau du pic de réduction (E_p, i_p).

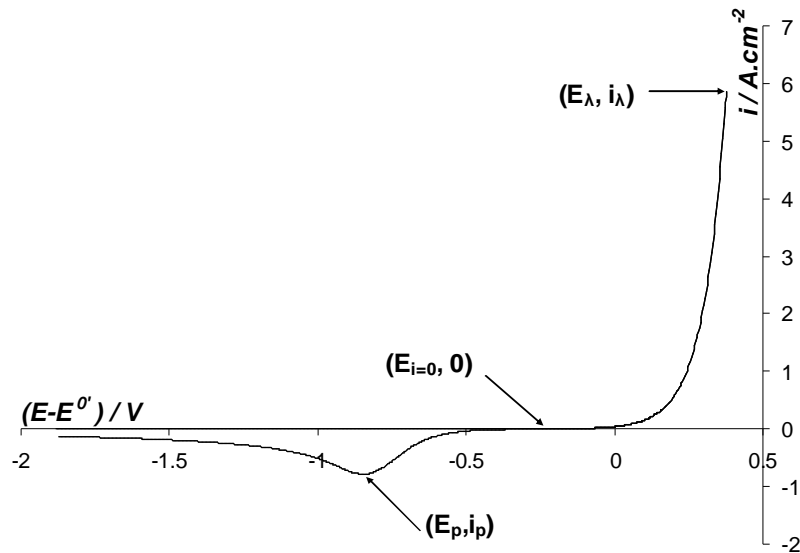


Figure (II.2) : Voltampérogramme dimensionnel théorique calculé pour :

$$\text{INIT}=-50, \text{LIMIT}=10, \alpha=0,5, \beta=0,5, n=2, T= 873 \text{ K}, \\ v=0.5 \text{ V.s}^{-1}, \omega=10^5, \mathbf{D}_{M^{n+}} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Le voltampérogramme décrit le processus de l'oxydoréduction du système électrochimique (métal-ion métallique) comporte deux parties distinctes. La première partie présente la polarisation anodique de l'électrode ($i>0$), dépourvue de toute apparition de pic jusqu'à l'inversion du balayage de potentiel ($E=E_\lambda$). La deuxième partie présente la polarisation cathodique de l'électrode après l'inversion du potentiel, où elle est caractérisée par l'apparition d'un pic cathodique unique ($i_p<0$).

Au premier instant de l'électrolyse, la densité de courant réactionnel demeure négligeable ($i_a \rightarrow 0$). En continuant l'augmentation du potentiel d'électrode, donc à polariser l'électrode selon le processus de l'oxydation, la vitesse de formation des cations métalliques augmente d'où l'accroissement de la densité de courant anodique jusqu'au potentiel d'inversion E_λ , le moment auquel la concentration des espèces oxydées $C_{M^{n+}}$ devient importante à la surface de l'électrode.

Après l'inversion du potentiel, la densité du courant cathodique (i_c) intervient, ce qui entraîne une diminution de la densité de courant global jusqu'à l'apparition du pic cathodique, où le mécanisme réactionnel à l'électrode est limité par la diffusion des espèces réagissantes. L'apparition du pic cathodique dépend du facteur cinétique ω . Quand ω croît, le pic se déplace vers des petites valeurs du potentiel différentes du potentiel d'inversion (E_λ) (vers la gauche). La courbe présente une estimation de la densité de courant de diffusion qui décroît avec le temps en raison de la décroissance du gradient de concentration des ions M^{n+} . En effet dans le cas de faibles valeurs du coefficient de transfert de charge ou de la constante standard de vitesse k^0 , le système n'évolue qu'à des surtensions d'activation notables. Ceci conduit à atteindre des potentiels plus positifs pour l'oxydation de l'électrode et d'autres plus négatifs pour la réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode.

II.6. Transformation des voltampérogrammes par convolution (semi-intégration)

Les équations aux dérivées partielles se rencontrent principalement dans le traitement de la diffusion près de la surface de l'électrode où intervient une réaction homogène. La concentration des espèces électroactives $C(x,t)$ est alors fonction du temps t et de la distance x de l'électrode. De ce fait, elle obéit généralement à une forme de la loi de diffusion de Fick :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.54)$$

qui se présente comme une équation aux dérivées partielles de deuxième ordre. La solution de ce type d'équations peut dépendre des conditions aux limites, aussi bien dans sa forme que pour ces constantes. Le traitement mathématique a été abordé par plusieurs auteurs [1-3] dont la résolution selon les notations de Nicholson et Shain [4] est la plus connue.

Les voltampérogrammes (i-E) peuvent être transformés par convolution (semi-intégration) à des courbes ayant une allure simple à traiter telles que les courbes obtenues en régime stationnaire. Ces nouvelles courbes, dites semi-intégrales sont notées (m-E) où m présente la transformée de la densité de courant selon l'opérateur $d^{-1/2}/d^{-1/2}$ (Annexe III) [5,6] :

$$\frac{d^{-1/2}}{d^{-1/2}t} i(t) = m(t) \quad (2.55)$$

Cette transformation est réalisée numériquement selon des programmes basés sur les algorithmes de calcul semi-intégral après échantillonnage (division) de la fonction courant-temps.

II.6.1. Transformée du courant - Evaluation du courant convolué $m(t)$

La transformation des voltampérogrammes par semi-intégration consisterait à calculer l'intégrale de convolution du type [7-16] :

$$m(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau \quad (2.56)$$

directement des courbes expérimentales courant-temps (i-t). Pour effectuer ce calcul numériquement, les données (i-t) sont généralement réparties en N intervalles équidistants de temps (figure (2.3)) entre $t=0$ et $t=t_f$ (temps final), et on repère chacun des éléments par un indice j . La transformée du courant par semi-intégration (convolution) $m(t)$ s'exprime donc sous forme $m(k\Delta t)$, où k varie de 0 à N , correspondant respectivement à $t=0$ et $t=t_f$, ainsi $t=t_f/N$.

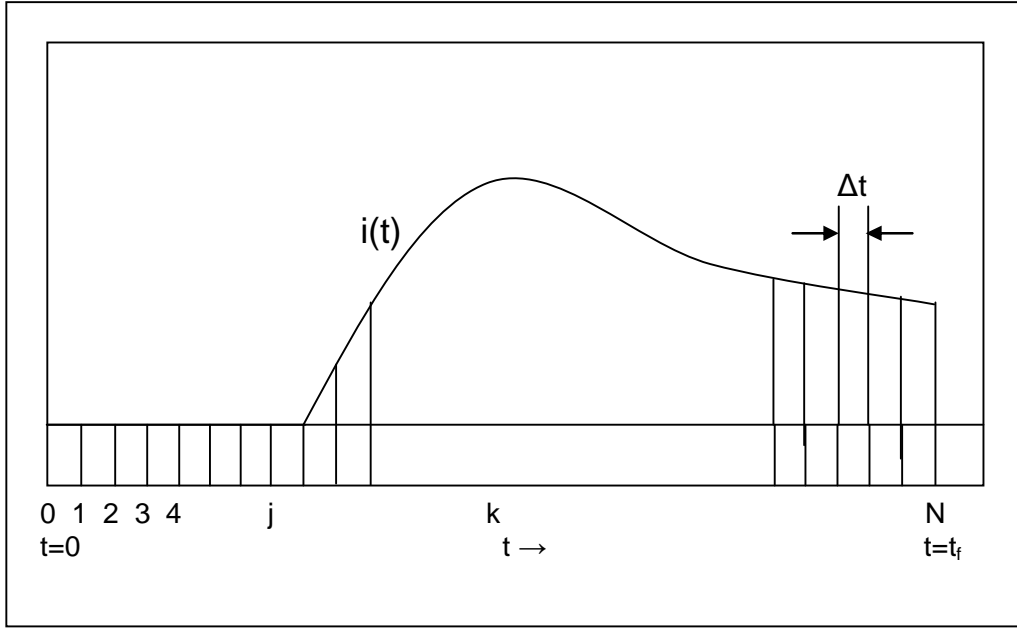


Figure (II.3) : Division de la courbe expérimentale $i(t)$ en fonction du temps t pour l'évaluation numérique de $m(t)$.

Différents algorithmes ont été proposés pour l'évaluation du courant convolué m à partir des données expérimentales ($i-t$) [10-16]. Le premier découle de la définition de $m(t)$ (2.56) et exprimé par :

$$m(t) = m(k\Delta t) = \frac{1}{\pi^{0,5}} \sum_{j=1}^{j=k} \frac{i(j\Delta t - 0,5\Delta t)\Delta t^{0,5}}{\sqrt{k-j+0,5}} \quad (2.57)$$

Cette relation est obtenue en posant $t=k\Delta t$ et $\tau=j\Delta t$, et en mesurant i au milieu de chaque intervalle.

Un autre algorithme qui est très commode pour le calcul numérique est :

$$m(t) = m(k\Delta t) = \frac{1}{\pi^{0,5}} \sum_{j=1}^{j=k} \frac{\Gamma(k-j+0,5)}{(k-j)!} \Delta t^{0,5} i(j\Delta t) \quad (2.58)$$

où $\Gamma(x)$ est la fonction gamma de x , avec $\Gamma(1/2)=\pi^{0,5}$, $\Gamma(3/2)=1/2\pi^{0,5}$, $\Gamma(5/2)=3/2\pi^{0,5}$, etc.

Un troisième algorithme très simple, basé sur une méthode alternative incluant $m(t)$ comme suit :

$$m(t) = m(k\Delta t) = \frac{1}{\pi^{0,5}} \sum_{j=1}^{j=k} [i(j+1) - i(j)] \left[\sqrt{k-j+1} - \sqrt{k-j} \right] \quad (2.59)$$

Le dernier algorithme est d'un procédé numérique très simple est général, applicable à tous les ordres de dérivation et d'intégration :

$$\frac{d^v i}{dt^v} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{(N/t)^v}{\Gamma(-v)} \sum_{j=1}^N \frac{\Gamma(N-j-v)}{\Gamma(N-j+1)} i_j \right] \quad (2.60)$$

Dans le cas de semi-intégration, $v=-1/2$ dans cette expression. Cet algorithme général est présenté dans la figure (II.4) par l'organigramme suivant :

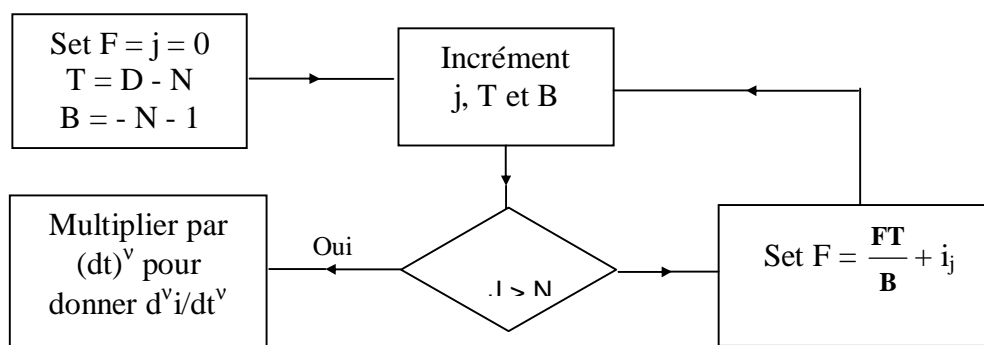


Figure (II.4) : Algorithme général d'intégration et de dérivation [12].

On note que le pas d'échantillonnage expérimental ou théorique Δt de la courbe (i-E) est égal au pas de calcul numérique δ utilisé dans les programmes de calcul, où les courbes (i-E) sont transformées point par point à des courbes convoluées (m-E).

Notons que la programmation de ces algorithmes a été faite selon les organigrammes présentés dans l'annexe IV. D'autre part, la validité de calcul du courant convolué m à partir de différents programmes de convolution ; a été vérifiée par la comparaison des courbes (m-E) calculés pour plusieurs voltampérogrammes théorique (i-E). On note aussi que les logiciels qui gèrent actuellement les potentiostats, tel que le GPES (paragraphe III.2.1.), permettent d'effectuer la semi-intégration des voltampérogrammes expérimentaux directement selon les différents algorithmes de base, cités ci-dessus. D'autres calculs de dérivation et d'intégrations pour des ordres différents de (-1/2) sont également proposés par les logiciels de gestion des potentiostats. Le programme général de calcul des voltampérogrammes «QREV» peut transformer les courbes par semi-intégration selon un sous-programme basé sur le quatrième algorithme.

II.6.2. Application de la semi-intégration (convolution)

La méthode de transformation par semi-intégration présente de nombreux avantages dans le traitement des courbes obtenues en balayage linéaire de potentiel. Dans l'analyse des mécanismes il est possible d'employer toutes les données d'une courbe simple de courant-temps (ou potentiel) au lieu d'utiliser uniquement les valeurs limites des pics. Ainsi l'exactitude est augmentée dans le diagnostic du mécanisme et la détermination des caractéristiques cinétiques [10,14].

En voltampérométrie cyclique, pour un système réversible, les deux branches aller et retour de la courbe convoluée (m-E) sont identiques (superposables), et m s'annule lorsque le potentiel devient suffisamment positif (soit quand $C_R(0,t)=0$) [13,16,17]. Dans le cas d'un système quasi-réversible, les branches aller et retour ne sont pas superposables à cause de la différence entre les potentiels de pics E_{pa} et E_{pc} , qui sont normalement égaux dans le cas d'un système réversible ($E_{pa}-E_{pc}=0$) [18].

II.7. Traitement des voltampérogrammes

L'allure des voltampérogrammes et courbes convoluées relatifs aux systèmes électrochimiques quasi-réversibles dépend des coefficients de transfert de charge α et β , du potentiel d'inversion E_λ et du paramètre cinétique ω .

II.7.1. Morphologie des courbes convoluées

La figure (II.5) présente la forme générale des courbes convoluées relatives aux voltampérogrammes théoriques de différents systèmes électrochimiques, présentés dans la figure (II.1). Comme expliqué dans le paragraphe précédent (& II.6.2.), on peut remarquer que pour un

système idéalement réversible, les deux branches aller et retour sont superposables, en revanche ; pour les systèmes quasi-réversible et irréversible, les deux branches se séparent et en particulier ; elles forment un plateau caractéristique dans le cas d'un système quasi-réversible. La figure (II.6) montre l'apparition du plateau caractéristique des systèmes quasi-réversibles (b) de la figure (II.5), avec ces paramètres spécifiques à savoir ; la largeur L et la hauteur moyenne H .

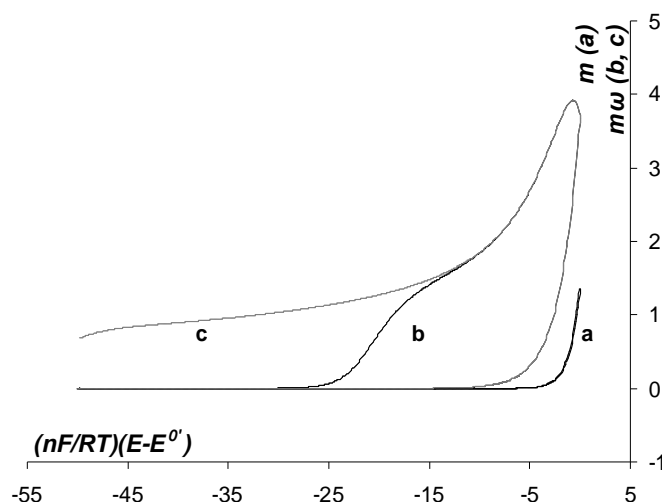


Figure (II.5) : Courbes convoluées des voltampérommes de la figure (II.1) calculées pour : (a) réversible ($\omega=0$), (b) quasi-réversible ($\omega=10^5$), (c) irréversible ($\omega=10^{12}$).

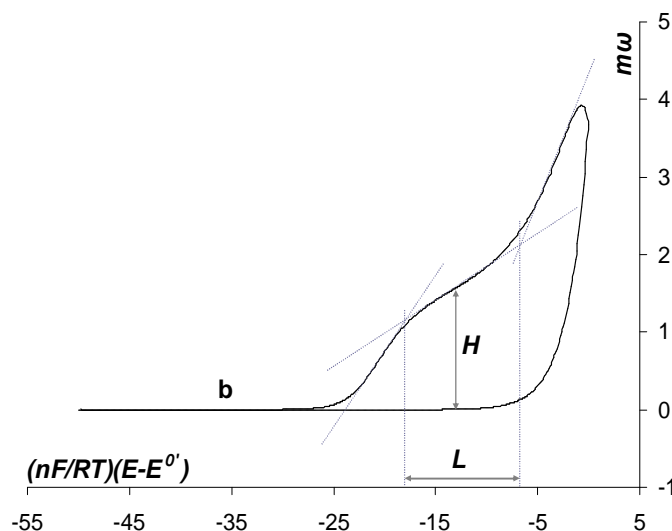


Figure (II.6) : Courbe convoluée et paramètres spécifiques H et L du système quasi-réversible (b) de la figure (II.1).

II.7.2. Influence du paramètre cinétique ω

L'influence du paramètre ω sur les voltampérommes et leurs courbes convoluées peut être étudiée par le calcul de plusieurs courbes en fixant les autres paramètres E_λ , β et α . Les voltampérommes présentés dans les figures (II.7) et (II.8) montrent respectivement l'influence du paramètre ω sur l'allure générale des voltampérommes relatifs à des systèmes quasi-réversibles, ainsi que leurs courbes convoluées, dont on peut tirer les remarques suivantes :

- Quand le paramètre cinétique ω augmente ; les valeurs du courant $\psi(at)$ diminuent, la valeur du courant de pic i_p décroît et le pic se déplace vers des potentiels cathodiques. Ces valeurs du courant $\psi(at)$ sont en très bon accord avec celles déduites des courbes publiées par Casadio [19,20] pour quelques valeurs de ω .
- Quand le système est plus quasi-réversible (ω augmente), le rapport du courant de pic cathodique sur le courant d'inversion de potentiel ($|I_p/I_\lambda|$) devient plus petit, et la différence entre le potentiel d'inversion et le potentiel de pic cathodique ($|E_\lambda - E_p|$) augmente (critère de quasi-réversibilité).
- L'accroissement du paramètre ω se traduit sur les courbes convoluées (m-E) par l'apparition d'un plateau d'hauteur moyenne H et largeur L , comme nous montre la figure (II.6). la hauteur H est inversement proportionnelle à ω , par contre la valeur de L est directement proportionnelle à ω .

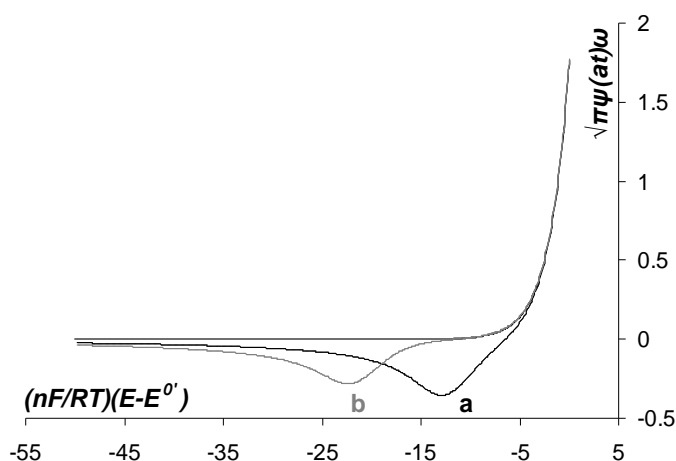


Figure (II.7) : Influence du paramètre ω sur les voltampérogrammes quasi-réversibles à $E_\lambda=0$ et $\alpha=\beta=0,5$ pour : (a) $\omega=10^3$, (b) $\omega=10^5$.

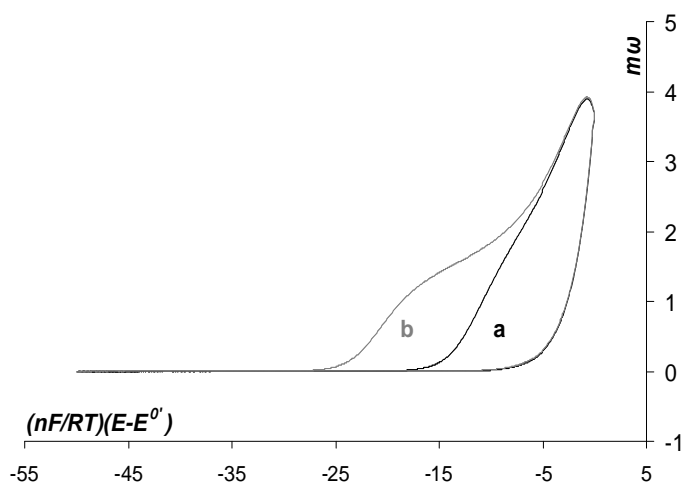


Figure (II.8) : Influence du paramètre ω sur les courbes convoluées de la figure (II.7).

II.7.3. Influence des coefficients de transfert de charge α et β

On peut démontrer l'influence des coefficients de transfert de charges sur les voltampérogrammes et leurs courbes convoluées par le calcul de différents exemples à un potentiel d'inversion E_λ et un paramètre cinétique ω constants et en changeant α et β .

Les figure (II.9), (II.10) et (II.11) présentent des voltampérogrammes théoriques calculés pour des coefficients de transfert de charges α et β variés respectivement comme suit : (i) $\alpha+\beta=1$ ($\alpha=\beta$, $\alpha>\beta$

et $\alpha < \beta$), (ii) $\alpha + \beta \neq 1$ avec $\alpha + \beta > 1$ ($\alpha > \beta$ et $\alpha < \beta$) et (iii) $\alpha + \beta \neq 1$ avec $\alpha + \beta < 1$ ($\alpha > \beta$ et $\alpha < \beta$). On peut déduire les remarques suivantes :

- Quand la valeur du paramètre α diminue, au niveau des voltampérogrammes, le pic de réduction se déplace vers les potentiels cathodiques et la valeur du courant de pic diminue aussi.
- Aux courbes convoluées, la hauteur moyenne des plateaux H est inversement proportionnelle à α . Alors que la largeur du plateau P est directement proportionnelle.

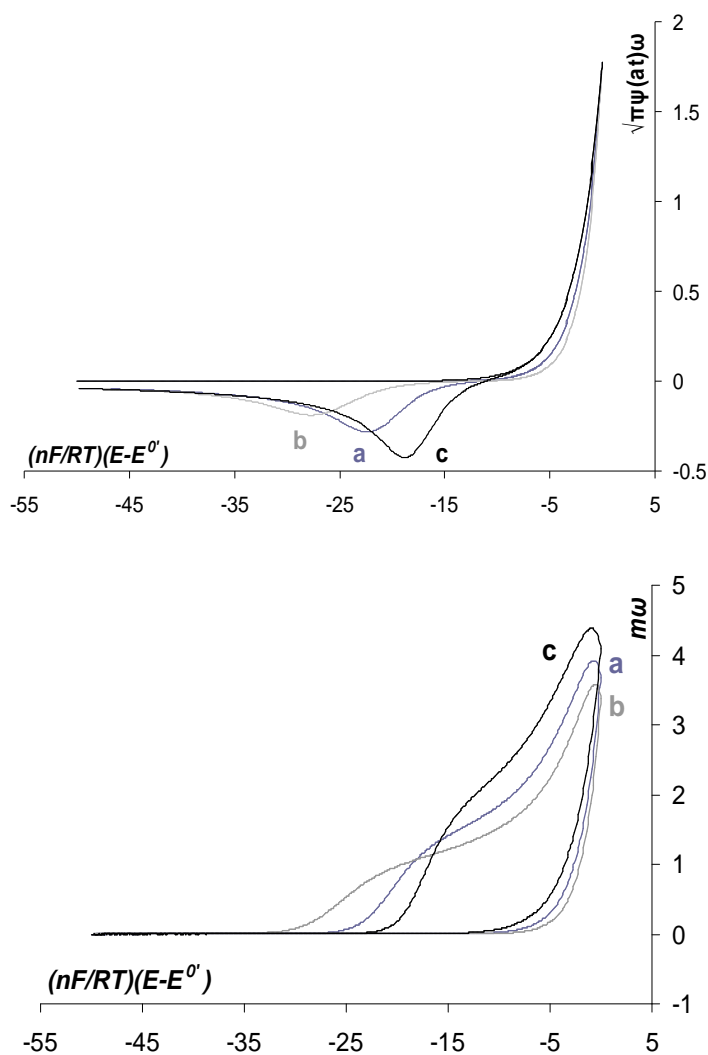


Figure (II.9) : Influence de α et β sur les voltampérogrammes et leurs courbes convoluées à $\alpha + \beta = 1$, $E_\lambda = 0$ et $\omega = 10^5$ pour :
 (a) $\alpha = \beta$ ($\alpha = \beta = 0,5$), (b) $\alpha > \beta$ ($\alpha = 0,6$ et $\beta = 0,4$), (c) $\alpha < \beta$ ($\alpha = 0,4$ et $\beta = 0,6$)

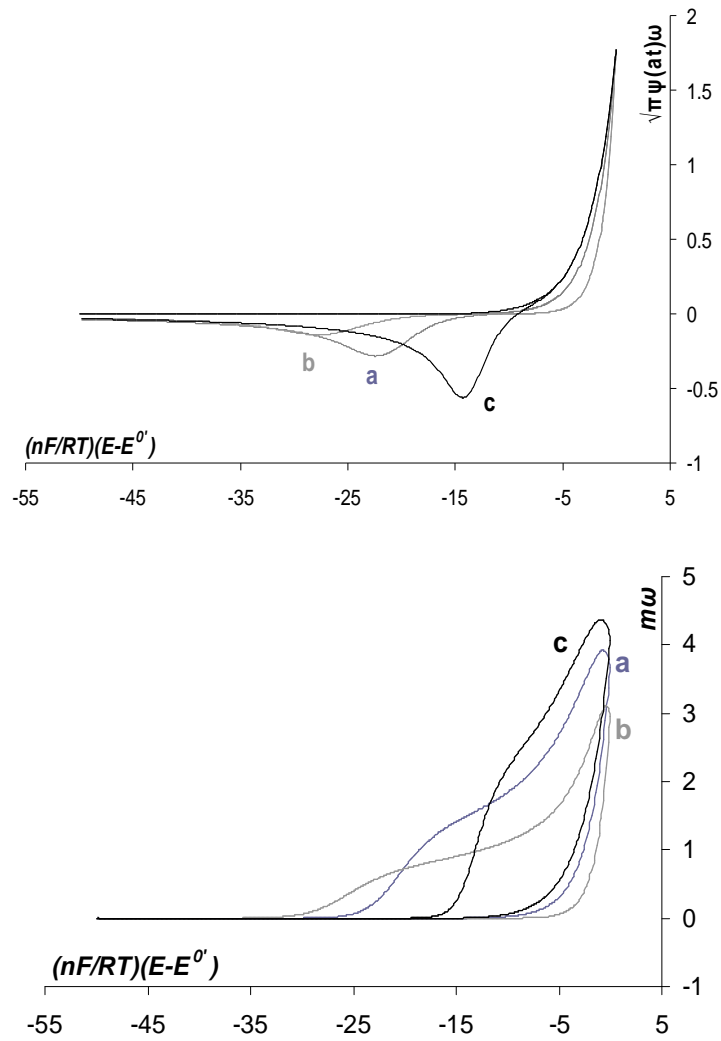


Figure (II.10) : Influence de α et β sur les voltampérogrammes et leurs courbes convoluées à $\alpha+\beta \neq 1$ avec $\alpha+\beta > 1$, $E_\lambda=0$ et $\omega=10^5$ pour :
 (a) $\alpha=\beta$ ($\alpha=\beta=0,5$), (b) $\alpha>\beta$ ($\alpha=0,8$ et $\beta=0,4$), (c) $\alpha<\beta$ ($\alpha=0,4$ et $\beta=0,8$)

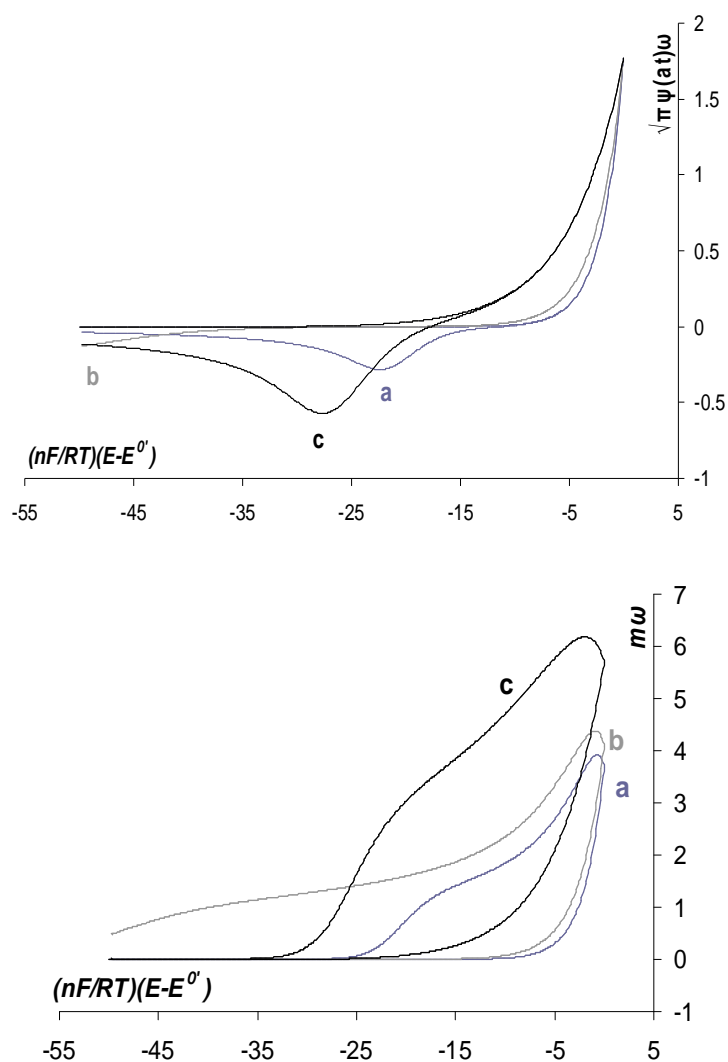


Figure (II.11) : Influence de α et β sur les voltampérogrammes et leurs courbes convoluées à $\alpha+\beta\neq 1$ avec $\alpha+\beta<1$, $E_\lambda=0$ et $\omega=10^5$ pour :
 (a) $\alpha=\beta$ ($\alpha=\beta=0,5$), (b) $\alpha>\beta$ ($\alpha=0,4$ et $\beta=0,2$), (c) $\alpha<\beta$ ($\alpha=0,2$ et $\beta=0,4$).

III.4.3 Influence du potentiel d'inversion E_λ

Le potentiel d'inversion E_λ influe sur les voltampérogrammes et leurs courbes convoluées. Une augmentation de E_λ est traduite par une augmentation du pic cathodique aux voltampérogrammes et également l'augmentation de la hauteur moyenne au niveau des courbes semi-intégrales. La figure (II.12) illustre ces changements.

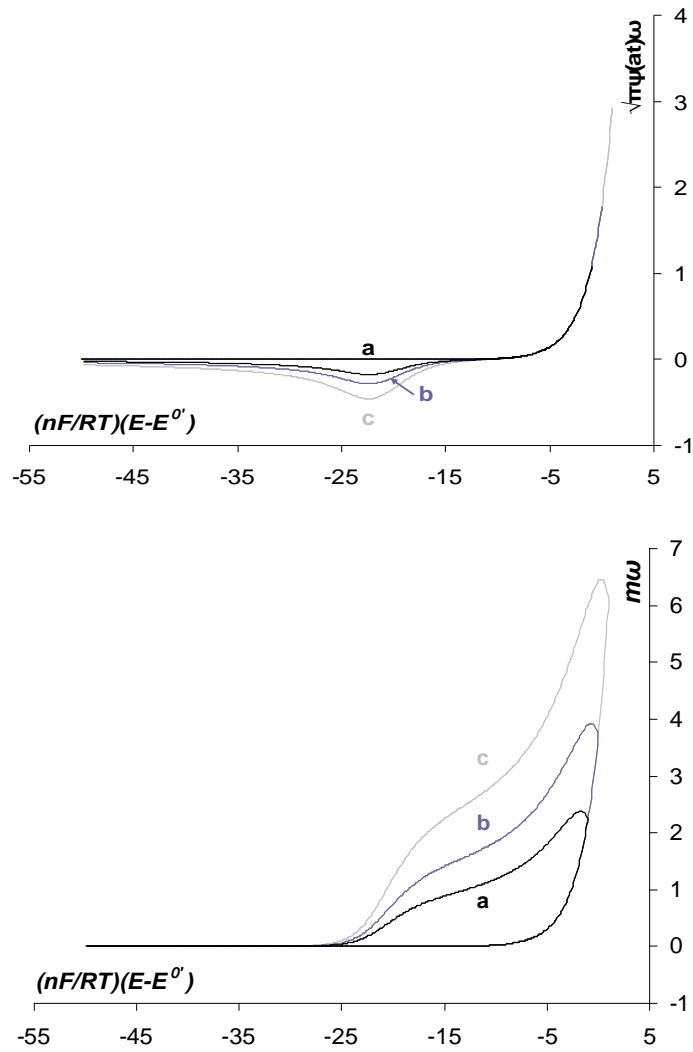


Figure (II.12) : Influence de E_λ sur les voltampérogrammes et leurs courbes convoluées à $\omega=10^5$ et $\alpha=\beta=0.5$, pour : (a) $E_\lambda = -1$, (b) $E_\lambda = 0$, (c) $E_\lambda = +1$.

Bibliographie

- [1] W.H. Reinmuth, *Journal of Chemical Society*, 79 (1957) 6358.
- [2] W.H. Reinmuth, *Analytical Chemistry*, 32 (1960) 1514.
- [3] A. Sevcik, *Collect Czech Chemistry Communication*, 13 (1948) 349.
- [4] R.S. Nicholson, I. Shain, *Analytical Chemistry*, 36 (1964) 706.
- [5] K.B. Oldham, J. Spanier, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 26 (1970) 331.
- [6] M. Goto, D. Ishii, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 61 (1975) 361.
- [7] P. Dalrymple, M. Goto, K.B. Oldham, *Analytical Chemistry*, 49 (1977) 1390.
- [8] K.B. Oldham, *Analytical Chemistry*, 58 (1986) 2296.
- [9] K.B. Oldham, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991) 1068.
- [10] K.B. Oldham, *Analytical Chemistry*, 44 (1972) 196.
- [11] A.J. Bard, L.R. Faulkner, «*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*», 2nd. Ed., John Wiley & Sons, Inc., (2001) New York.
- [12] K.B. Oldham, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 121 (1981) 341.
- [13] J. C. Imbeaux, J. M. Savéant, *Journal of Electroanalytical Chemistry & Interfacial Electrochemistry*, 44 (1973) 169.
- [14] M. Grenness, K.B. Oldham, *Analytical Chemistry*, 44 (1972) 1121.
- [15] R.J. Lawson, J.T. Maloy, *Analytical Chemistry*, 46 (1974) 559.
- [16] P.E. Whitson, H.W. Vanden Born, D.H. Evans, *Analytical Chemistry*, 45 (1975) 1298.
- [17] R.S. Nicholson, *Analytical Chemistry*, 38 (1966) 1406.
- [18] J. M. Savéant, D. Tassier, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 65 (1975) 57.
- [19] S. Casadio, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 67 (1976) 123.
- [20] S. Casadio, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 72 (1976) 243.

Chapitre III :

Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse

Chapitre III

Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse

Comme une première partie de ce chapitre nous présentons les dispositifs expérimentaux utilisés dans la réalisation des études au Laboratoire de Génie Chimique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, France :

- le four
- la cellule
- le creuset
- les électrodes
- le système d'introduction de l'électrode de travail et du soluté
- les circuits de vide et d'argon
- le solvant
- le soluté

La deuxième partie est consacrée à la description des différentes techniques électrochimiques utilisées dans l'analyse des bains :

- la voltampérométrie cyclique
- la voltampérométrie à vague carrée
- la chronopotentiométrie
- la semi-intégration (convolution)

Ainsi les méthodes de caractérisation des dépôts réalisés :

- la microscopie optique
- la microscopie électronique à balayage (MEB)

III.1. Dispositifs expérimentaux

La figure (3.1) présente le montage général des dispositifs utilisés dans le travail expérimental. Cette photographie montre l'emplacement du système d'introduction sur la cellule de travail qui est installée dans le four.

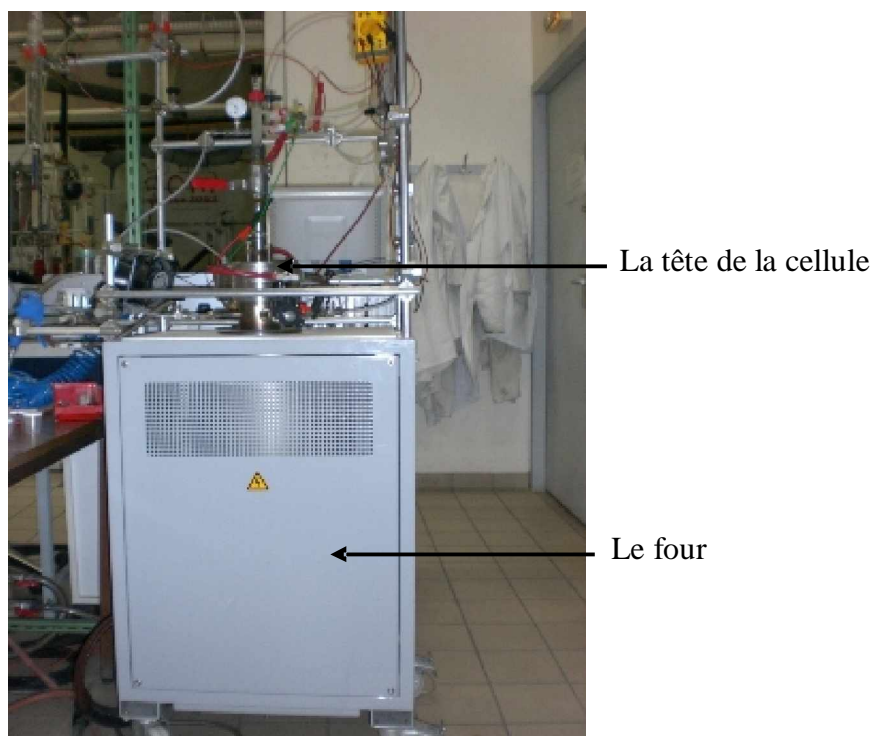


Figure (III.1) : Photographie de l'ensemble du montage expérimental utilisé.

III.1.1. Le four

Il est constitué d'un résistor cylindrique de Kanthal de diamètre 16 cm et de hauteur 50 cm, entouré d'un rouleau de Kerlane (fibre synthétique, isolant thermique). Le contrôle de la température est assuré par un régulateur Eurotherm (West 2050) connecté à une sonde de température dans le four. La température est mesurée par des thermocouples platine - platine rhodié, gainé dans un tube d'alumine et placé horizontalement à mi-hauteur du four. L'erreur relative de la température égale à l'unité selon la consigne.

III.1.2. La cellule de travail

La figure (3.2) présente une photographie et un schéma général de la cellule de travail avec ses composantes. La cellule est en acier réfractaire à base de nickel (NS30), elle est étanche et composée de deux parties : *le corps* et *le couvercle*.

Le corps est un tube cylindrique de diamètre 8,2 cm et de hauteur 40 cm ; son extrémité inférieure est fermée ; la partie supérieure hors du four est munie de 3 tubes de passage de gaz : une assure la liaison avec le système de mise sous vide de la cellule et les deux autres assurent la circulation d'argon. Le haut du tube est soudé à une bride en forme de disque d'épaisseur 3 cm qui sert d'assise au couvercle.

Le couvercle forme la tête de la cellule. Il est fermé, de forme cylindrique et reçoit des raccords verticaux, destinés à l'introduction des électrodes et dont l'étanchéité est assurée par des joints cylindriques en silicone chemisés dans du téflon.

Un joint torique en viton, placé dans une gorge circulaire sur la bride inférieure, rend la fermeture de la cellule étanche après un serrage équilibré du couvercle sur la bride, de six vis placées en hexagone à la périphérie.

Une circulation d'eau intérieure refroidit la bride et le couvercle, évitant ainsi la dégradation des joints.

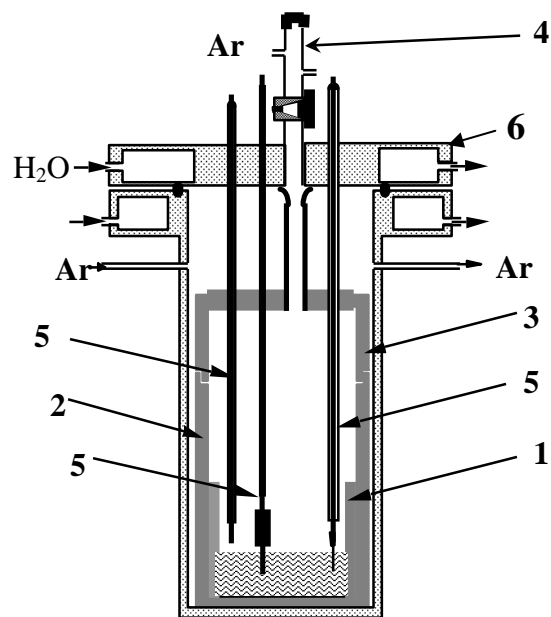


Figure (III.2) : Photographie et schéma général de la cellule de travail : (1) creuset en carbone vitreux, (2) creuset de garde en graphite, (3) couvercle en graphite, (4) sas d'introduction des solutés et des électrodes de travail, (5) amenées de courant avec des électrodes, (6) tête de la cellule avec système de refroidissement à eau.

III.1.3. Le creuset

Le matériau des creusets contenant les sels fondus, est choisi en fonction de la nature des solvants et de leur réactivité envers ces composés. Ainsi, le verre et le quartz conviennent pour les milieux chlorures mais sont attaqués par les fluorures ; le graphite n'est pas attaqué par ces milieux mais, en raison de sa porosité, il se délite lors d'un contact prolongé avec les sels, produisant à la surface des bains des particules conductrices susceptibles de créer des court-circuits entre les électrodes.

Nous avons donc travaillé avec un creuset cylindrique en carbone vitreux, bien moins poreux que le graphite, (qualité V25 de Carbone Lorraine) dont les dimensions sont 7 cm de diamètre et 7 cm de hauteur.

Ce creuset est placé dans un creuset tubulaire de garde, en graphite et surmonté d'un couvercle contenant des passages d'électrodes. Ce système de garde est utilisé pour confiner les sels et éviter que leurs vapeurs attaquent les parois métalliques internes de la cellule.

III.1.4. Les électrodes

Comme nous montre la figure (3.3), les électrodes utilisées sont des fils fixés par des embouts à des tiges conductrices (amenées de courant) de nickel ou d'inconel (alliages de nickel avec d'autres métaux, extrêmement résistant à la corrosion et à la température élevée). Ces tiges sont de diamètre 4 mm. Elles sont placées dans des gaines de céramique à fort pourcentage d'alumine (DEGUSSA) de diamètre externe 8 mm servant d'isolant électrique. Les tiges et les gaines sont collées (colle Araldite) dans un bout pour assurer l'étanchéité de l'électrode.

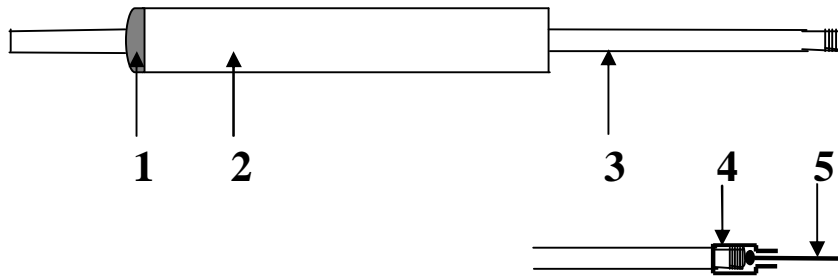


Figure (III.3) : Présentation schématique des amenées de courant et des électrodes : (1) colle Araldite, (2) gaine d'alumine, (3) tige en inconel, (4) embout en graphite ou inconel, (5) électrode.

III.1.4.1. L'électrode de travail

L'étude de la réduction cathodique de l'espèce Dy(III) a été effectuée sur différentes électrodes de travail soit inertes soit réactives vis-à-vis le soluté. Ces dernières, en général, se sont des fils de diamètre 1 mm à savoir : Mo, W, Ta, Ni, Ag et Cu de haute pureté (Goodfellow 99,99%). Ces métaux sont réfractaires et résistant à une température plus élevée de celle de fusion du milieu utilisé comme solvant qui vaut 760 °C [1].

III.1.4.2. La contre électrode (l'électrode auxiliaire)

Le rôle de cette électrode requiert pour le matériau constitutif la propriété non seulement de résistance, hors polarisation, aux milieux fluorures fondus à température mais aussi lors d'une polarisation, surtout anodique, ces électrodes étant le plus souvent anodes dans nos travaux. Nous avons utilisé une contre électrode en carbone vitreux de diamètre 3 mm (V25 Carbone Loraine), ce matériau présentant les propriétés citées ci-dessus. Raccordée à l'amenée de courant par un embout en graphite, elle présente une surface immergée d'environ 2,5 cm², très supérieure à celle de l'électrode de travail, pour une même profondeur d'immersion.

III.1.4.3. L'électrode de référence

Dans notre expérimentation de type électrochimique, nous avons utilisé une électrode de quasi-référence (électrode de comparaison) constituée par un fil de platine de diamètre 0,5 mm au lieu de l'électrode de fluor (F₂/F⁻), référence standard dans les fluorures fondus, à cause de la réalisation impossible thermodynamiquement de cette dernière, puisque l'électrode de travail s'oxyde avant le dégagement de F₂. Cette électrode de deuxième type (Pt/PtO_x/O²⁻) a un potentiel proportionnel à la concentration de O²⁻ dans la solution, même si celle-ci est très faible. N'étant pas isolée du bain, elle n'est thermodynamiquement stable qu'à la condition de l'invariabilité de la composition du bain en ions oxydes, celle-ci étant maintenue à très faible valeur ; très commode d'utilisation, elle est fréquemment utilisée dans les fluorures pour des applications analytiques n'affectant pas la composition du bain [2].

Actuellement la disponibilité de nouveaux matériaux isolants, inertes et résistants vis-à-vis des fluorures, permet d'élaborer des modèles d'électrodes dites "de comparaison" avec isolation du système de référence dans un compartiment. Ainsi une enveloppe en nitrure de bore de qualité HIP MCSE qui contient peu d'oxydes de bore et qui est imperméable, peut être utilisée comme enveloppe du système réversible Ni(II)/Ni [3,4] pour former une électrode très stable et adaptée aux fluorures fondus.

III.1.5. Les circuits de vide et d'argon

III.1.5.1. Le circuit de vide

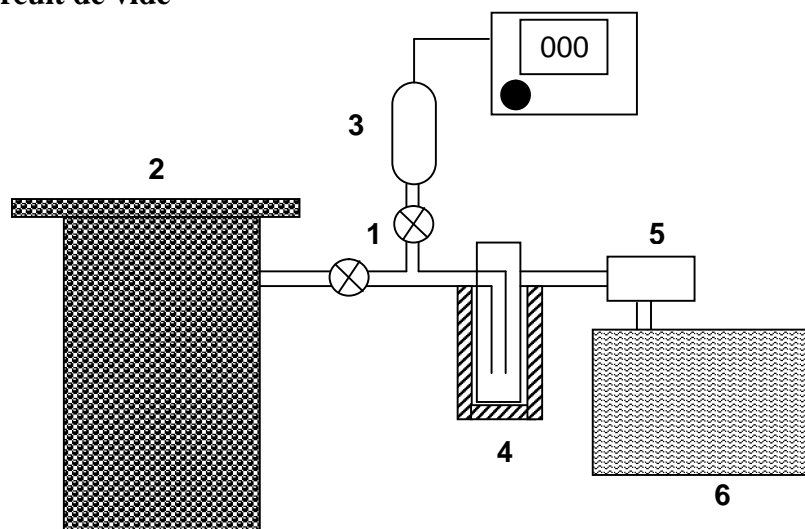


Figure (III.4) : Schéma du circuit de vide : (1) vannes de vide, (2) cellule, (3) jauge de Pirani, (4) piège à azote liquide, (5) piège à zéolites, (6) pompe à vide.

Ce banc de vide permet d'abaisser la pression à l'intérieur à environ 10^{-2} mbar.

III.1.5.2. Le circuit d'argon

Le travail expérimental a été effectué dans une atmosphère inerte d'argon pour éviter toute mise en contact du bain de sels fondus avec l'oxygène de l'air et sa vapeur d'eau. Le circuit d'argon est présenté dans la figure (3.5) [5] :

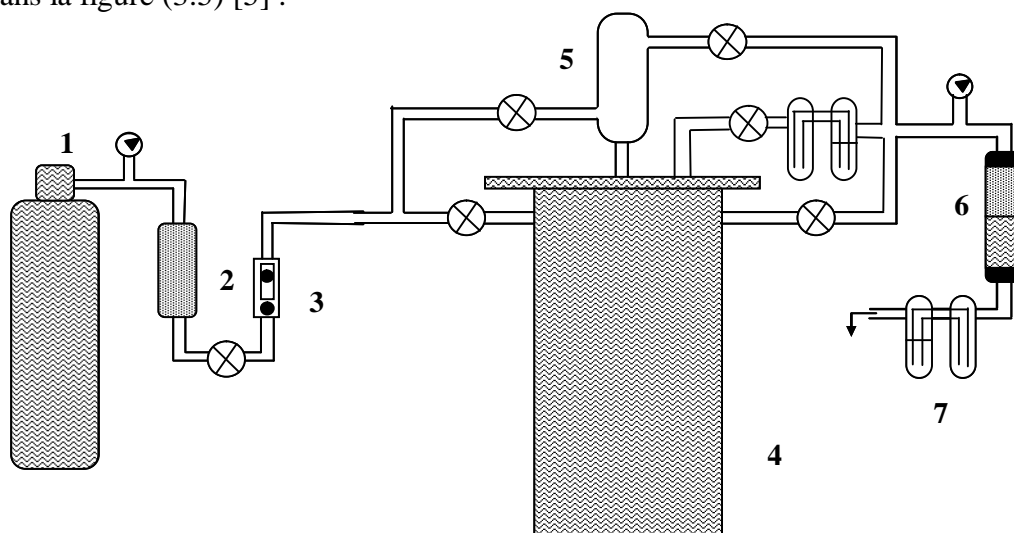


Figure (III.5) : Schéma du circuit d'argon : (1) bouteille d'argon, (2) cartouche désoxygénante et déshydratante, (3) débitmètre, (4) cellule de travail, (5) sas d'introduction, (6) cartouche contenant le silicagel et les zéolites, (7) système anti-retour.

Il comporte une bouteille d'argon (1) (qualité U, teneur en oxygène inférieure à 5 ppm). Le gaz passe d'abord par une cartouche (2) de résine mixte désoxygénante et déshydratante (SFAE N 60) pour abaisser encore le taux d'oxygène. Les tuyaux et leurs jonctions sont tous en inconel pour éviter leur oxydation par les traces d'oxygène. Ensuite le gaz passe par un débitmètre précis (3) pour

contrôler la vitesse d'écoulement du gaz. En sortie de cellule (4), une colonne déshydratante de silicagel et zéolithes (6) et un système d'anti-retour d'effluents (7) sont mis en place pour éviter la rétrodiffusion des gaz atmosphériques. Une dérivation du circuit alimente le sas d'introduction (5) des solutés et des électrodes.

III.1.6. Les sels

III.1.6.1. Choix du solvant

Le choix des solvants fluorés est basé sur leurs points de fusion élevés, et des propriétés de solvation des produits de fission nucléaire supérieures aux autres sels fondus. L'augmentation de la température diminue leur viscosité, ce qui facilite la mobilité des ions solvatés.

L'exploitation des données thermodynamiques du logiciel HSC. Chemistry [6], nous a permis de calculer les diagrammes potentiel-oxoacidité $E-pO^{2-}$ des espèces contenant Dy, O et F ainsi que leurs domaines de stabilité désignés par l'oxoacidité du milieu définie par $pO^{2-} = -\log[O^{2-}]$, où $[O^{2-}]$ est la concentration en ions oxydes libres [7].

Le même diagramme est vérifié pour les solvants fluorés suivants : LiF-NaF-KF, LiF-KF, NaF-KF, LiF-AlF₃, LiF et LiF-CaF₂, ce qui montre que les espèces prépondérantes sont : Dy, DyF₃ et Dy₂O₃. Nous avons vérifié que le potentiel du couple Li⁺/Li est seul le plus cathodique que celui de Dy(III)/Dy, donc on peut voir le pic de réduction de Dy(III) que dans les deux derniers solvants. Toutefois, nous avons choisi l'eutectique (LiF-CaF₂) comme milieu de travail car d'un part : il a un point de fusion relativement bas par rapport au LiF pur, et de l'autre part : permet d'obtenir la plus large fenêtre électrochimique (domaine plus étendu d'électroinactivité) [8], donc d'observer le signal de réduction de l'espèce Dy(III) bien séparé de celui du solvant.

Les caractéristiques fondamentales du solvant LiF-CaF₂ sont les suivantes [9] :

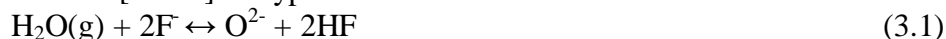
- composition eutectique LiF/CaF₂ = 79,2/20,8 (% molaire)
- point de fusion = 767 °C = 1050,15 K
- masse volumique en (g/cm³) donnée par l'équation : $\rho = 2,453 - 3,704 \cdot 10^{-4} \times T$

Les deux sels utilisés sont de qualité supérieure d'analyse (Merck ultrapur 99,99 %).

III.1.6.2 Préparation et traitement du solvant

Après l'opération de mélange des composés on les introduit dans la cellule. La préparation du bain dans la cellule nécessite la purification du solvant qui consiste à éliminer toutes traces d'air et d'eau (cf. §1.5.1), par traitement sous vide du mélange salin.

En effet les traces de vapeur d'eau doivent être éliminées en raison des réactions d'hydrolyse qu'elle provoque dans les fluorures fondus [10-12] du type suivant :



La présence d'ions oxydes dans le bain doit être évitée à cause de la formation des ions oxyfluorures du métal à déposer qu'elle génère par réaction des ions O²⁻ avec les cations du soluté [13] alors que l'acide fluorhydrique, même à l'état de traces, provoque à haute température une corrosion grave des parties métalliques de la cellule.

Le principe de la déshydratation est de déplacer l'équilibre (3.1) vers la gauche en diminuant la pression pour expulser l'eau du bain et ensuite de l'évacuer par balayage d'argon. Pour cette raison on place sous vide la cellule contenant les sels et simultanément on exerce une montée en température progressive de l'ensemble.

Nous avons présenté à la figure (3.4) un schéma du montage de vide utilisé avant l'ajout du soluté.

Le mélange de sels est soumis à un étuvage sous vide avec une augmentation de la température incrémentée d'environ 100 °C, depuis l'ambiante jusqu'au point de fusion du mélange. Cette opération dure 2 à 3 jours. Le vide obtenu est de l'ordre de 10⁻² mbar. En fin de préparation,

l'augmentation de la température est faite sous atmosphère d'argon jusqu'à la température minimale de travail, 800 °C.

III.1.6.3. Le soluté

Le Dy(III) est obtenu du trifluorure de dysprosium DyF₃ (Alpha Aesar de pureté 99,99 %) introduit dans la cellule. Ce composé est d'une couleur jaune claire, sous forme de petits morceaux, d'une masse molaire égale à 219,5 g/mol.

L'ajout du soluté est réalisé après les prélèvements de DyF₃ dans la boîte à gants. Les quantités ajoutées présentent une gamme de concentration massique de 0,5 à 5 %.

III.2. Techniques d'analyse

III.2.1. Techniques électrochimiques

Afin d'étudier le comportement électrochimique de l'espèce Dy(III) en solution :

- Détermination du mécanisme et calcul du nombre d'électrons échangés
- Détermination de la limitation cinétique de l'électroréduction
- Calcul des coefficients de diffusion des espèces électroactives

Nous avons mis en œuvre les techniques électrochimiques suivantes : la voltampérométrie cyclique, la voltampérométrie à vague carrée, la chronopotentiométrie et la semi-intégration (convolution).

L'appareil d'acquisition de données électrochimiques est un potentiostat /galvanostat Autolab PGSTAT30, couplé à un ordinateur qui gère l'application des méthodes et le traitement des données par le logiciel GPES version 4.9.

III.2.1.1. La voltampérométrie cyclique

Cette technique consiste en l'application d'un potentiel variant linéairement avec le temps sur l'électrode de travail et la mesure simultanée du courant correspondant. Le balayage de potentiel peut être effectué entre les deux bornes de la fenêtre électrochimique avec inversion du sens à l'arrivée sur l'une des deux bornes ; la courbe courant-tension donne des informations sur la nature des réactions régissant sur les électrodes et des produits formés et sur la cinétique réactionnelle. Par convention, la partie cathodique des voltampérogrammes, enregistrées aux valeurs de potentiel inférieures au potentiel d'équilibre présente des courants négatifs ; elle comporte des pics de courant, caractéristiques des réactions de réduction. Après inversion du sens de balayage, la partie anodique dont les courants sont positifs, comporte les pics des réactions de réoxydation des produits formés pendant le balayage cathodique et à l'oxydation de composés présents dans le bain lorsque les valeurs de potentiel sont supérieures au potentiel d'équilibre.

La théorie de la voltampérométrie cyclique permet d'établir des relations de traitement des courbes obtenues notamment densité de courant - potentiel, spécifique des systèmes mis en jeu.

Pour un système électrochimique réversible dont la cinétique réactionnelle est contrôlée par la diffusion des ions réactants vers l'électrode, la densité de courant de pic est donnée par la relation générale suivante :

$$i_p = C^{ne} \times n \times FC^0 \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (3.2)$$

avec i_p : densité de courant de pic, A/cm².

n : nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique.

F : constante de Faraday, 96500 C/mol.
 C^0 : concentration de l'espèce électroactive en solution, mol/cm³.
R : constante molaire des gaz parfaits 8,314 J/mol.K.
T : température absolue, K.
D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en solution, cm²/s.
v : vitesse de balayage du potentiel, V/s.
 C^{te} : constante concernant la nature de l'espèce formée à la surface de l'électrode.

Si l'espèce produite à la surface de l'électrode de travail est soluble, la relation (3.2) connue sous le nom de l'équation de Randles-Sevcik [14] implique avec les unités précisées ci-dessus, une $C^{te} = -0,446$; si l'espèce est insoluble, il s'agit de l'équation de Berzins-Delahay [15] : $C^{te} = -0,61$.

III.2.1.2. La voltampérométrie à vague carrée

Cette technique dérivée de la voltampérométrie, consiste en un balayage de potentiel par paliers, synchronisé avec l'application, sur chaque palier de deux impulsions carrées de même amplitude, de même durée égale à la moitié de celle du palier et de signe opposé, la première cathodique et la seconde anodique, dans le cas d'un balayage cathodique. Le courant pris en compte est différentiel (mesure entre les deux impulsions successives), ce qui permet de s'affranchir du courant résiduel.

La validité de cette technique et les conditions d'application ont été établies en milieu aqueux par Ramaley et Krause [16] puis en milieu de sel fondus par Chamelot et al. [13, 17, 18].

Pour un système réversible, la densité de courant différentiel de pic δi_p est proportionnelle à la racine carrée de la fréquence f du signal appliqué :

$$\delta i_p = nFC^0 \frac{1-\Omega}{1+\Omega} \left(\frac{Df}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{avec} \quad \Omega = \exp \left(\frac{nF \Delta E}{2RT} \right) \quad (3.3)$$

avec C^0 : la concentration de l'espèce électroactive, mol.cm⁻³.

D : le coefficient de diffusion, cm².s⁻¹.

ΔE : l'amplitude du signal carrée en V, (avec $\Delta E = 50$ mV).

n : nombre d'électrons échangés.

f : fréquence du signal carré imposé, Hz.

F : constante de Faraday, 96500 C.mol⁻¹.

R : constante des gaz parfaits, J.K⁻¹.mol⁻¹.

T : température absolue, K.

Le critère de réversibilité ou de quasi réversibilité et donc d'applicabilité de la voltampérométrie à vague carrée à des fins analytiques peut être considéré comme rempli si l'équation (3.3) exprimant une linéarité entre δi_p et la racine carrée de la fréquence, $f^{1/2}$ est vérifié. A noter que dans les systèmes étudiés précédemment au laboratoire, cette linéarité n'était respectée que dans un domaine restreint de potentiel [17-19] nous devons sélectionner une fréquence située dans ce domaine pour appliquer la méthode.

Dans ce cas, la courbe obtenue possède une forme gaussienne et la largeur à mi-hauteur du pic est définie par la relation :

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \quad (3.4)$$

avec $W_{1/2}$: largeur à mi-hauteur en V

A partir de cette mesure réalisée sur un pic unique, il est possible de déterminer le nombre d'électron échangés au cours de la réaction électrochimique.

Dans le cas d'un chevauchement de plusieurs pics, un logiciel de déconvolution de signaux est utilisé pour décomposer le signal expérimental en pics de géométrie gaussienne, à cette fin l'application de la relation (3.3) devient possible pour étudier les couples redox concernant chaque pic du processus général.

III.2.1.3. La chronopotentiométrie

Cette technique consiste à réaliser une électrolyse à courant constant et suivre la variation du potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps. Cette variation, liée directement à la concentration de l'espèce électroactive étudiée à la surface de l'électrode, se présente sous la forme d'un palier, qui précède la montée rapide du potentiel vers une nouvelle étape de réduction qui peut être soit celle du composé formé lors de l'étape précédente soit celle du solvant. La durée du palier, nommée temps de transition τ est le temps nécessaire pour que la concentration de l'ion réagissant devienne nulle à la surface de l'électrode.

Chaque palier (plateau) est attribué à une réaction électrochimique. Alors, Le nombre de plateaux observés représente le nombre de réactions produites à l'électrode. Cette méthode permet donc de compter le nombre d'espèces existant dans la solution étudiée ou encore le nombre d'étapes d'un processus réactionnel.

On peut confirmer par cette technique que le processus d'une réaction électrochimique est contrôlé par la diffusion des ions électroactifs dans la solution. Pour cela, la mesure des temps de transition τ à partir des paliers des chronopotentiogrammes doit permettre de vérifier la loi de Sand [20] :

$$i \times \tau^{1/2} = -0.5 \times \pi^{1/2} n F D^{1/2} C^0 \quad (3.5)$$

avec i : la densité de courant appliquée à l'électrolyse en $A.cm^{-2}$.

τ : le temps de transition, s.

n : le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique.

F : la constante de Faraday, $96500 C.mol^{-1}$.

D : le coefficient de diffusion, $cm^2.s^{-1}$.

C^0 : la concentration de l'espèce électroactive en solution, $mol.cm^{-3}$.

Cette relation, applicable quelque soit la nature de l'espèce électroactive formée à l'électrode, soluble ou non soluble, prouve, quand elle est vérifiée, la limitation cinétique du processus réactionnel par la diffusion des espèces électroactives, et permet de calculer le coefficient de diffusion de l'ion réagissant.

III.2.1.4. La semi-intégration (convolution)

Cette technique consiste à réaliser une transformation mathématique des voltampérogrammes expérimentaux (i-E) ou (I-E) par l'intégrale de convolution. Les nouvelles courbes (m-E) dites courbes semi-intégrales, présentent une allure simple à traiter tels que les voltampérogrammes en régime stationnaire. Considérons la réaction de réduction : $O + ne \rightarrow R$; en supposant la diffusion linéaire et semi-infinie, l'expression de $C_o(0,t)$ est donnée par :

$$C_o(0,t) = C_o^* - \frac{I}{nFAD_o^{1/2}} \left[\frac{I}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau \right] \quad (3.6)$$

avec C_o^* est la concentration initiale de l'espèce O.

Si l'expression entre crochets qui présente la transformée par convolution des données expérimentales du courant $i(t)$ est notée $m(t)$, l'équation (3.6) devient [21] :

$$C_o(0,t) = C_o^* - \frac{m(t)}{nFAD_o^{1/2}} \quad (3.7)$$

avec

$$m(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau \quad (3.8)$$

L'intégrale dans l'expression (3.8) représente également la semi-intégrale de $i(t)$ ou $I(t)$ générée par l'opérateur $d^{-1/2}/dt^{-1/2}$ [22,23], de sorte que :

$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} i(t) = m(t) \quad (3.9)$$

Notant que $I(t)$ symbolise ici le courant en A alors que $m(t)$ symbolise le courant convolué en $A.s^{1/2}$ ($C.s^{-1/2}$). Le courant convolué $m(t)$ donne accès directement à la concentration $C_o(0,t)$ de O à l'électrode par la relation (3.7). Dans la mesure où le transport des espèces en solution a lieu uniquement par diffusion, $m(t)$ atteint une valeur limite maximale m_l (souvent appelée valeur du plateau) lorsque $C_o(0,t)=0$. Cette valeur (à laquelle correspond la valeur $m(t)_{\max}$ de la semi-intégrale), est donnée par :

$$m_l = nFAD_o^{1/2} C_o^* \quad (3.10)$$

avec

$$C_o(0,t) = \frac{[m_l - m(t)]}{nFAD_o^{1/2}} \quad (3.11)$$

On note la similitude qui existe entre cette relation, et celle de la concentration de O à l'électrode en régime stationnaire, exprimée en termes de courant. De la même façon, pour l'espèce R, dont la concentration initiale est supposée nulle, on peut écrire :

$$C_R(0,t) = \frac{m(t)}{nFAD_R^{1/2}} \quad (3.12)$$

Remarquons que dans le cas des conditions précisées ci-dessus (diffusion semi-infinie, migration négligeable et absence de convection, etc.), ces équations sont valables quelles que soient la nature du signal d'entrée $E(t)$ et la méthode électrochimique utilisée. On notera en particulier que, pour établir ces relations, aucune hypothèse n'a été faite concernant la réversibilité du transfert de charge ou même la dépendance de $C_o(0,t)$ et de $C_R(0,t)$ avec E . La relation (3.11) montre que lorsque $C_o(0,t)$ tend vers zéro, le courant convolué $m(t)$ tend vers une valeur limite m_l qui peut être utilisée pour déterminer C_o^* (équation (3.10)).

III.2.2. Techniques physiques

Après électrolyse, les électrodes de travail sont soumises à une préparation avant l'analyse physique. Elles sont découpées puis enrobées à chaud dans une résine à l'aide d'une enrobeuse

(Presi Mecapress). La résine utilisée est chargée en carbone afin d'assurer la conductivité des échantillons lors de l'analyse MEB. Ensuite, les échantillons sont polis par une polisseuse (Presi Mecapress P230) utilisant différents types de papier (SiC) et tissus associés à des suspensions diamantées. La granulométrie finale de polissage vaut 0,25 μm ce qui assure un traitement des échantillons jusqu'à l'obtention d'une surface miroir.

III.2.2.1. La microscopie optique

L'utilisation d'un microscope optique (Euromex), équipé d'une caméra numérique et piloté par un système informatisé permet d'observer directement la surface des échantillons après leur préparation dans un domaine de grossissement de 20 jusqu'à 1000.

III.2.2. 2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage (MEB ou *SEM* pour *Scanning Electronic Microscopy* en anglais) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon, ce qui permet d'étudier qualitativement la morphologie de la surface des dépôts. Le microscope utilisé est de marque (LEO 435 VP) couplé à une sonde de microanalyse, EDS (Spectroscopie à Dispersion d'Energie INCA 2000) qui permet d'identifier et quantifier les différents éléments de la partie analysée.

Bibliographie

- [1] Binary Alloy Phase Diagrams, S.E., ASM International (1996).
- [2] A.D. Graves, D. Inman, Nature, 208 (1965) 481.
- [3] P. Taxil, Z. Y. Qiao, Journal de Chimie Physique, 82 (1985) 83.
- [4] L. Cassayer, Thèse de doctorat, (2005), Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [5] L. Massot, Thèse de doctorat, (2002), Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [6] HSC. Chemistry Ver. 4.1, Outokumpu, (1974-2000).
- [7] B. Trémillon, «Electrochimie en solution», Tome 1, Ed. Masson, Paris, (1993).
- [8] C. Hamel, Thèse de doctorat, (2005), Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [9] G.J. Jans, «Molten salts handbook», Ed. Academic press inc., London, (1967).
- [10] S. Pizzini, R. Morlotti, E. Roehmer, Journal of Electrochemical Society, 113 (1966) 1305.
- [11] G. Mamantov, dans «Molten Salts», Marcel Dekker, New York, (1969).
- [12] Pierre Taxil, thèse de doctorat d'état, (1986), Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [13] P. Chamelot, P. Palau, L. Massot, A. Savall, P. Taxil, Electrochimica Acta, 47 (2002) 3423.
- [14] A.J. Bard, L.R. Faulkner, «Electrochemical methods: Fundamentals and Applications», 2nd Ed, Ed. John Wiley & Sons, (2001).
- [15] T. Berzins, P. Delahay, Journal of the American Chemical Society, 75 (1953) 555.
- [16] L. Ramaley, M.S. Krause, Analytical Chemistry, 41 (1969) 1362.
- [17] P. Chamelot, P. Taxil, B. Lafage, Electrochimica Acta, 39 (1994) 2571.
- [18] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, Electrochimica Acta, 43 (1997) 607.
- [19] K. Serrano, P. Taxil, Journal of Applied Electrochemistry, 29 (1999) 497.
- [20] P. Delahay, G. Mamantov, Analytical Chemistry, 27 (1955) 479.
- [21] J. C. Imbeaux, J. M. Savéant, Journal of Electroanalytical Chemistry, 44 (1973) 169.
- [22] K. B. Oldham, J. Spanier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 26 (1970) 33.
- [23] K. B. Oldham, Analytical Chemistry, 44 (1972) 196.

Chapitre IV :

Etude du comportement électrochimique du rhénium

Chapitre IV

Etude du comportement électrochimique du rhénium

IV.1. Situation de l'étude

Walter Noddak, Ida Tak et Otto Berg ont découvert le rhénium en 1925. Ils furent les premiers à l'avoir isolé. La première production a été en Allemagne avant la guerre mondiale, puis aux Etats-Unis en 1956. Actuellement, les premiers pays producteurs sont le Chili, les Etats-Unis, le Kazakhstan, le Mexique, le Pérou, le Canada, la Russie et l'Allemagne, d'une production annuelle de quelques tonnes (environ 23 tonnes en 2002) [1,2]. A l'état naturel, le rhénium se trouve sous forme de sulfures et d'oxydes. La source majeure du métal est la molybdénite, (MoS_2), et d'une production moindre : les sables cuprifères, sédiments bitumineux, tantaloniobites et certains gisements d'uranium.

Le rhénium possède des propriétés physico-chimiques remarquables : densité très élevée (21,01), ductilité, très réfractaire (point de fusion $3170\text{ }^\circ\text{C}$) et très résistant à la température et la corrosion. Il est utilisé comme matériau stratégique sous formes alliée, poudres ou revêtements dans plusieurs technologies à savoir : les turbines de réacteurs nucléaires, armements, aéronautique, électronique, matériaux semi-conducteur, matériaux de résistances, barrières de rayons X, électroaimants, boucliers thermiques et dans l'industrie pétrolière.

Le rhénium peut être produit par voie hydrométallurgique, suivant plusieurs procédés sur les concentrés de molybdénite, tels que la cémentation, la flottation, l'extraction, le grillage ou le chauffage à haute température (environ $400\text{ }^\circ\text{C}$) et les traitements par des déprimants (procédés : Morenci et Nokes). Des procédés d'électrolyse sont également utilisés. Néanmoins, la seule voie industrielle de récupération du rhénium à partir des sources primaires est le grillage du concentré de molybdénite, car les procédés hydrométallurgiques possèdent plusieurs inconvénients tels que les rendements faibles de la minéralurgie et les taux modestes d'électrolyse (environ 12 %), de plus, le coût de procédés de récupération et la qualité inférieure du produit (différentes impuretés).

En milieux de sels fondus, des méthodes d'électrodéposition ont été développées à l'Institut d'Electrochimie de Haute Température (Russie) [3,4] par le groupe de Baraboshkin. Les dépôts électrolytiques du rhénium ont été obtenus dans des milieux chlorures ou de tungstates dans plusieurs travaux [5-7]. Ces recherches n'ont pas précisé les conditions et les mécanismes de réduction lors de l'obtention du dépôt métallique. Des travaux [8,9] concernant l'électrodéposition du rhénium en milieux de chlorure fondus avec ReCl_4 aux conditions de température de 680 à $970\text{ }^\circ\text{C}$ et densité de courant de 5 à 250 mA/cm^2 ont été réalisés ; d'où les auteurs ont montré l'obtention du rhénium métal de haute qualité (pureté à 100%) avec un rendement faradique d'environ 100% sous forme de couches continues. Ils ont également déterminé quelques coefficients de diffusion de l'ordre de $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$.

En milieux de fluorure fondus, l'électrodéposition du rhénium métal est très peu étudiée. La majorité de travaux sont effectués dans le cadre de l'obtention des dépôts métalliques sur des substrats inertes tels que le graphite ou le tungstène à partir de sels de rhénium. Les auteurs [10-13] ont étudié la réduction électrochimique des solutions de sels de rhénium jusqu'à l'obtention de Re métal. Des résultats sur la réduction des solutions de perrhénate de potassium KReO_4 , d'hexachlororhénate de potassium K_2ReCl_6 et d'hexafluorure de rhénium ReF_6 dans l'eutectique LiF-NaF-KF fondu ont été obtenus à $600\text{ }^\circ\text{C}$ et sur des substrats de tungstène, argent, graphite et

carbone vitreux. Dans ces travaux, des mécanismes de réduction de différentes espèces étudiées ont été proposés.

Le but de ce travail est d'étudier le comportement des composés de rhénium dans les fluorures fondus : la compréhension des mécanismes réactionnels et la détermination de différents paramètres thermodynamiques et cinétiques du dépôt métallique de Re. Une étude initiatique de l'oxydation anodique du rhénium métal par voltampérométrie cyclique et voltampérométrie convolutionnelle a conduit à l'obtention de quelques résultats cinétiques.

Pour compléter l'étude expérimentale et théorique effectuée auparavant [10-13], dans cette partie de thèse on s'intéresse à une investigation pour renforcer la compréhension du comportement de sels de rhénium dans les bains de fluorures. A cet égard, nous avons essayé d'appliquer la théorie d'analyse développée dans le chapitre II, et réunir d'autres moyens théoriques connus pour estimer les paramètres (n , E^0 , k^0 , α , β) caractéristiques du système d'oxydation de Re dans les fluorures fondus. Les résultats de cette partie ont fait l'objet de l'article [14].

IV.2. Etude de l'oxydation du rhénium dans l'eutectique (LiF-NaF-KF) fondu

La figure (IV.1) montre le voltampérogramme Re relatif à l'oxydation du rhénium métal à un ion $Re(n)$ dans l'eutectique (LiF-NaF-KF) fondu tracé avec une vitesse de balayage $v=1$ V/s ainsi que sa courbe convoluée ReC . D'après les deux courbes ; il est évident que le système rhénium est loin d'être réversible. A notre connaissance, seuls les systèmes réversibles relatifs à l'oxydation métallique ont été étudiés en vue de la détermination de leur potentiel standard [15-17]. Nous nous sommes donc intéressés à une étude théorique permettant la détermination du potentiel standard des systèmes quasi-réversibles. Ensuite, nous avons appliqué les résultats théoriques obtenus sur le cas de rhénium.

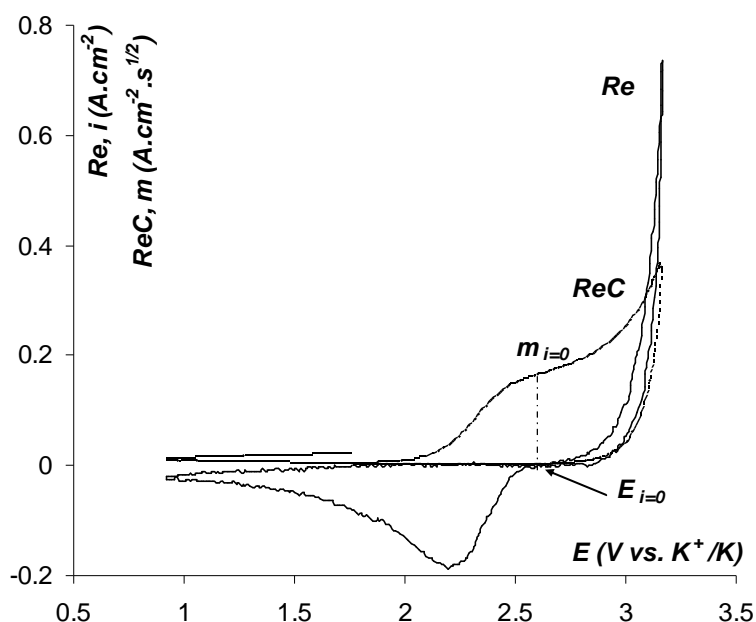


Figure (IV.1) : Voltampérogramme Re et courbe convoluée ReC de l'oxydation du rhénium métal dans (LiF-NaF-KF) fondu à $T=873$ K et $v=1$ V/s [10].

IV.2.1. Etude théorique relative à la détermination du potentiel standard des couples redox dont le comportement est quasi-réversible à partir des voltampérogrammes

Dans le cas d'un processus d'échange électronique quasi-réversible contrôlé par la diffusion, la relation suivante peut être obtenue par l'équation de Butler-Volmer [18] :

$$E = E^0 + \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{C_o(0,t)}{C_r(0,t)} \quad (\text{IV.1})$$

où E : le potentiel de l'électrode lors de la voltampérométrie cyclique.

α : coefficient de transfert de charge anodique.

β : coefficient de transfert de charge cathodique.

$C_o(0,t)$: concentration à la surface de l'électrode de l'espèce oxydée.

$C_r(0,t)$: concentration à la surface de l'électrode de l'espèce réduite.

Tant que l'oxydation du métal concerne la concentration à la surface de l'espèce oxydée $C_o(0,t)$ et le courant convolué m , sont liés par l'équation (IV.1). Ainsi l'équation (IV.1) devient :

$$E = E^0 + \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{m}{nF\sqrt{D_o}} \quad (\text{IV.2})$$

Le potentiel à courant nul lors la partie retour du voltampérogramme $E_{i=0}$ est donné par :

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{m_{i=0}}{nF\sqrt{D_o}} \quad (\text{IV.3})$$

avec $m_{i=0}$: la densité de courant convolué à courant nul.

Le tableau (IV.1) présente les valeurs détaillées du calcul autour du point à courant nul ($E_{i=0}$, $i=0$) en utilisant un voltampérogramme calculé obtenu avec les paramètres suivant : $\omega=10^{+5}$; $\alpha=0,35$; $\beta=0,25$; $n=2$; $E^0=2,7$ V ; $D=10^{-5}$ cm²/s ; $T=873$ K ; $v=0,5$ V/s.

Le tableau (IV.1) montre que l'équation du *système réversible* :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m}{nF\sqrt{D_o}} \quad (\text{IV.4})$$

donne une valeur de $E^0=2,44$ V, qui est très différente de la valeur de 2,70 V utilisée pour le calcul. Cependant, l'équation (IV.3) donne la valeur exacte. Alors, on considère que seule l'équation (IV.3) peut être utilisée dans le calcul du potentiel standard du système métallique quasi-réversible.

Tableau (IV.1) : Valeurs de la densité de courant (i), la semi-intégrale de la densité de courant (m) et le potentiel standard (E^0) dans la région de potentiel à courant nul :

E (V)	i ($A.cm^{-2}$)	m ($A.cm^{-2}.s^{1/2}$)	$E^0_{(IV.4)}$ (V)	$E^0_{(IV.3)}$ (V)
2.070085	1.627868E-6	2.253597E-2	2.453977	2.709905
2.068205	1.322105E-6	2.251395E-2	2.452134	2.708086
2.066325	1.018411E-6	2.249199E-2	2.45029	2.706267
2.064444	7.167106E-7	2.247009E-2	2.448446	2.704447
2.062564	4.169322E-7	2.244827E-2	2.446602	2.702628
2.060684	1.190026E-7	0.0224265	2.444759	2.700809
2.058803	-1.771496E-7	0.0224048	2.442914	2.698989
2.056923	-4.715954E-7	2.238317E-2	2.441071	2.697169
2.055043	-7.644049E-7	2.236160E-2	2.439227	2.695349
2.053162	-1.055647E-6	2.234009E-2	2.437382	2.693529
2.051282	-1.345392E-6	2.231864E-2	2.435538	2.691709
2.049401	-1.633706E-6	2.229726E-2	2.433693	2.689888

IV.2.2. Détermination du potentiel standard E^0 du couple rhénium

L'hystérésis large observée dans la figure (IV.1) entre les parties de l'aller et du retour de la courbe convoluée du voltampérogramme Re montre l'irréversibilité du système. Ce résultat permet de déterminer le potentiel standard du couple rhénium $Re(n)/Re$ en utilisant l'équation (IV.3). La détermination du potentiel à courant nul $E_{i=0}$ est faite à partir du tracé logarithmique (Figure IV.2) du voltampérogramme présenté sur la figure (IV.1). On obtient la valeur $E_{i=0}=2,657$ V. La valeur de la densité de courant convoluée à courant nul $m_{i=0}$ (correspondante au potentiel à courant nul $E_{i=0}$) est égale à $0,177 A.cm^{-2}.s^{1/2}$). Les droites de Tafel (figure (IV.2)) permettent la détermination des valeurs αn et βn : $\alpha n=1,93\pm 0,10$; $\beta n=0,74\pm 0,05$.

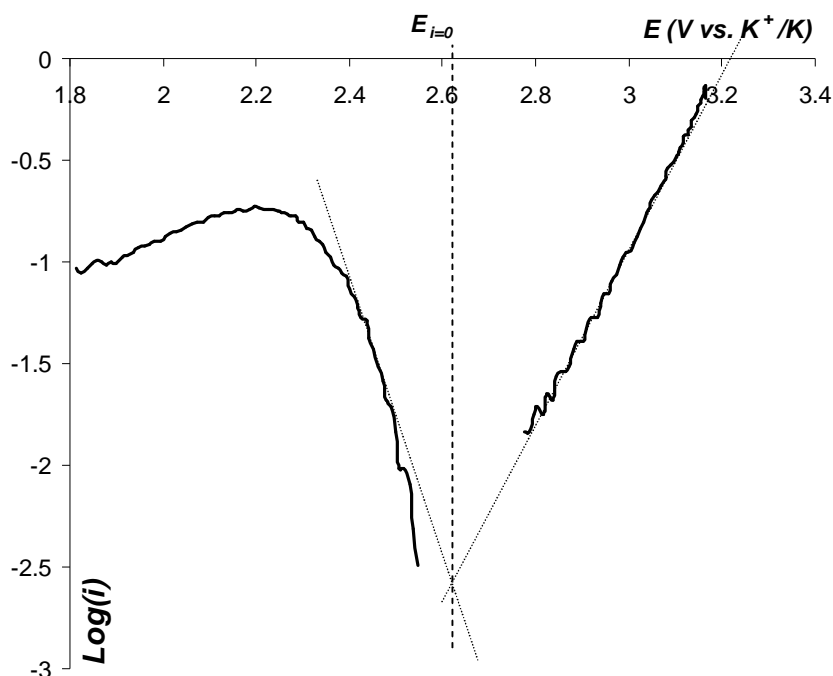


Figure (IV.2) : Tracé des droites de Tafel du voltampérogramme Re de l'oxydation du rhénium métal dans (LiF-NaF-KF) fondu à $T=873$ K et $v=1$ V/s.

Selon la littérature, la valeur du coefficient de diffusion des espèces de rhénium dans l'eutectique LiF-NaF-KF fondu concerne uniquement Re(VI) ($D_{\text{Re(VI)}} = 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [12]. D'abord nous avons tenu compte de cette valeur de coefficient de diffusion d'une espèce de rhénium de degré d'oxydation (VI). L'application de l'équation (IV.3) en utilisant l'ensemble des valeurs pour $E_{i=0}$, $m_{i=0}$, αn , βn , $D_{\text{Re(n)}}$ et n , conduit à $E^0 = 2,914 \text{ V}$.

Sur le tableau (IV.2), nous avons présenté les différentes valeurs de potentiel standard en fonction du nombre d'électrons échangées calculées à partir de l'équation (IV.3). Une valeur moyenne du potentiel standard est estimée à $E^0 = 2,898 \text{ V}$ avec une erreur $\Delta E^0 = 0,027 \text{ V}$. Si on tient compte de l'incertitude des valeurs de n , αn et D on a estimé une erreur $\Delta E^0 = 0,04 \text{ V}$ sur le potentiel standard du couple Re(n)/Re .

Tableau (IV.2) : Valeurs du potentiel standard en fonction du nombre d'électrons échangés :

n	1	2	3	4	5	6	7
E^0 (V)	2,863	2,883	2,895	2,903	2,909	2,914	2,919

IV.2.2. Estimation du nombre d'électrons n et de la constante standard de vitesse k^0 du couple rhénium.

Afin d'estimer le nombre d'électrons n et la constante standard de vitesse k^0 du couple rhénium nous avons calculé les voltampérogrammes théoriques en utilisant, la valeur du coefficient de diffusion $D_{\text{Re(VI)}} = 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et les paramètres déduits des calculs précédents ; en l'occurrence : αn , βn et E^0 . Les voltampérogrammes calculés ont été comparés à celui obtenu expérimentalement.

(a) Calcul pour un nombre d'électrons $n=6$

Le voltampérogramme calculé $C1$ avec un nombre d'électrons $n=6$ ainsi que le voltampérogramme expérimental Re sont présentés dans la figure (IV.3). Il est clair qu'il y a une certaine divergence entre les deux courbes en particulier dans la partie cathodique. Afin de trouver la courbe théorique la plus proche de la courbe expérimentale, nous avons utilisé d'autres différentes valeurs de E^0 et βn dans leurs intervalles d'erreurs de calcul à savoir $\Delta E^0 = 0,04$ et $\Delta \beta n = 0,1$. La meilleure courbe obtenue $C2$ est présentée également sur la même figure. La comparaison entre $C2$ et Re montre que les deux courbes se superposent dans un large domaine de potentiel. Les valeurs utilisées pour le calcul de $C1$ et $C2$ sont présentées dans le tableau (IV.3).

Tableau (IV.3) : Paramètres des courbes théoriques calculées dans le cas d'échange de six électrons :

Courbe	n	αn	βn	E^0 (V)	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
C1	6	0,74	1,93	2,914	$0,8 \cdot 10^{-5}$
C2	6	0,74	1,80	2,87	$0,8 \cdot 10^{-5}$

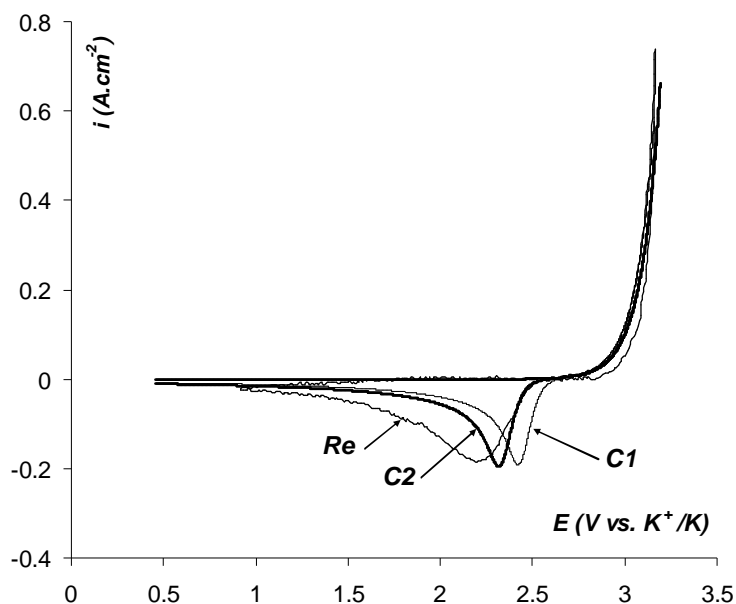


Figure (IV.3) : Courbes théoriques *C1* et *C2* calculées avec les paramètres du tableau (IV.3) comparées à la courbe expérimentale *Re* dans le cas d'échange de six électrons.

(b) Calcul pour un nombre d'électrons $n = 1$

Le même protocole de calcul des voltampérogrammes théoriques avec un nombre d'électrons $n=6$ a été utilisé pour le calcul des voltampérogrammes théoriques avec un nombre d'électrons $n=1$. Les paramètres de calcul sont présentés sur le tableau (IV.4) alors que les voltampérogrammes sont présentés dans la figure (IV.4). Nous avons constaté les mêmes remarques pour les voltampérogrammes calculés pour $n=6$. De plus, nous avons trouvés que les courbes théoriques pour $n=6$ et $n=1$ qui s'approchent le mieux avec la courbe expérimentale sont superposables. Pour cela nous avons fait le même calcul pour les autres valeurs de n ; à savoir $n= 2, 3, 4, 5$ et 7 . Les calculs obtenus montrent la superposition des courbes théoriques calculées. Ceci indique qu'il est pratiquement impossible de trancher sur la bonne valeur du nombre d'électron échangé n . En revanche, les sept voltampérogrammes théoriques les plus proches de la courbe expérimentale possèdent une constante de vitesse standard qui se situe dans l'intervalle suivant : $2,28.10^{-7} < k^0 < 6,45.10^{-8}$.

Ces valeurs de k^0 indiquent que le système rhénium suit un comportement cinétique irréversible [18].

Tableau (IV.4) : Paramètres des courbes théoriques calculées dans le cas d'échange d'un électron :

Courbe	n	αn	βn	E^0 (V)	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
C1	1	0,74	1,93	2,863	$0,8.10^{-5}$
C2	1	0,74	1,80	2,819	$0,8.10^{-5}$

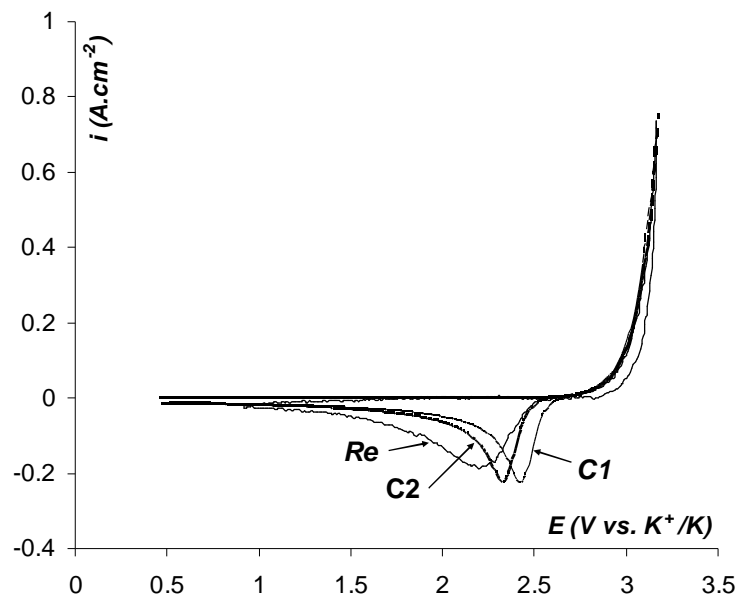


Figure (IV.4) : Courbes théoriques *C1* et *C2* calculées avec les paramètres du tableau (IV.4) comparées à la courbe expérimentale *Re* dans le cas d'échange d'un électron.

Bibliographie

- [1] P. Crowson, Statistical and analyses of the world's Mineral Industry. Minerals Handbook, Ed. Mining Journal Books Ltd, 333-339, (2001).
- [2] M.J. Magyar, Rhenium. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, p136-137, January (2003).
- [3] A.N. Baraboshkin, N.A. Saltykova, O.N. Vinogradov-Zhabrov, A.M. Molchanov, patent USSR No. 281993, published 7/7/1965, bull. No. 14.
- [4] O.N. Vinogradov-Zhabrov, A.N. Baraboshkin, A.M. Molchanov, L.A. Pekaln, V.S. Gryukan, patent USSR No. 670639, published 30/6/1979, bull. No. 4.
- [5] A.N. Baraboshkin, V.P. Bychin, O.N. Vinogradov-Zhabrov, *Elektrokhimiya*, 14(1) (1978) 155.
- [6] R.A. Bailey, A.A. Nobile, *Electrochimica Acta* 17 (1972) 1139.
- [7] Z.M. Sominskaya, A.A. Nikitina, E.K. Artamonova, *Elektrokhimiya*, 7(9) (1971)1250.
- [8] O.N. Vinogradov-Zhabrov, L.M. Minchenko, Proceeding Research Conference on Molten Salts, June 27-July 3, Porquerolles, France, (1998), B.44.
- [9] O.N. Vinogradov-Zhabrov, L.M. Minchenko, N.O. Esina, A.A. Pankratov, *Journal of Mining and Metallurgy*, 39 (1-2)B (2003) 149.
- [10] A.M. Affoune, Thèse de doctorat, (1993), INPG Grenoble, France.
- [11] A.M. Affoune, J. Bouteillon, J.C. Poignet, *Journal of Applied Chemistry*, 25 (1995) 886.
- [12] A.M. Affoune, J. Bouteillon, J.C. Poignet, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 521.
- [13] M. Penato, J. Bouteillon, A.M. Affoune, *Brevet : Procédé de Dépôt de Rhénium*, No. 90 05656, 4 Mai 1990, France.
- [14] A.M. Affoune, A. Saïla, J. Bouteillon, J.C. Poignet, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2007) 155.
- [15] M. Goto, K.B. Oldham, *Analytical Chemistry* 45 (1973) 2043.
- [16] J.C. Imbeaux, J.M. Savèant, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 44 (1973)169.
- [17] P.J. Mahon, K.B. Oldham, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 464 (1999) 1.
- [18] A.J. Bard, L.R. Faulkner, «*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*», 2nd. Ed., John Wiley & Sons, Inc., (2001) New York.

Chapitre V :

Etude du comportement électrochimique du dysprosium

Chapitre V

Etude du comportement électrochimique du dysprosium

Jusqu'à présent, les industries nucléaires utilisent principalement les méthodes hydrométallurgiques telles que le procédé, désigné par l'acronyme PUREX (*Plutonium and Uranium Refining by EXtraction*) [1] comme moyen de traitement des combustibles et des rejets nucléaires. Un procédé alternatif aux perspectives prometteuses en matière d'efficacité et de rentabilité, en cours de développement, met en œuvre les méthodes pyrochimiques de séparation dans des solvants non aqueux. Parmi ces méthodes, le procédé de séparation par électrodéposition dans des solvants de sels fondus (principalement les fluorures et les chlorures) est apparu le plus adapté à ce type d'opération. En comparaison avec les solutions aqueuses, le choix des sels fondus est basé sur leurs caractéristiques adaptées à des applications électrochimiques : une grande fenêtre d'électroinactivité permettant d'obtenir des taux d'électrodéposition élevés, des propriétés de solvation des cations à la base de l'obtention de dépôts de haute qualité [2,3]. Par ailleurs, un autre avantage à la fois économique et écologique des procédés pyrochimiques, qualifiés de *procédés secs*, par rapport aux procédés hydrométallurgiques, est d'éviter la génération de gros volumes d'effluents liquides, difficiles à retraiter.

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'étude expérimentale du comportement d'un lanthanide : le dysprosium. Cette recherche s'effectue dans le cadre d'une série d'études réalisée au Laboratoire de Génie Chimique (*L.G.C.*) de l'Université Paul SABATIER de Toulouse, dans le but de retraiter des déchets nucléaires par séparation électrochimique. Le dysprosium est un élément des lanthanides, également désignés par *terres rares*, produits lors de la fission nucléaire. Les lanthanides, neutrophages, captent les neutrons, ce qui diminue le rendement de la réaction de fission. Notre étude a pour objectif d'extraire le dysprosium sous forme d'un dépôt métallique sur substrat inerte tels que Mo ou W, ou sous forme alliée avec un substrat réactif tels que Ni ou Cu. Des bons résultats d'extraction ont été déjà obtenus dans le *L.G.C.* pour d'autres terres rares à savoir : le néodyme, le samarium et le gadolinium, dans les mêmes conditions de travail [4]. Ces travaux ont été réalisés en milieu de fluorures, bien connus au laboratoire de Génie Chimique pour leur aptitude à conduire à des dépôts cohérents de métaux électropositifs tels que les métaux réfractaires et de leurs alliages [2] ou les lanthanides [4].

Dans le but de déterminer le mécanisme de réduction de l'espèce Dy(III) introduit dans le milieu réactionnel sous forme de DyF₃, nous avons effectué les analyses électrochimiques dans le mélange eutectique (LiF-CaF₂) (79,2-20,8 % molaire) dans une gamme de température de 840 à 930 °C.

V.1. Travaux antérieurs sur le dysprosium

Une bibliographie variée concernant le comportement électrochimique de l'élément dysprosium dans les sels fondus ou dans les milieux aqueux est disponible. Cependant aucune publication sur les fluorures ou sur les composés fluorés de Dy n'a été trouvée. L'étude du mécanisme de réduction de l'espèce Dy(III) la plus détaillée est celle de Y. Castrillejo et al. [5], où les auteurs ont trouvé un mécanisme de réduction en deux étapes de l'ion Dy(III) dans le bain (LiCl-KCl-DyCl₃) à 450 °C sur une électrode inerte de tungstène, W, comme suit :



Les potentiels de réduction des deux réactions sont : $E_{\text{Dy(III)/Dy(II)}} = -3,1 \text{ V vs. Cl}_2/\text{Cl}$ et $E_{\text{Dy(II)/Dy(0)}} = -3,25 \text{ V vs. Cl}_2/\text{Cl}$. De plus, ils ont calculé les coefficients de diffusion de Dy(III) à partir des mesures chronopotentiométriques, dont les variations de $\text{Ln}D_{\text{Dy}}$ obéit à une loi de type Arrhenius.

Pour une concentration $4,2364 \cdot 10^{-4}$ mol/cm², ils ont trouvé l'équation : $\ln D_{Dy} = -2,63 - (1702/T)$, où l'énergie d'activation vaut -32,54 kJ/mol.

Konishi et al. [6] ont effectué des travaux dans les mêmes milieux à environ 500 °C qui ont conduit à déterminer le potentiel de dépôt sur électrode inerte de Mo, qui vaut 0.47 V vs. Li⁺/Li, selon une seule étape de réduction. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Chang et al. [7]. De plus, ils ont déterminé les potentiels et les mécanismes de formation des alliages de surface de Dy-Fe, pour une électrolyse potentiostatique sur électrode de Fe ; ils ont remarqué la formation des espèces DyFe₂ et Dy₆Fe₂₃ à E=0,55 V et à E=0,68 V vs. Li⁺/Li respectivement. D'autres travaux [8,9] de Konishi mentionnent la formation de différents composés du système Dy-Ni, un film de l'espèce DyNi₂, dans la gamme de potentiel 0,55-0,70 V vs. Li⁺/Li. Ainsi, dans une gamme de température de 400-550 °C, ils ont calculé les paramètres thermodynamiques : ΔG, ΔS, ΔH et les activités de différents alliages de Dy-Ni ; par mesure des fem.

Les travaux de Zeng et al. [10] ont été réalisés dans un mélange de carbonates (Li₂CO₃-K₂CO₃) à 377 C° et sur une électrode réactive de Ni, sur laquelle des alliages de surface Dy/Ni sont obtenus par réduction électrochimique. Pour différents ajouts de DyCl₃, ils ont observé l'augmentation proportionnelle de la teneur de l'espèce alliée, Dy₂Ni₁₇. L'existence de cette espèce en contact avec le Ni peut jouer d'inhibiteur de corrosion de l'électrode de Ni. La vitesse de corrosion diminue avec une augmentation de la teneur en alliage Dy/Ni.

Une étude spectroscopique de quelques lanthanides trivalents en milieux de chlorures fondus effectuée par Fujii et al. [11] ; a permis de vérifier les caractéristiques d'absorption de Dy et autres lanthanides. Il ont trouvé que la plus grande symétrie du complexe LnCl₆³⁻ (Ln=Dy, Sm, Ho, Er) est maintenue dans l'eutectique (NaCl-2CsCl) et ce déformé plus avec les eutectiques (LiCl-KCl) et (3LiCl-2CsCl). La symétrie est également déformée avec l'augmentation de la température, ce qui est expliqué par le changement de la structure du bain.

Concernant le retraitement de déchets nucléaires, signalons une recherche par Volkovich et al. relative à la séparation des produits de fission nucléaire à savoir : Cs, Mg, Sr, Ba, lanthanides (La à Dy), Zr, Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Ru, Ni, Cd, Bi et Te, par précipitation phosphatée dans les chlorures fondus dans une gamme de température de 550 C° à 750 °C [12]. Ces auteurs ont étudié l'effet du solvant sur le coefficient de distribution de Dy(III) et les autres produits. L'addition des composés phosphatés Li₃PO₄ et Na₃PO₄ a le potentiel de précipiter sélectivement selon le bain les produits ci-dessus. Les lanthanides (Ln à Dy) peuvent former des phosphates double ou simple dans le bain LiCl-KCl en présence de Li₃PO₄, ces phosphates de Ln peuvent être solidifiés et séparés du bain.

Un travail concernant la séparation isotopique, présenté dans la référence [13] de D.J. Cherniak et al. montre que la variation du coefficient de diffusion de l'ion Dy obéit à une loi de type Arrhenius.

V.2. Conditions du travail expérimental

V.2.1. Sélection du matériau d'électrode

Le travail à température supérieure à celle de la fusion du mélange eutectique (LiF-CaF₂) 767 C°, exige un substrat cathodique très résistant à la température du milieu. Les métaux réfractaires (molybdène, tantale, tungstène), le fer, le nickel, le cuivre, le platine et l'argent ont été utilisés au laboratoire [2,14]. S'appuyant sur les diagrammes de phase de ces métaux avec le dysprosium [15] : (i) le Ni et le Cu sont choisis comme matériaux d'électrode réactive car ces derniers forment facilement des alliages avec le Dy, (ii) Le Mo a été choisi aussi comme matériau d'électrode inerte (Annexe V) de préférence à W et Ta, inertes aussi vis-à-vis le Dy, mais, qui présentent les inconvénients suivants : le W est un métal très dur, difficile à usiner, plus coûteux que Mo, alors que la polarisation de l'électrode de Ta donne naissance à un fort courant capacitif résiduel.

V.2.2. Sélection du solvant

Le choix des solvants fluorés est basé à la fois sur leurs points de fusion élevés, et la facilité de solvatation des produits de fission nucléaire (formation d'ions complexes). En outre, les températures élevées de ces milieux diminuent leur viscosité, ce qui accroît la mobilité des ions solvatés.

Les milieux fluorures sont connus pour être réactifs aux ions oxydes dont la teneur a une influence majeure sur la spécification de ces milieux : formation d'oxyfluorures solubles ou insolubles, précipitation d'oxydes des cations mis en solution [16,17]. Ces ions jouent un rôle identique aux ions H^+ en milieux aqueux et leur teneur est exprimée par le cologarithme de leur concentration pO^{2-} .

L'exploitation des données thermodynamiques du Logiciel *HSC. Chemistry* [18], nous a permis de réaliser le diagramme théorique potentiel-oxoacidité $E-pO^{2-}$ (figure (V.1)) des espèces chimiques contenant Dy, O et F, contenant dans le bain prévu (LiF-CaF₂-DyF₃), ainsi que leurs domaines de stabilité désignés par l'oxoacidité du milieu définie par $pO^{2-} = -\log[O^{2-}]$, où $[O^{2-}]$ est la concentration en ions oxydes libres [19].

Le diagramme de la figure (V.1) a été tracé en utilisant la base de données thermodynamiques du logiciel *HSC. Chemistry* pour une température de 840 °C et une activité de 0,1 mol/kg pour toutes les espèces solubles. Si la teneur d' O^{2-} est basse ($pO^{2-} > 2,8$), seulement les espèces Dy(III) et Dy(0) sont observées. Cependant, l'espèce Dy(II) n'est pas considérée stable thermodynamiquement puisqu'on observe uniquement Dy(III) et Dy(0), ce résultat est en accord avec ceux trouvés par Bratsh et al. [20]. Selon ce diagramme, DyF₃ devrait être réduit électrochimiquement en Dy métal selon la seule réaction possible suivante :



Cette réaction se produit à un potentiel moins cathodique que celui du solvant ($Li^+ + 1e \leftrightarrow Li$). Ainsi, la production de Dy métal est considérée réalisable sur une électrode inerte dans le milieu (LiF-CaF₂). En outre, le diagramme $E-pO^{2-}$ montre qu'à des grandes activités d' O^{2-} ($pO^{2-} < 2,8$), l'espèce DyF₃ se précipite sous forme de Dy₂O₃. Alors, pour éviter la formation de l'oxyde de dysprosium, il est nécessaire de maintenir la teneur en oxygène à des basses valeurs par le travail dans un milieu inerte.

On remarque aussi que les données disponibles ne permettent pas d'envisager sur ce diagramme la stabilité d'oxyfluorures de dysprosium.

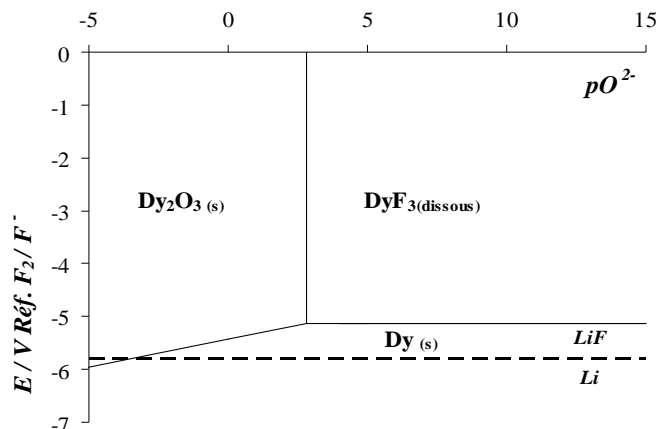


Figure (V.1) : Diagramme $E-pO^{2-}$ théorique de différentes espèces de dysprosium à 840 °C en milieu LiF-CaF₂ pour une concentration en DyF₃ de 0,1 mol/kg.

Cette allure trouvée pour le solvant (LiF-CaF₂) a été vérifiée pour d'autres milieux tels que : LiF-NaF-KF, LiF-KF, NaF-KF, LiF-AlF₃ et LiF avec le soluté DyF₃, ce qui montre que les espèces prépondérantes dans les solvants fluorés sont Dy, DyF₃ et Dy₂O₃. La limite cathodique la plus élevée pour ces solvants est le potentiel du couple Li⁺/Li. Le potentiel du couple Li⁺/Li étant plus cathodique que celui de tous les autres cations alcalins et alcalino-terreux (K⁺/K, Na⁺/Na, Ca²⁺/Ca...), on ne peut observer le pic de réduction de Dy(III) que dans LiF et l'eutectique LiF-CaF₂. Nous avons choisi l'eutectique (LiF-CaF₂) comme milieu de travail car d'une part : la présence de CaF₂ permet d'abaisser le point de fusion du solvant par rapport à LiF pur et de l'autre part : il permet de maintenir la plus large fenêtre électrochimique à cause de la diminution de l'activité de Li⁺ dans le cas du mélange binaire, donc d'observer le signal de réduction de l'espèce Dy(III) séparé de celui du solvant.

Cette méthode de choix du solvant a été développée auparavant par C. Hamel [21] par la comparaison des potentiels de réduction des cations des solvants fluorés. Nous avons utilisé les mêmes démarches suivantes :

- Calcul des potentiels standards à partir des enthalpies libres des composés purs utilisant la base de données du logiciel *HSC Chemistry*, selon :

$$\Delta E^0 = -\Delta G^0 / nF \quad (\text{V.4})$$

- Puis le calcul des potentiels référencés au couple (F₂/F) par la loi de Nernst :

$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O_i]}{[R_i]} \quad (\text{V.5})$$

La partie cathodique de la fenêtre électrochimique est limitée par la réduction de l'élément le plus électropositif du solvant, Li⁺, dont le potentiel est calculé en prenant en compte une activité égale à la fraction molaire du mélange des sels LiF et CaF₂ (0,79-0,21). La limite anodique de la fenêtre électrochimique est la courbe d'oxydation de l'électrode de travail, Mo. Le voltampérogramme cyclique sur électrode de Mo présenté à la figure (V.2), tracé avant l'ajout de DyF₃ au solvant, montre les limites du domaine d'électroinactivité (la fenêtre électrochimique) qui vaut 2,4 V.

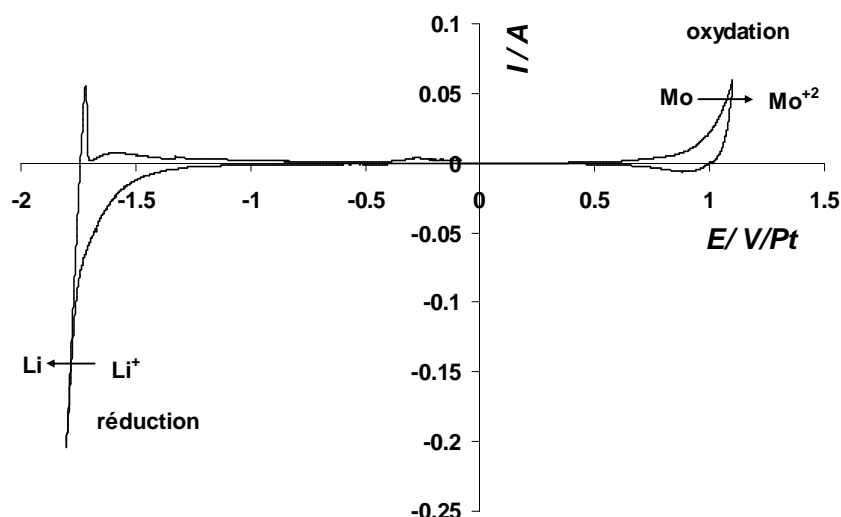


Figure (V.2) : Voltampérogramme cyclique montrant les limites, anodique d'oxydation de Mo et cathodique de réduction de Li⁺, tracé sur Mo, S=0,314 cm² dans le mélange eutectique (LiF-CaF₂) à 840 °C, v=0,1 V/s, CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

V.3. Comportement électrochimique de DyF₃ sur électrodes inerte de molybdène

L'étude du comportement électrochimique du dysprosium par les différentes méthodes électrochimiques a été réalisée en respectant l'organigramme de travail présenté dans la figure (V.3). Nous examinons tout d'abord le milieu par tracé d'un voltampérogramme avant l'addition du soluté. Les prélèvements de DyF₃ s'effectuent sous atmosphère inerte d'argon pour éviter la contamination du milieu et des solutés par l'oxygène et la vapeur d'eau.

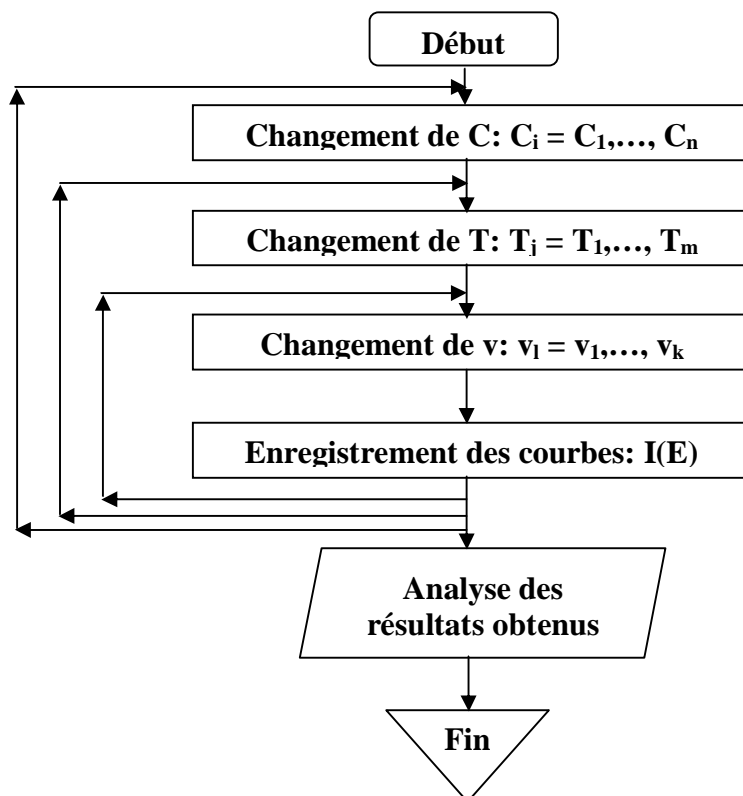


Figure (V.3) : Organigramme général de travail et d'analyse.

V.3.1. Etude par voltampérométrie cyclique

Nous avons commencé la réalisation du travail expérimental par la préparation du bain qui dure quelques jours : Tout d'abord, préparer et introduire le solvant (LiF-CaF₂) dans la cellule, puis simultanément chauffer la cellule sous vide (*Chapitre III, figure (3.4)*). Cette opération permet d'éliminer toute trace d'eau dans la cellule. A la fin du chauffage, la température est celle du travail, 840 °C. Les expériences ont été réalisées sous atmosphère inerte d'argon (*Chapitre III, figure (3.5)*).

La voltampérométrie cyclique a été réalisée sur une électrode inerte de molybdène, pour différentes concentrations de DyF₃, dans un domaine de température compris entre 840 et 930 °C. La figure (V.4) présente un voltampérogramme cyclique typique tracé sur une électrode de Mo dans le système LiF-CaF₂-DyF₃ (0,076 mol/kg) à 870 °C.

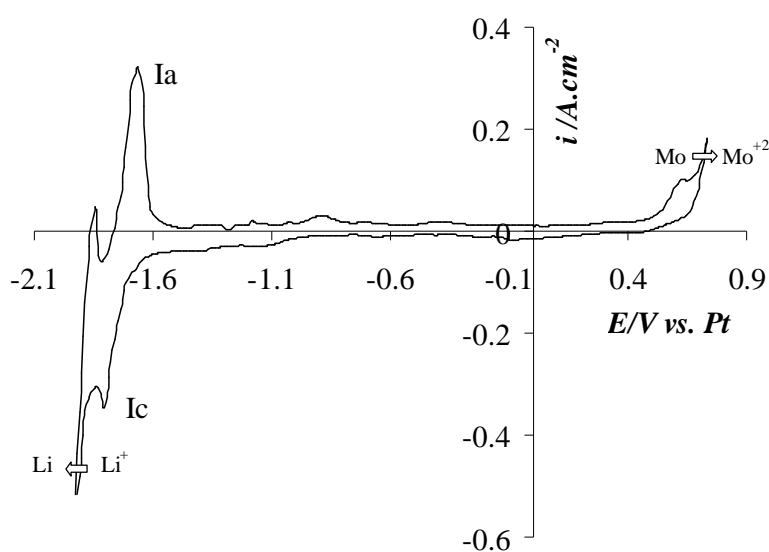


Figure (V.4) : Voltampérogramme cyclique de DyF_3 (0.076 mol/kg) tracé sur Mo ($S=0.4 \text{ cm}^2$) dans l'eutectique (LiF-CaF₂) à 870 °C, $v=0.1 \text{ V/s}$, CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

Ce voltampérogramme montre un pic cathodique I_c à (-1,76 V/Pt) avant le signal de la limite du solvant, Li^+ (-1,9 V/Pt). Dans la partie anodique qui suit l'inversion du sens de balayage de potentiel, le pic associé I_a de la réoxydation présente une forme de "Stripping", caractéristique d'un phénomène de dissolution d'une phase solide ; cela permet de supposer que le produit cathodique formé en I_c est un dépôt métallique. Par ailleurs, la figure (V.5) démontre la relation linéaire entre la densité de courant de pic cathodique I_c et la concentration de DyF_3 ($i_p=f([DyF_3])$). On peut donc conclure que le pic cathodique caractérise la réduction de l'espèce électroactive Dy(III) à Dy métal en une seule étape. Il est possible d'affirmer que le cation dysprosium se réduit en une seule étape de réduction en échangeant trois électrons. Ce résultat confirme l'étude théorique des espèces thermodynamiquement stables (figure (V.1)). On note avant le pic de réduction I_c , l'apparition d'une vague de courant cathodique; cette vague étant reproductible et indépendante de la teneur de DyF_3 , est attribuée plus probablement à des phénomènes d'adsorption qu'à la formation des composés de dysprosium avec les impuretés du solvant [22].

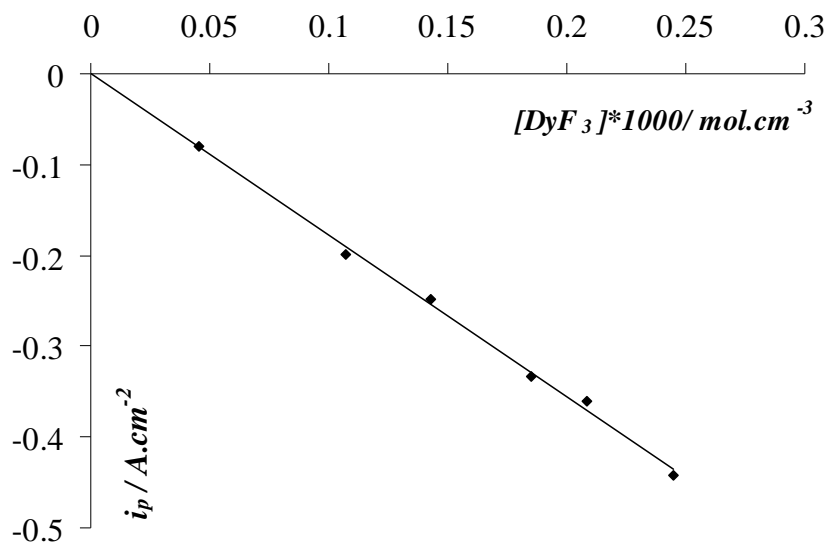


Figure (V.5) : Evolution linéaire de la densité de courant avec la concentration de DyF₃ dans le solvant (LiF-CaF₂) réalisée à partir des voltampérogrammes cycliques tracés sur électrode de Mo à T=840 °C, v=0,1V/s, CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

De plus, l'influence de la vitesse de balayage sur la densité de courant de pic cathodique i_p , a été étudiée. La figure (V.6) montre l'évolution linéaire de la densité de courant cathodique i_p avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($i_p=f(v^{1/2})$). La linéarité de la fonction $i_p=f(v^{1/2})$ prouve que le processus de réduction électrochimique est contrôlé uniquement par la diffusion des ions Dy(III) dans la solution. En outre, notre système semble être un système *quasi-réversible soluble-insoluble*, ce qui implique que le courant est corrélé avec la vitesse de balayage par l'équation de Berzins-Delahay [23]:

$$i_p = -0.61nFC^0 \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{V.6})$$

avec i_p : la densité de courant de pic, A/cm².

n : le nombre d'électrons échangés.

F : la constante de Faraday, 96500 C/mol.

C^0 : la concentration de l'espèce Dy(III) en solution, mol/cm³.

R : la constante des gaz parfait, 8.314 J/mol.K.

T : la température du milieu, K.

D : le coefficient de diffusion de l'espèce Dy (III), cm²/s.

v : la vitesse de balayage, V/s.

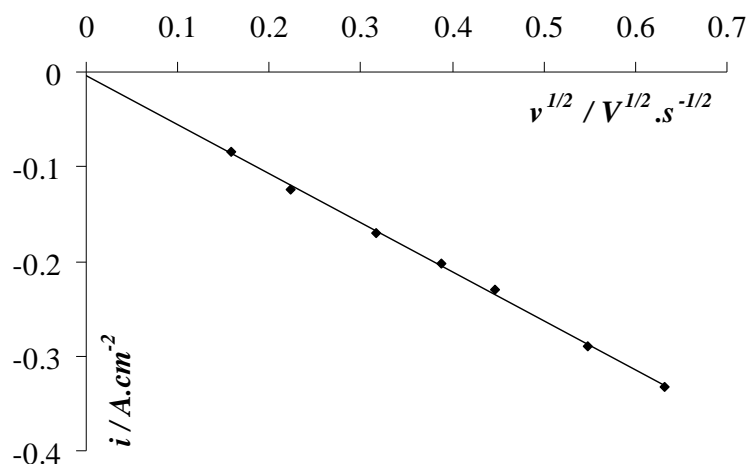


Figure (V.6) : Evolution linéaire de la densité de courant de réduction de DyF_3 avec la racine carrée de la vitesse de balayage, ($i_p=f(v^{1/2})$), tracés sur une électrode de Mo ($S=0,283 \text{ cm}^2$), dans le système (LiF-CaF₂-DyF₃ (0,047 mol/kg)), à T=840 °C, CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

A partir de cette figure, la pente de la ligne droite est donnée par la relation suivante :

$$\frac{i_p}{v^{1/2}} = \text{Cons tan te} \quad (A \cdot s^{1/2} \cdot V^{-1/2} \cdot cm^{-2}) \quad (V.7)$$

Considérons que le nombre d'électrons échangés lors de la réduction de Dy(III) est $n=3$, ce qui sera confirmé par la suite par voltampérométrie à vague carrée. La combinaison des équations (V.6) et (V.7) permet de calculer les coefficients de diffusion de l'espèce Dy(III). On peut également examiner l'influence de la température sur les valeurs des coefficients de diffusion $D_{Dy(III)}$ (la relation $\ln D_{Dy(III)}=(1/T)$), comme on peut aussi déduire l'énergie d'activation concernant les différentes concentrations.

V.3.2. Etude par chronopotentiométrie

Afin de confirmer le processus d'électrodéposition et son contrôle cinétique par la diffusion de Dy(III), plusieurs chronopotentiogrammes ont été réalisés à différentes densités de courant, sur une électrode de molybdène, dans le système (LiF-CaF₂-DyF₃). La figure (V.7) présente l'évolution des chronopotentiogrammes avec la densité de courant imposée. Ces courbes comportent un plateau unique, associé vraisemblablement à la réduction de Dy(III) en Dy métal à environ (-1,75 V/Pt), un potentiel très proche de celui du pic observé en voltampérométrie cyclique.

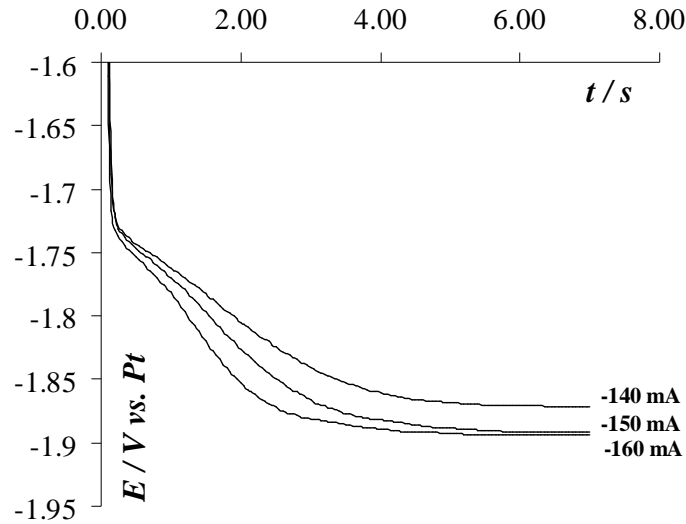


Figure (V.7) : Evolution de chronopotentiogrammes avec la densité de courant imposée du système LiF-CaF₂-DyF₃ (0,147 mol/kg) à T=870 °C, tracés sur une électrode de Mo (S=0,392 cm²), CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

Le temps de transition τ est obtenu par la mesure graphique de la durée du palier [24]. On peut observer la diminution de τ avec l'augmentation de la densité de courant imposée. Cette évolution est en accord avec la loi de Sand. La figure (V.8) présente l'invariabilité de la fonction $i\tau^{1/2}=f(i)$ qui vérifie la loi de Sand :

$$i\tau^{1/2} = -0.5nFCD^{1/2}\pi^{1/2} = \text{Constant} \quad (\text{V.8})$$

On note que cette équation a été vérifiée pour différentes température et concentrations. Les valeurs provenant de la figure (V.7) obtenues à T=870 °C pour une concentration en DyF₃ de 0,147 mol/kg (ou $2,94 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³) permettent de déterminer le produit $i\tau^{1/2}$:

$$i\tau^{1/2} = - (0,492 \pm 0,01) \text{ A.s}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (\text{V.9})$$

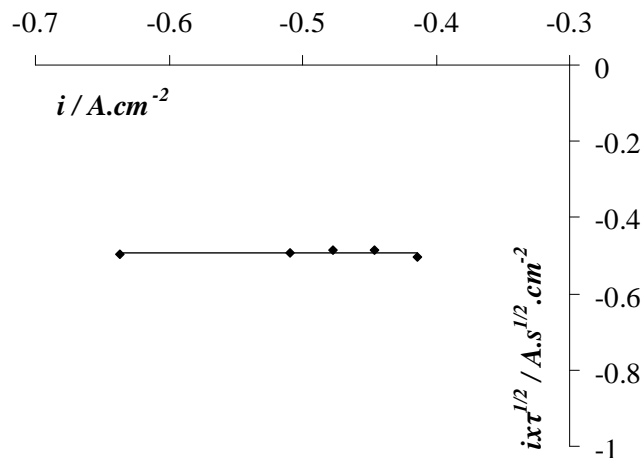


Figure (V.8) : Evolution linéaire de $i\tau^{1/2}$ avec la densité de courant imposée, tracée d'après une série de chronopotentiogrammes du système LiF-CaF₂-DyF₃ ($2,94 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³) à T=870 °C, ET : Mo (S=0,392 cm²), CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

L'analyse par chronopotentiométrie a confirmé les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique :

- Le processus d'électroréduction de Dy(III) est effectué en une seule étape donnant une phase de Dy métallique sur l'électrode Mo durant le cycle cathodique.
- Ce processus a été contrôlé par la diffusion des ions Dy(III) dans la solution.

V.3.3. Etude par voltampérométrie à vague carrée : détermination du nombre d'électrons échangés

Lors des études par voltampérométrie cyclique et chronopotentiométrie, on a supposé le nombre d'électrons échangés égale à 3, en s'appuyant sur les arguments suivants :

- L'étude théorique du diagramme E-pO²⁻ a démontré que les espèces fluorés et oxydées thermodynamiquement stables sont : Dy, DyF₃ et Dy₂O₃, donc les états d'oxydation prépondérants sont : Dy(III) et Dy(0).
- Les voltampérogrammes cycliques ont montré un seul pic de réduction avant celui du solvant et un autre associé au premier dans la partie anodique, dont la forme est caractéristique de la dissolution d'une phase métallique.
- Les chronopotentiogrammes ont montré un plateau unique à potentiel semblable à celui observé avant par voltampérométrie cyclique, ce qui indique la détection de la même réaction de réduction.

En utilisant la technique de la voltampérométrie à vague carrée (& III.2.1.2.), nous avons pu déterminer le nombre d'électrons échangés dans le processus de réduction avec une bonne précision : en effet, la mesure du courant différentiel impliqué dans cette méthode, permet d'éliminer les courants résiduels et capacitifs, ce qui explique la grande sensibilité de cette technique [25]. Pour un processus réversible simple, la courbe courant-potential montre un pic d'une forme gaussienne et symétrique dont la largeur à mi-hauteur du pic, $W_{1/2}$, dépend du nombre d'électrons échangés et de la température comme suit [26,27] :

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \quad (\text{V.10})$$

La figure (V.9) présente un voltampérogramme à vague carrée de DyF₃ dans (LiF-CaF₂), réalisé sur une électrode de Mo avec une fréquence de potentiel (f=9 Hz) à 840 °C. Il montre un pic simple dont la forme symétrique dessinée après déconvolution du signal expérimental à (-1,86 V/Pt), valeur proche de celle remarquée par voltampérométrie cyclique.

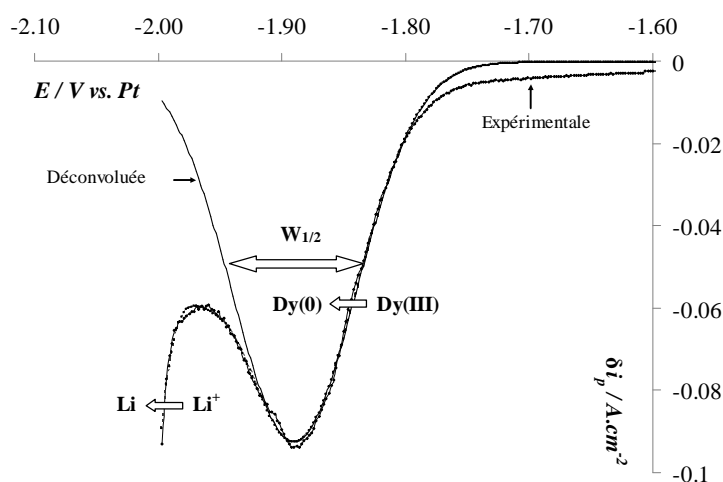


Figure (V.9) : Voltampérogramme à vague carrée de DyF₃ (0.071 mol/kg) à 840 °C et f = 9 Hz, ET : Mo (S = 0.314 cm²), CE : Graphite, Quasi référence : Pt.

Comme cela a été expliqué dans des travaux précédents de notre groupe de recherche [28,29], l'évolution linéaire de la densité de courant de pic avec la racine carrée de la fréquence imposée traduit la réversibilité du processus, ce qui valide l'application de l'équation précédente, (V.10). La figure (V.10) montre la linéarité de la fonction $\delta i_p = f(f^{1/2})$ dans la gamme de fréquence de 9 à 70 Hz.

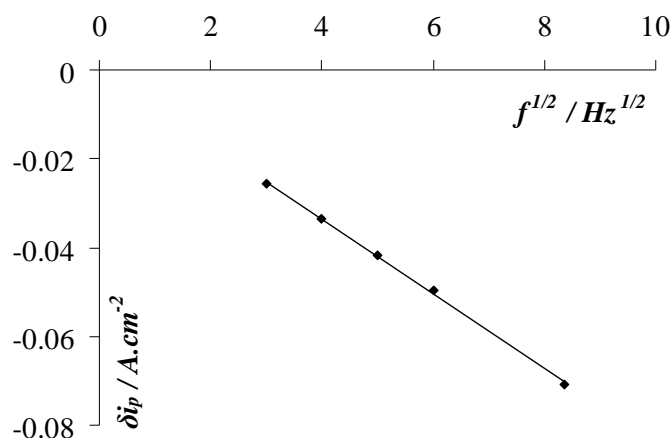


Figure (V.10) : La courbe $\delta i_p = f(f^{1/2})$ dans la gamme [9-70 Hz], à T=900 °C et pour une concentration de DyF₃ égale à 0.11 mol/kg. ET : Mo, CE : Carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

La déconvolution de la courbe expérimentale indique un seul pic correspond à la réduction des ions Dy(III). Par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic, $W_{1/2}$, il devient possible de déduire le nombre d'électrons échangés n de l'équation (V.10) qui vaut $(2,96 \pm 0,1)$. Cette valeur, moyenne sur 4 essais, nous a permis de confirmer les résultats trouvés avant par les autres méthodes. Donc le processus de réduction de Dy(III) à Dy(0) sur l'électrode inerte de Mo dans le solvant (LiF-CaF₂) a été obtenu selon le mécanisme d'une réaction d'une seule étape en échangeant trois électrons à la fois:



V.3.4. Détermination des coefficients de diffusion de Dy(III) : vérification de la loi d'Arrhenius

L'exploitation des données expérimentales s'étant révélée plus précise qu'avec la chronopotentiométrie et la voltampérométrie à vague carrée. Les coefficients de diffusion $D_{Dy(III)}$ ont été calculés en utilisant les données de la voltampérométrie cyclique. Pour une concentration connue de DyF₃ et à différentes températures avec $n=3$, on combine l'équation (V.6) avec les données expérimentales de l'équation (V.7). Un exemple de ce calcul est rapporté dans le tableau suivant :

Tableau (V.1) : Valeurs des coefficients de diffusion de Dy(III) à différentes températures pour une concentration de $9,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ de DyF₃ :

T (K)	1113	1143	1173	1203
$i_p/v^{1/2}$	-0.5161	-0.5913	-0.6617	-0.7435
$10^5 \cdot D \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	3.10 ± 0.03	4.18 ± 0.06	5.37 ± 0.04	6.95 ± 0.04

La variation de $\ln(D_{Dy(III)})$ avec l'inverse de la température absolue ($1/T$) selon les données du tableau précédent est présentée dans la figure (V.11) :

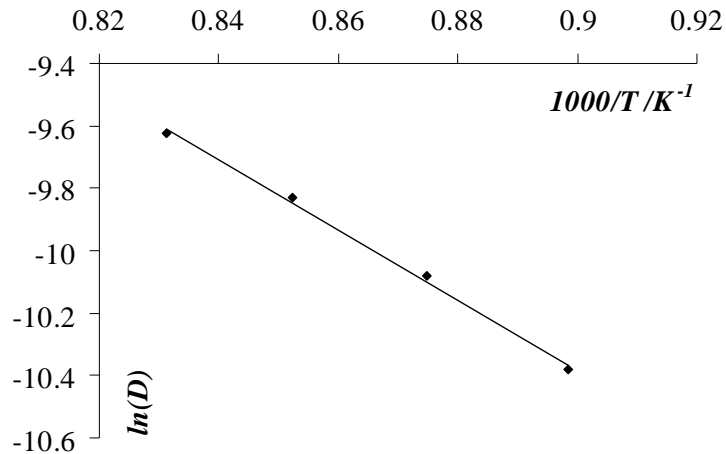


Figure (V.11) : Variation linéaire de $\ln(D)=1/T$ à différentes températures pour une concentration de $9,38.10^{-5}$ mol/cm³ de DyF₃.

La linéarité de la fonction $\ln(D)=1/T$ est observée ce qui indique que le coefficient de diffusion de Dy(III) obéit à une loi de type Arrhenius $\ln(D)=A+B/T$ ou de la forme :

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{V.12})$$

avec E_a est l'énergie d'activation en J/mol, T est la température absolue en K et D est le coefficient de diffusion en cm²/s. La variation de la figure (V.11) donne l'équation :

$$\ln D = 0.3476(\pm 0.0017) - \frac{11937(\pm 60)}{T} \quad (\text{V.13})$$

De cette équation l'énergie d'activation pour la concentration indiquée est :

$$E_a = -99,244 \pm 0,5 \text{ kJ/mol.}$$

V.3.5. Etude par semi-intégration (convolution)

Une analyse des bains par la technique de semi-intégration (convolution) a été faite. Les voltampérogrammes tracés sur électrode inerte de molybdène peuvent être transformés directement par semi-intégration ; en utilisant le logiciel GPES du traitement des données ou par les programmes de semi intégration mentionnés dans l'annexe IV. La figure (V.12) présente d'une part un voltampérogramme (I-E) du bain LiF-CaF₂-DyF₃ ($2,45.10^{-4}$ mol/ml) tracé sur électrode de molybdène à $T=840$ °C et $v=0,1$ V/s, et de l'autre part deux courbes semi-intégrales (m-E) correspondantes calculées directement par GPES et par le programme «Convo3» (Annexe IV).

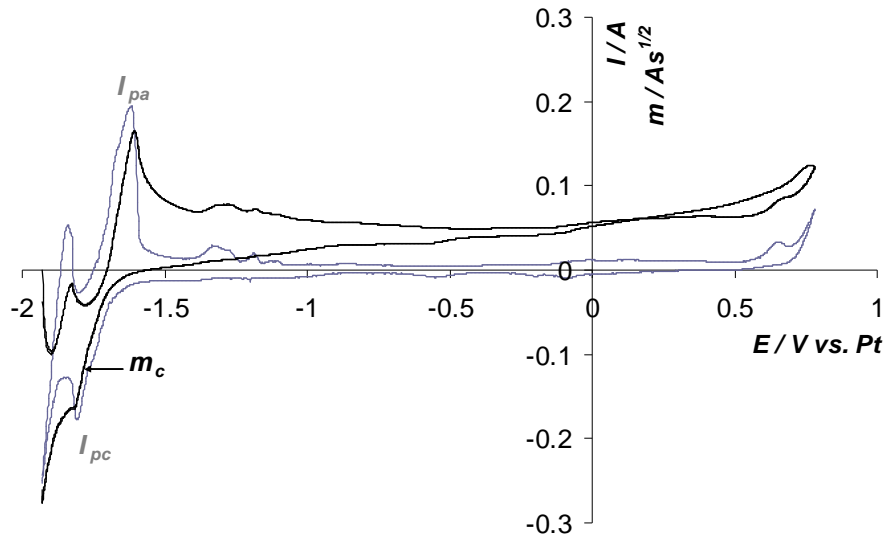


Figure (V.12) : Voltampérogramme cyclique (I - E) (gris) avec ses courbes semi-intégrales (m - E) (noires) du système $\text{LiF-CaF}_2\text{-DyF}_3$ ($2,45 \cdot 10^{-4}$ mol/ml) tracé sur électrode de Mo à $T=840$ °C et $v=0,1$ V/s, CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

On peut conclure les résultats suivants :

- La superposition des courbes semi-intégrales (courbes noires) valide les programmes de semi-intégration présentés dans l'annexe IV, car d'une part ; ces programmes calculent de la même façon le courant convolué, et de l'autre part ils donnent les mêmes résultats que le logiciel GPES.
- A cause de la trop grande proximité de la vague de réduction I_{pc} (-1,8 V) du dysprosium (III) avec celle du solvant Li^+ (-1,87 V) (courbe grise), les courants convolués de la partie réduction m_c (courbe noire) ; ne donnent plus des paliers caractéristiques du courant convolué limite m_l (& III.2.1.4.) [30], mais ils se trouvent chevaucher avec le signal du solvant. Ce qui implique que la méthode n'est pas applicable à ce type de système.

Cette technique a été appliquée pour étudier le comportement électrochimique de plusieurs espèces électroactives dans divers solvants. Les auteurs [30-32] l'ont utilisée pour calculer le coefficient de diffusion de certains ions métalliques selon l'équation (3.10) : $m_l = nFAD_o^{1/2}C_o^*$, après détermination de la valeur du palier m_l ; correspondre au courant de pic. En revanche, les travaux de [33-36] ont été concentrés sur la détermination des paramètres thermodynamiques et cinétiques (k^0 , E^0 , n , ...) de différents systèmes électrochimiques.

V.4. Comportement électrochimique de DyF_3 sur électrodes réactives de nickel et cuivre

Dans les paragraphes précédents, les résultats obtenus concernent l'étude de l'électrodéposition du Dy métal pur sur électrode inerte. Cependant, le dysprosium peut former des alliages avec des métaux plus nobles tels que le nickel et le cuivre. Comme rapportés dans l'annexe V, les diagrammes de phase de Dy avec le Ni et le Cu [15] montrent respectivement les différents composés intermétalliques existant pour ces métaux : (i) dix pour le système Dy-Ni (Dy_3Ni , Dy_3Ni_2 , DyNi , DyNi_2 , DyNi_3 , Dy_2Ni_7 , DyNi_4 , $\text{Dy}_4\text{Ni}_{17}$, DyNi_5 , et Dy_2Ni_7), (ii) six pour le système de Dy-Cu (DyCu , DyCu_2 , Dy_2Cu_7 , Dy_2Cu_9 , DyCu_5 et DyCu_7).

La possibilité de formation des alliages de l'espèce électroactive avec le substrat de la cathode a été largement étudiée par des techniques électrochimiques [14,37-39]. Dans cette partie, l'analyse de l'électrodéposition sur des substrats réactifs et la caractérisation des composés intermétalliques formés ont été effectuées par voltampérométrie et chronopotentiométrie à circuit ouvert.

V.4.1. Etude par voltampérométrie cyclique

La figure (V.13) compare le voltampérogramme cyclique du système $\text{LiF-CaF}_2\text{-DyF}_3$ (0,092 mol/kg) réalisé à $T=840\text{ }^\circ\text{C}$ et $v=0,1\text{ V/s}$ sur électrode de molybdène avec les deux voltampérogrammes réalisés sur substrats réactifs de nickel et de cuivre. Les voltampérogrammes sur Ni et Cu sont très différents de celui sur Mo. En outre, le pic à (-1,84 V/Pt) uniquement observé en voltampérométrie de Mo est similaire au pic I_c observé dans la figure (V.3), il correspond à la réduction électrochimique suivant une seule étape de Dy(III) à Dy métal pur. Les courbes sur électrodes de Ni et Cu montrent des valeurs importantes de courant dans un domaine de potentiel plus positif que le potentiel de déposition de Dy métal sur électrode de molybdène. Dans la partie de réduction, ces courants sont situés entre -1,35 et -1,86 V/Pt avant le pic de réduction de Dy(III) en Dy métal pour l'électrode de Ni, et entre -1,6 et -1,86 V/Pt pour l'électrode de Cu. A l'évidence, ces courbes peuvent être attribuées à la formation des alliages de Dy-Ni et Dy-Cu montrés sur les diagrammes de phase de ces couples métalliques.

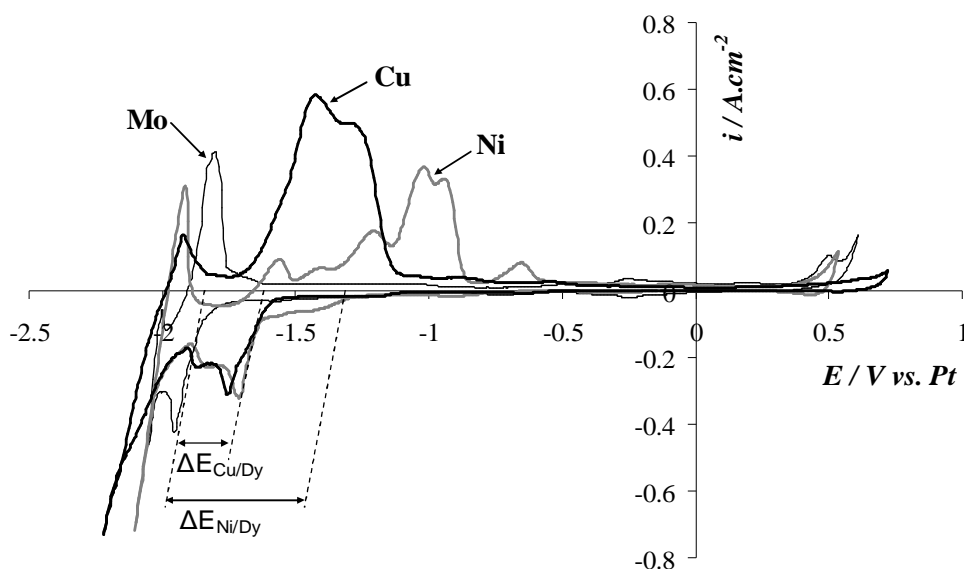


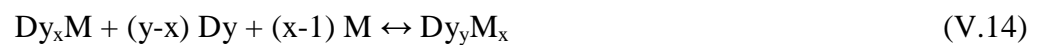
Figure (V.13) : Comparaison des voltampérogrammes cycliques du système $\text{LiF-CaF}_2\text{-DyF}_3$ (0,092 mol/kg) sur Mo, Ni et Cu à $T=840\text{ }^\circ\text{C}$, $v=0,1\text{ V/s}$, CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt

V.4.1. Etude par chronopotentiométrie à circuit ouvert (à courant nul)

Cette technique appelée aussi chronopotentiométrie à courant nul, est la technique appropriée pour étudier la formation des composés intermétalliques des systèmes Dy-Ni et Dy-Cu et de calculer leurs énergies libres de Gibbs [14,40,41]. Les mesures ont été effectuées comme suit : d'abord, déposer de Dy métal par l'application d'une courte électrolyse potentiostatique sur la cathode réactive de Ni ou Cu, puis maintenir l'électrode dans le bain à la même température. Durant cette étape à courant nul, seule la diffusion intermétallique qui intervient. L'évolution du potentiel à courant nul est enregistrée en fonction du temps. Le potentiel de l'électrode est décalé vers des valeurs plus positives suivant des plateaux successifs. Le plateau du potentiel est observé quand la

composition de la surface de l'électrode est partagée entre deux composés intermétalliques. Quand il y a un équilibre de deux phases à la surface de l'électrode, les activités du dysprosium dans les deux phases sont égales et restent constantes pendant que la concentration de Dy à la surface diminue.

La figure (V.14) montre des chronopotentiogrammes à circuit ouvert mesurés après polarisation cathodique sur : (a) électrode de Ni à 900 °C et (b) électrode de Cu à 870 °C. Le premier plateau présente le potentiel d'abandon de Dy déposé à (-1,99 V/Pt) pour l'électrode de nickel et à (-1,75 V/Pt) pour l'électrode de Cu. Pendant ce processus ; onze plateaux ont été observés pour l'électrode de Ni et sept pour l'électrode de Cu. Les plateaux successifs peuvent être corrélés aux différents composés de diagrammes de phase des systèmes Dy-Ni et Dy-Cu à partir du plus riche en dysprosium (le premier pallier observé) jusqu'au plus riche en métal d'électrode (dernier pallier) qui correspond au composé le plus stable. Chaque plateau de potentiel est référé au potentiel standard de Dy ; ce qui rend possible la détermination de la force électromotrice (*fem*) de la cellule suivante : $Dy_xM / Dy_yM / LiF-CaF_2-DyF_3 / Dy$, qui est associée à la réaction :



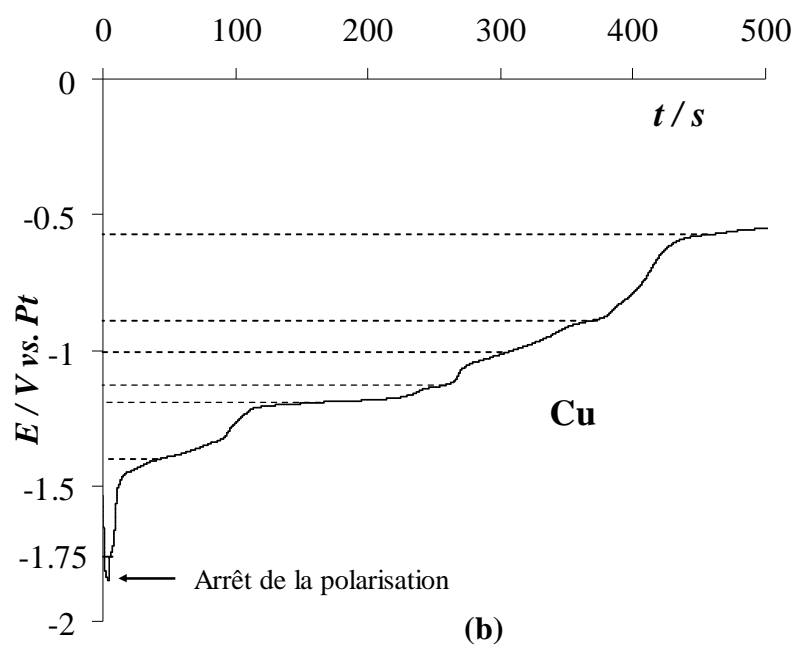
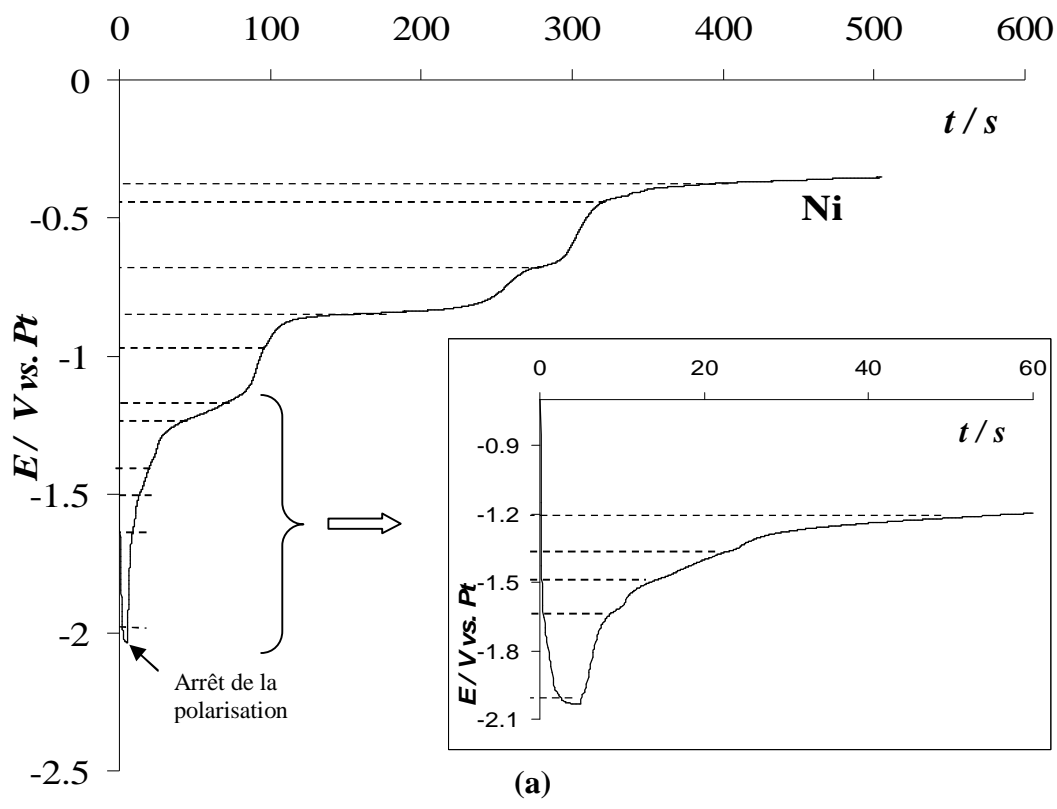


Figure (V.14) : Chronopotentiogrammes à circuit ouvert du système $\text{LiF-CaF}_2\text{-DyF}_3$ (0,092 mol/kg) sur : (a) électrode de Ni à $T= 900\text{ }^\circ\text{C}$, (b) électrode de Cu à $T= 870\text{ }^\circ\text{C}$, CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

Après le premier plateau, le second correspond à la formation du premier composé intermétallique dans le diagramme de phase contenant la grande quantité de Dy. Le composé Dy₃Ni pour le système Dy-Ni et le composé DyCu pour le système Dy-Cu.

Notons que cette technique de calcul des propriétés thermodynamiques des alliages de Dy avec Ni et Cu est similaire que celle proposée avant par notre laboratoire pour d'autres lanthanides [14,42] : Les réactions d'électrodes dans la cellule sont :

A l'anode :



A la cathode, dépôt de Dy comme suit :



Alors Dy réagit avec le matériau de la cathode M pour donner le composé qui suit le Dy pur dans le diagramme de phase, alors le plus riche en Dy :



Ainsi, la réaction globale est :



Selon l'équation de Nernst, la force électromotrice ξ est donné par :

$$\xi = \frac{RT}{3F} \ln a_{\text{Dy}_x\text{M}}^{eq} \quad (\text{V.19})$$

L'équation (V.19) permet de calculer l'activité de l'espèce Dy dans Dy_xM. D'autre part l'énergie libre de Gibbs du composé peut obtenir par l'équation :

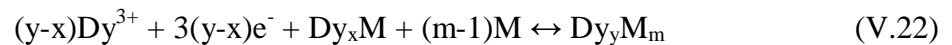
$$\Delta G = -nF\xi \quad (\text{V.20})$$

Le deuxième plateau correspond aux réactions suivantes :

A l'anode :



A la cathode :



La force électromotrice de cette réaction est donnée par :

$$\xi = \frac{RT}{3(y-x)F} \ln \frac{a_{\text{Dy}(\text{Dy}_y\text{M}_m)}^{eq}}{a_{\text{Dy}(\text{Dy}_x\text{M})}^{eq}} \quad (\text{V.23})$$

Ainsi, il est possible de calculer de proche en proche les énergies libres de Gibbs (ou enthalpies libres de formation) de différents alliages de Dy-Ni et Dy-Cu présentés dans les conditions expérimentales mentionnées à la figure (V.14), en considérant étape par étape les équilibres successifs dans chaque plateau lié à la réaction de formation de chaque composé. Le tableau (V.2) regroupe les *fém* obtenues par rapport au potentiel du couple Dy(III)/Dy et les valeurs que nous proposons pour les énergies libres de Gibbs des composés intermétalliques des deux systèmes Dy-Ni et Dy-Cu.

Tableau (V.2) : les *fém* et les énergies libres de Gibbs calculées pour les différents composés intermétalliques de Dy-Ni et Dy-Cu :

System	Composé	Force électromotrice ξ / V vs. Dy(III)/Dy	ΔG_f / kJ.mol ⁻¹
Dy-Ni	Dy ₃ Ni	0.36	-104,22
	Dy ₃ Ni ₂	0.49	-123.04
	DyNi	0.62	-137.15
	DyNi ₂	0.77	-180.90
	DyNi ₃	0.84	-211.60
	Dy ₂ Ni ₇	1.04	-256.34
	DyNi ₄	1.15	-281.86
	Dy ₄ Ni ₁₇	1.32	-306.93
	DyNi ₅	1.56	-335.87
Dy ₂ Ni ₁₇	1.62	-402.43	
Dy-Cu	DyCu	0.36	-104.22
	DyCu ₂	0.56	-133.17
	Dy ₂ Cu ₇	0.63	-157.77
	Dy ₂ Cu ₉	0.75	-187.45
	DyCu ₅	0.87	-208.92
	DyCu ₇	1.18	-275.26

Remarque : les valeurs des énergies de Gibbs du tableau (V.2) sont uniquement des propositions car étant donné d'une part le grand nombre de composés des deux systèmes binaires et d'autre part la méthode de calcul basée sur la corrélation entre les plateaux de potentiel successifs et les apparitions successives de composés à la surface de la cathode, il suffirait d'une phase manquante (pour des raisons cinétiques par exemple) pour que tous les calculs suivants soient faux.

Une vérification expérimentale de ces résultats par mesure de fém de piles solides du type Dy/composé de Dy(III)/alliages Dy_xNi (Cu), Dy_yNi(Cu) devrait valider ces résultats.

Cette étude a mis en évidence la possibilité de dépolariser le dépôt de Dy par la formation d'alliages de surface, la dépolarisation provenant de l'enthalpie libre de formation de ces alliages, et donc de pouvoir extraire en totalité le dysprosium de la solution de fluorures fondus en s'affranchissant de l'interférence de la réduction du solvant qui interviendrait si on utilisait une cathode en matériau inerte.

V.4.2. Formation d'alliages de surface de Dy-Ni et Dy-Cu

L'observation de ces différents composés intermétalliques dans l'interface alliée a été effectuée après le procédé d'électrolyse par la microscopie électronique à balayage (MEB) combinée avec des analyses pour déterminer la composition de l'alliage à l'aide d'une sonde (EDS).

Afin d'étudier la formation des composés intermétalliques de Dy-Ni et de Dy-Cu, plusieurs électrolyses intentiostatiques ont été effectuées à différentes densités de courant et périodes sur des électrodes de Ni et Cu. Ensuite, les sections des échantillons ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB) et leur composition a été déterminée. Des micrographies typiques de (MEB) sont présentés dans les figures (V.15) et (V.16) pour Ni et Cu respectivement. Les valeurs de la densité de courant et du temps d'électrolyse influencent de manière significative la composition de la couche d'alliage obtenue ; après d'électrolyse. Les remarques suivantes peuvent être notées :

- Dans chaque système, quelque soit la valeur du courant, le contenu de Dy diminue dans la couche d'alliages de surface de l'extérieur vers le substrat, ce qui confirme l'effet de diffusion intermétallique et que l'échelle de stabilité de ces composés est dans l'ordre inverse du contenu de Dy.
- A des petits courant et longues durées d'électrolyse, seulement les composés les plus pauvres en Dy (Dy_2Ni_{17} , $DyNi_4$; $DyCu_5$, Dy_2Cu_9 , $DyCu_4$) sont observés, ce qui explique que le taux de diffusion intermétallique est plus élevé que la réaction électrochimique à la surface de la cathode, qui rapporte les composés les plus riches en Dy. A des courants élevés et petites durées d'électrolyse, la couche de diffusion intermétallique incluse également des composés avec des contenus élevés de Dy, proches de l'interface de l'électrolyte ($DyNi_2$ and $DyNi_3$; $DyCu_2$). Comme règle générale, les teneurs en Dy la plus élevée et la plus petit sont précisés à l'électrolyte et à l'interface, respectivement.
- On peu observer le détachement partiel de la couche électrodéposée dans chaque micrographie, typique à l'effet Kirkendal, qui est approprié à une différence des taux de diffusion des espèces : pour des petits courant ; cet effet favorise le dégagement du métal pur (Dy) dans le bain, tandis qu'à des courant élevés ; la couche entière de l'alliage est expulsée du substrat.

Ces résultats sont vérifiés pour d'autres systèmes récents, étudiés dans notre laboratoire [4,42,43]. L'utilisation du substrat réactif tels que le nickel et le cuivre peut donc apporter une dépolarisation qui permet d'espérer des taux d'extraction élevés du dysprosium dans les bains de fluorures fondus. Ce type de processus confirme le choix suffisant du substrat réactif dans les opérations d'extraction.

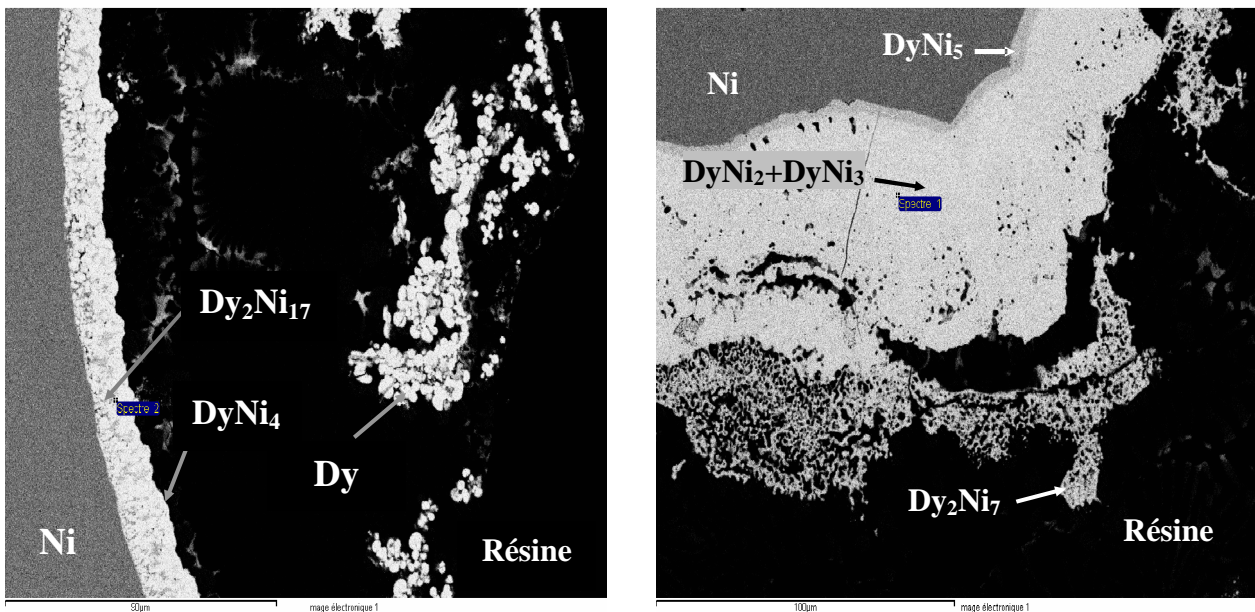


Figure (V.15) : Différentes micrographies MEB et analyses EDS de la section d'une électrode de nickel après réduction de Dy(III) à : (a) $i = -15 \text{ mA.cm}^{-2}$, $T = 870 \text{ °C}$ et $t = 3600 \text{ s}$. (b) $i = -150 \text{ mA.cm}^{-2}$, $T = 870 \text{ °C}$ et $t = 1200 \text{ s}$.

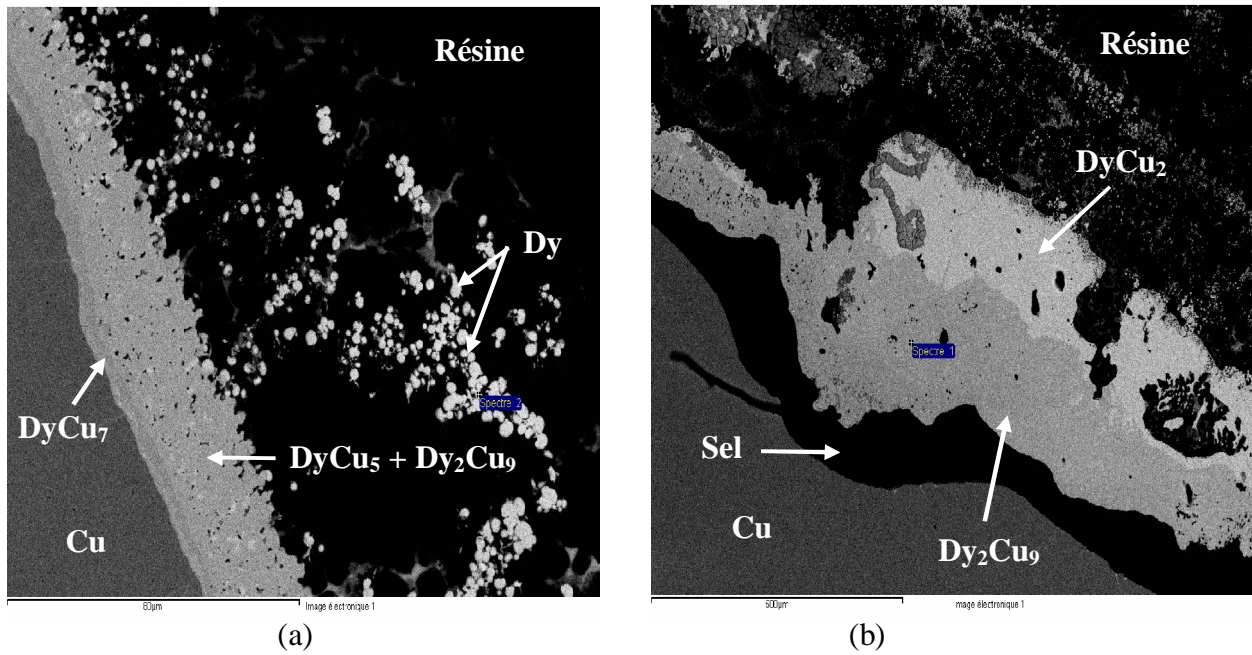


Figure (V.16) : Différentes micrographies MEB et analyses EDS de la section d'une électrode de cuivre après réduction de Dy(III) à : (a) $i = -16 \text{ mA.cm}^{-2}$, $T = 870 \text{ }^\circ\text{C}$, et $t = 3600 \text{ s}$. (b) $i = -120 \text{ mA.cm}^{-2}$, $T = 870 \text{ }^\circ\text{C}$ et $t = 1200 \text{ s}$.

Bibliographie

- [1] CEA, Report PG-DRRV/DIR/00-92, Assessment of Pyrochemical Processes for Separation & Transmutation Strategies-Proposed Areas of Research, (2000).
- [2] P. Taxil, P. Chamelot, L. Massot, C. Hamel, Journal of Mining and Metallurgy, 39 (1-2) B (2003) 177.
- [3] R.S. Sethi, Journal of Applied Electrochemistry, 9 (1979) 411.
- [4] C. Nourry, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, Journal of Applied Electrochemistry, 39 (2009) 927.
- [5] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, A.I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A.M. Martínez, Electrochimica Acta, 50 (2005) 2047.
- [6] H. Konishi, T. Nohira, Y. Ito, Electrochimica Acta, 47 (2002) 3533.
- [7] K. G. Chang, X.P. Lu, F.Y. Du, M.S. Zhao, Chines Journal of Chemistry, 12 (6) (1994) 509.
- [8] H. Konishi, T. Nohira, Y. Ito, Electrochimica Acta, 48 (2003) 563.
- [9] H. Konishi, T. Nishikiori, T. Nohira, Y. Ito, Electrochimica Acta, 48 (2003) 1403.
- [10] C.L. Zeng, T. Zhang, P. Y. Guo, W.T. Wu, Corrosion Science, 46 (2004) 2183.
- [11] T. Fujii, T. Nagai, A. Uehara, H. Yamana, Journal of Alloys and Compounds, 441 (2007) L10-L13.
- [12] V.A. Volkovich, T.R. Griffiths, R.C. Thied, Journal of Nuclear Materials, 323 (2003) 49.
- [13] D.J. Cherniak, X.Y. Zhang, N.K. Wayne, E.B. Watson, Chemical Geology, 181 (2001) 99.
- [14] P. Taxil, Journal of less-common Metals 113 (1985) 89.
- [15] Binary Alloy Phase Diagrams, S.E., ASM International, (1996).
- [16] I.R. Elizarova, Russian Journal of Electrochemistry, 38 (2002) 870.
- [17] E. Stefanidaki, G.M. Photiadis, C. Kontoyannis, A.F. Vilks, T. Ostvold, Journal of Chemical Society, Dalton Trans., (2002) 2302.
- [18] HSC. Chemistry Version 4.1, «Electrochemical reaction and equilibrium software with extensive thermodynamical database». Outokumpu, (1974-2000).
- [19] B. Trémillon, «Electrochimie analytique et réactions en solution», Tome 1, Ed. Masson, (1993), Paris.
- [20] S. Bratsch, H.B. Silbert, Polyhedron, 1 (1982) 219.
- [21] Céline Hamel, Thèse de doctorat, (2005), Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [22] K. Othmer «Encyclopedia of Chemical Technology», third edition, John Willy & Sons, Volume 23, (1983).
- [23] T. Berzins, P. Delahay, Journal of the American Chemical Society, 75 (1953), 555.
- [24] R.W. Laity, D.E. McIntyre, Journal of the American Chemical society, 87-17 (1965) 3806.
- [25] J. G. Osteryoung, J. J. O'Dea, Electroanalytical Chemistry, 14 (1986) 209.
- [26] L. Ramaley, M.S. Krause, Analytical Chemistry, 41 (1969) 1362.
- [27] M.S. Krause, L. Ramaley, Analytical Chemistry, 41(1969) 1365.
- [28] P. Chamelot, P. Taxil, B. Lafage, Electrochimica Acta, 39 (1994) 2571.
- [29] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, Electrochimica Acta, 43 (1997) 607.
- [30] T. Store, G.M. Haarberg, R. Tunold, Journal of Applied Electrochemistry, 30 (2000) 1351.
- [31] J.Y. Poinso, S. Bouvet, P. Ozil, J.C. Poignet, J. Bouteillon, Journal of Electrochemical Society, 140 (1993) 1315.
- [32] M. Mohamedi, N. Kawaguchi, Y. Sato, T. Yamamura, Journal of Alloys and Compounds, 287 (1999) 91.
- [33] A.M. Bond, K.B. Oldham, G.A. Snook, Analytical Chemistry, 72 (2000) 3492.
- [34] Y.I. Moharram, M.M. Ghoneim, Journal of Electroanalytical Chemistry, 570 (2004) 135.
- [35] A.M. Affoune, J. Bouteillon, J.C. Poignet, Journal of Applied Electrochemistry, 32 (2002) 521.
- [36] A.M. Affoune, A. Saïla, J. Bouteillon, J.C. Poignet, Journal of Applied Electrochemistry, 37 (2007) 155.
- [37] F. Lantelme, J. Chevalet, Journal of Electroanalytical Chemistry, 121 (1981) 311.

- [38] G.S. Picard, Y.E. Mottot, B.L. Trémillon, Proceedings of the fourth International Symposium on Molten Salt, Electrochemical Society, 84 (2) (**1984**) 585.
- [39] Y. Ito, Proceedings of the international Symposium on Molten Salt and technology, Electrochemical Society, 93 (9) (**1993**) 240.
- [40] C. Nourry, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, Journal of Applied Electrochemistry, 39 (**2009**) 927.
- [41] Y. Castrillejo, R. Bermejo, A.M. Martínez, E. Barrado, P. Díaz Arocas, Journal of Nuclear Materials, 360 (**2007**) 32.
- [42] C. Nourry, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 10 (**2007**) 117.
- [43] M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, Journal of Alloys Compounds, 471 (**2009**) 412.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude théorique et expérimentale des systèmes électrochimiques du type quasi-réversible par les techniques de voltampérométrie à balayage de potentiel et la technique dite de semi-intégration. Les systèmes métalliques que nous avons étudiés ce sont des systèmes correspondant aux Rhénium et Dysprosium, qui sont deux métaux d'intérêt industriel et stratégique dont nous avons étudié leurs comportements dans les fluorures fondus.

Peu d'études mécanistique ou thermodynamique concernant le rhénium sont disponibles. Cependant, plusieurs travaux métallurgiques et structuraux concernant l'électrodéposition du rhénium métal ont été effectués sur différents substrats dans les sels fondus. Pour comprendre les mécanismes de réduction de sels de rhénium et la formation du rhénium métal dans les fluorures fondus, nous avons étudié le comportement de l'oxydation anodique du métal dans les mêmes milieux.

D'abord nous avons effectué une étude théorique dans le but d'avoir des outils théoriques qui vont être utilisés dans le diagnostic et l'analyse des voltampérogrammes expérimentaux. Nous avons pu établir les voltampérogrammes théoriques cycliques relatifs à l'oxydation anodique des électrodes métalliques et nous avons également élaboré un programme informatique permettant leurs analyses par la technique de semi-intégration.

Ensuite, nous avons montré la possibilité de déterminer le potentiel standard d'un couple rédox métallique dont la cinétique est quasi-réversible à partir de son voltampérogramme. De plus, nous avons appliqué les résultats obtenus sur les courbes de rhénium ce qui nous a permis de calculer le potentiel standard de son couple rédox et la simulation de ses voltampérogrammes théoriques. Bien que nous n'avons pas déterminé le nombre d'électrons exacte échangés entre le couple d'oxydoréduction de rhénium, nous avons toutefois pu déterminer l'intervalle dans lequel se situe les valeurs de la constante de vitesse standard k^0 : $2,28.10^{-7} < k^0 < 6,45.10^{-8}$. Ces valeurs de k^0 indiquent que le système rhénium suit un comportement cinétique irréversible.

Concernant l'étude de la réduction cathodique des ions de dysprosium Dy(III), nous avons étudié la réduction électrochimique de Dy(III) dans l'eutectique LiF-CaF₂ sur électrode inerte de molybdène et électrodes réactives de nickel et cuivre dans une gamme de température de 840-930 °C. Une étude thermodynamique théorique sur ce système a montré que l'espèce Dy(III) se réduit en Dy(0) selon un mécanisme d'une seule étape. Ce mécanisme est vérifié par l'utilisation des méthodes électrochimiques suivantes : voltampérométrie cyclique, voltampérométrie à vague carrée et chronopotentiométrie. Les résultats d'analyse ont montré que la réduction de l'espèce électroactive Dy(III) se produit selon une réaction quasi réversible en échangeant trois électrons comme suit :

$$\text{Dy(III)} + 3e \leftrightarrow \text{Dy(0)}$$

En outre, nous avons trouvé que le processus de réduction est contrôlé par la diffusion des ions Dy(III) dans la solution. Les coefficients de diffusion de Dy(III) ont été calculés à partir des données de la voltampérométrie cycliques, qui sont les plus précises. Les coefficients de diffusion ont été calculés pour différentes températures et leurs valeurs vérifient la loi d'Arrhenius.

L'étude par voltampérométrie cyclique et chronopotentiométrie à circuit ouvert sur électrodes réactives de nickel et de cuivre a montré que le dysprosium peut être réduit sur les cathodes en formant des composés intermétalliques. Les chronopotentiogrammes à circuit ouvert permettent d'estimer les potentiels des plateaux de tous les composés intermétalliques mentionnés dans les

diagrammes de phase et ainsi déterminer leurs énergies libres de Gibbs par l'utilisation des valeurs des forces électromotrices trouvées. L'analyse par microscopie électronique à balayage et par microanalyse X des couches d'interface permet l'identification des espèces alliées les plus stables pour chaque système.

Nous avons conclu aussi que l'application de la méthode de semi-intégration (convolution) n'est pas fiable pour ce type de système car on n'obtient pas un palier ordinaire caractéristique du courant de pic, mais seulement un épaulement non exploitable des deux pics de réduction de Dy(III) et Li⁺.

L'essentiel de travaux de cette thèse ont fait l'objet de deux articles internationaux :

- 1- Electrochemical behaviour of silver and rhenium electrodes in molten alkali fluorides
A.M. Affoune, A. SAILA, J. BOUTEILLON and J.C. POIGNET
Journal of Applied Electrochemistry (2007) 37:155–160.
- 2- Electrochemical behaviour of dysprosium (III) in LiF-CaF₂ on Mo, Ni and Cu electrodes
A.Saïla, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, A.M. Affoune,
Journal of Electroanalytical Chemistry 642 (2010) 150–156.

En perspective, il serait intéressant d'étudier la possibilité de déterminer le nombre exacte d'électrons échangé et également étendre l'étude théorique voltampérométrique à d'autres systèmes électrochimiques métalliques et en particulier le cas de Dysprosium.

Annexes

Annexe I

La transformée de Laplace

AI.1. Introduction à la transformée de Laplace

La transformée de Laplace présente un grand intérêt pour résoudre certaines équations différentielles ou aux dérivées partielles. Elle permet, en effet, la transformation du problème de manière à rendre possible certaines manipulations mathématiques simple et elle s'applique particulièrement aux équations rencontrées en électrochimie. Un tel processus est semblable à celui rencontré dans l'emploi des logarithmes. Ceux -ci permettent de substituer aux manipulations des opérations d'addition plus simple et d'obtenir le résultat en appliquant la transformée inverse.

Le principe de la transformée de Laplace est analogue. Une application de la transformée de Laplace directe permet de passer dans un domaine où la transformée de la solution s'obtient par de simples manipulations algébriques. Ce résultat, soumis à la transformation inverse, redonne la solution. De même, les équations aux dérivées partielles peuvent être transformées en équations différentielles qui sont alors intégrées soit directement soit après transformation. Cette méthode, très commode, est cependant presque entièrement limitée aux équations linéaires.

La transformée de Laplace en t , d'une fonction $F(t)$ est symbolisée par : $L\{F(t)\}$, $f(s)$ ou $\bar{F}(t)$ et définie par :

$$L\{F(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} F(t) dt \quad (\text{AI.1})$$

Elle n'existe que si :

(a) $F(t)$ est bornée sur l'intervalle $[0, \infty[$.

(b) $F(t)$ ne présente qu'un nombre fini de discontinuités de premier ordre.

(c) $F(t)$ est d'ordre exponentiel, c'est à dire s'il existe une constante α telle que $e^{-\alpha t} |f(t)|$ soit bornée pour t tendant vers l'infini. Ainsi l'amplitude de la fonction doit croître moins vite avec t qu'une exponentielle $e^{\alpha t}$.

La première condition exclut l'existence d'une transformée pour $(t-1)^{-1}$ mais elle ne permet pas de conclure dans le cas de $t^{-1/2}$ et t^{-1} . Cependant $T(t)$ peut représenter une valeur infinie pour $t=0$ si $|F(t)|$ est bornée- pour $t=0$ - pour une valeur de n positive et inférieure à 1. Ainsi $t^{-1/2}$ a une transformée de Laplace mais E^{-1} n'en a pas.

Dans les calculs pratiques, les conditions (a) et (b) doivent être soigneusement vérifiées car elles ne sont pas toujours satisfaites. La condition (b) est rarement restrictive.

Tableau (AI.1) : Transformée de Laplace des fonctions courantes :

F(t)	F(s)
A(constant)	A/s
e^{-at}	$1/(s + a)$
Sin at	$a/(s^2 + a^2)$
Cos at	$s/(s^2 + a^2)$
Sinh at	$a/(s^2 - a^2)$
Cosh at	$s/(s^2 - a^2)$
t	$1/s^2$
$t^{(n-1)} / (n - 1)$	$1/s^n$
$(pt)^{-1/2}$	$1/s^{1/2}$
$2(t / p)^{1/2}$	$1/s^{3/2}$
$\frac{x}{2(pkt^3)^{1/2}} \left[\exp(-x^2/4kt) \right]$	e^{-Bx} , où $B=(s/k)^{1/2}$
$\left(\frac{k}{pt} \right)^{1/2} \left[\exp(-x^2/4kt) \right]$	e^{-Bx} / B
$\operatorname{erfc} \left[x / 2(kt)^{1/2} \right]$	e^{-Bx} / s
$2 \left(\frac{kt}{p} \right)^{1/2} \exp(-x^2/4kt) - x \operatorname{erfc} \left[x / 2(kt)^{1/2} \right]$	e^{-Bx} / sB
$\exp(a^2 t) \operatorname{erfc}(at^{1/2})$	$\frac{1}{s^{1/2}(s^{1/2} + a)}$

AI.2. Propriétés fondamentales de la transformée de Laplace :

La transformée de Laplace est linéaire c'est à dire que

$$L\{aF(t) + bG(t)\} = af(s) + bg(s) \quad (\text{AI.2})$$

L'utilité de cette transformation en vue de résoudre des équations différentielles vient du fait qu'elle convertit les dérivées prises par rapport à la variable de transformation en expressions algébriques en s. par exemple :

$$L\{aF(t)\} = af(s) - F(0) \quad (\text{AI.3})$$

La démonstration peut se faire en intégrant par partie :

$$L\{F(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} \frac{dF(t)}{dt} dt \quad (\text{AI.4})$$

$$= \left[e^{-st} F(t) \right]_0^{\infty} + s \int_0^{\infty} e^{-st} F(t) dt \quad (\text{AI.5})$$

$$= -F(0) + sf(t) \quad (\text{AI.6})$$

On peut montrer de la même façon que : $L\{F'(t)\} = s^2 f(s) - sF(0) - F'(0)$ (AI.7)

Et d'une façon générale : $L\{F^n(t)\} = s^n f(s) - s^{n-1}F(0) - s^{n-2}F'(0) - \dots - F^{(n-1)}(0)$ (AI.8)

La transformée laisse inchangés les opérateurs différentiels autres que ceux impliquant la variable de transformation t :

$$L_t \left\{ \frac{\partial F(x, t)}{\partial x} \right\} = \frac{\partial f(x, s)}{\partial x} \quad (\text{AI.9})$$

Les variables autres que t sont en effet traitées comme des constantes lors de la conversion. Parmi les autres propriétés utiles, on doit citer la transformée des intégrales et l'effet de la multiplication par une exponentielle :

$$L\left\{\int_0^t F(x)dx\right\} = \frac{1}{s}f(s) \quad (\text{AI.10})$$

$$L\{e^{at}F(t)\} = f(s-a) \quad (\text{AI.11})$$

Par exemple : $L\{\sin bt\} = \frac{b}{s^2 - b^2}$ (AI.12)

$$L\{e^{at} \sin bt\} = \frac{b}{(s-a)^2 - b^2} \quad (\text{AI.13})$$

Lorsque l'inversion de la transformée ne peut être obtenue à partir des fonctions tabulées, on peut souvent l'obtenir à partir de l'intégrale de convolution :

$$L^{-1}\{f(s)g(s)\} = F(t)*G(t) = \int F(t-\tau)G(\tau) d\tau \quad (\text{AI.14})$$

La notation $F(t)*G(t)$ symbolise l'intégrale de convolution et n'implique pas une multiplication.

AI.3. Résolution des équations différentielles par la transformée de Laplace

La résolution des équations aux dérivées partielles par la transformée de Laplace conduit en général à des équations de la forme : $s^2\bar{C}(s) - sC(0) - C'(0) - a^2\bar{C}(s) = -b/s$

a et b sont des constantes.

Soit :
$$\bar{C}(s) = \frac{s^2C(0) + sC'(0) - b}{s(s-a)(s+a)} \quad (\text{AI.15})$$

La recherche de la solution $C(x)$ consiste à simplifier l'expression (A.I.6) en une forme de série respectant les règles suivantes [1,2] :

- Si un facteur linéaire $(as+b)$ intervient n fois au dénominateur, on lui fait correspondre une somme de n fractions rationnelles telles que :

$$\frac{A_1}{a \cdot s + b} + \frac{A_2}{(a \cdot s + b)^2} + \dots + \frac{A_n}{(a \cdot s + b)^n} \quad (\text{AI.16})$$

A_i sont des constantes.

- Si un facteur quadratique (as^2+bs+d) intervient n fois au dénominateur, on lui fait correspondre une somme de n fractions rationnelles telles que :

$$\frac{A_1s + B_1}{as^2 + bs + d} + \frac{A_2s + B_2}{(as^2 + bs + d)^2} + \frac{A_3s + B_3}{(as^2 + bs + d)^3} + \dots + \frac{A_ns + B_n}{(as^2 + bs + d)^n} \quad (\text{AI.17})$$

La transformée de la solution $\bar{C}(s)$ peut être ainsi écrite sous la forme :

$$\bar{C}(s) = \frac{s^2C(0) + sC'(0) - b}{s(s-b)(s+a)} = \frac{A_1}{s} + \frac{A_2}{(s-a)} + \frac{A_3}{(s+a)} \quad (\text{AI.18})$$

En multipliant cette relation par s et en posant $s = 0$, il vient : $A_1 = \frac{b}{a^2}$

A l'aide des fonctions tabulées, la solution générale de l'équation (AI.6) est ainsi :

$$C(x) = \frac{b}{a^2} + A_2 e^{-ax} \quad (\text{AI.19})$$

L'évaluation des paramètres A_2 et A_3 dépend dans ce cas des conditions aux limites utilisées pour la résolution du problème.

Annexe II

Organigramme «QREV» de calcul des voltammogrammes et des semi-intégrales

Les paramètres figurés sur l'organigramme sont déterminés comme suit :

$PI = \pi = 3,1416$.

n : le nombre d'électrons échangés.

T : la température absolue, K.

v : la vitesse de balayage de potentiel d'électrode, $V.s^{-1}$.

R : la constante molaire des gaz parfait, $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

F : la constante de Faraday, $C.mol^{-1}$.

$D_{M^{n+}}$: le coefficient de diffusion des ions métalliques dans la solution, $cm^2.s^{-1}$.

$AN1 = (\alpha + \beta)$: présente la somme des coefficients de transfert de charge anodique et cathodique.

$AN2 = \beta$: présente le coefficient de transfert de charge cathodique.

$\omega = \frac{\sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}{k^0}$: le facteur de quasi-réversibilité (sans unité).

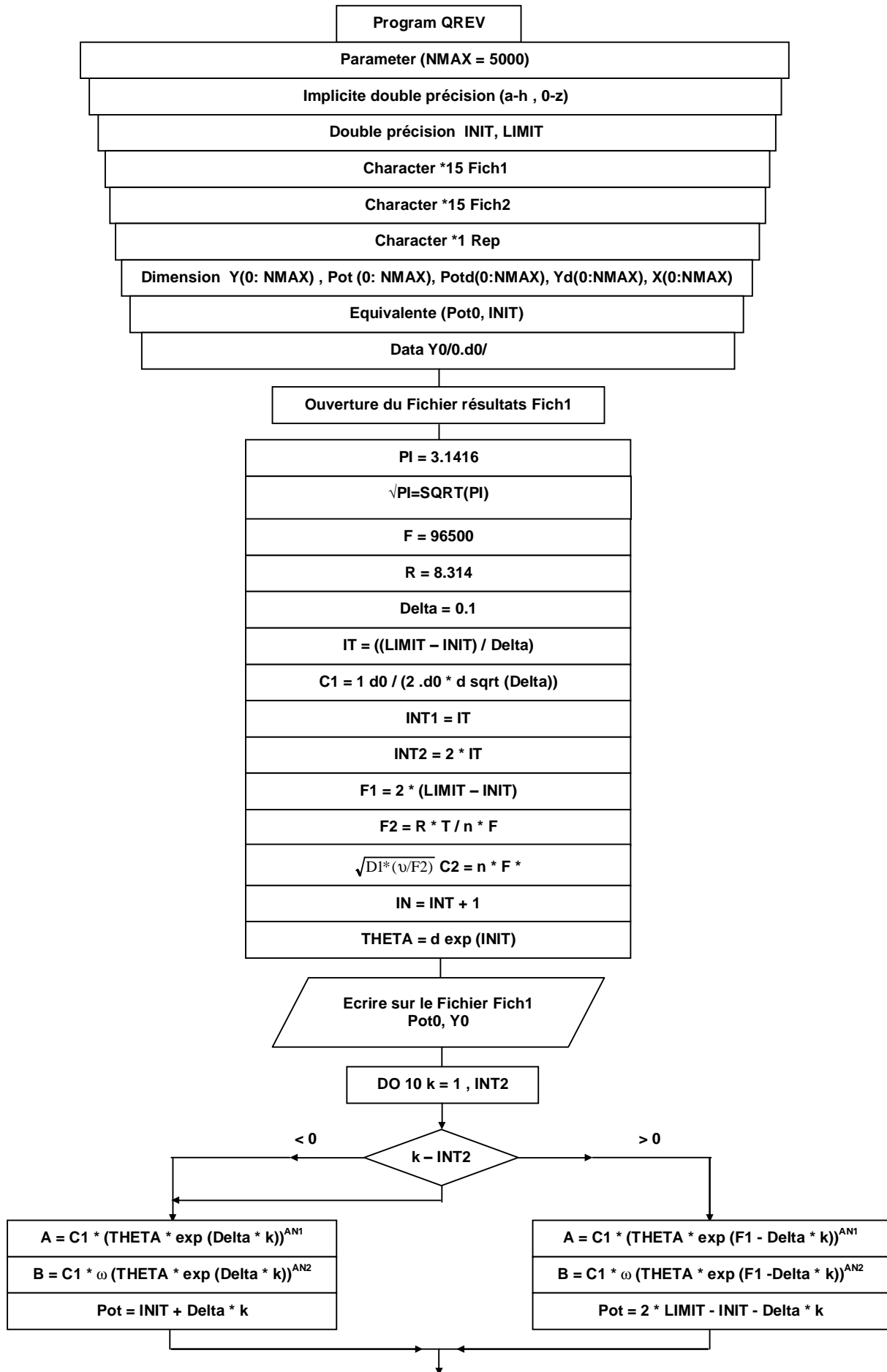
$Dt = \Delta t = \delta$: paramètre présente le pas de calcul numérique.

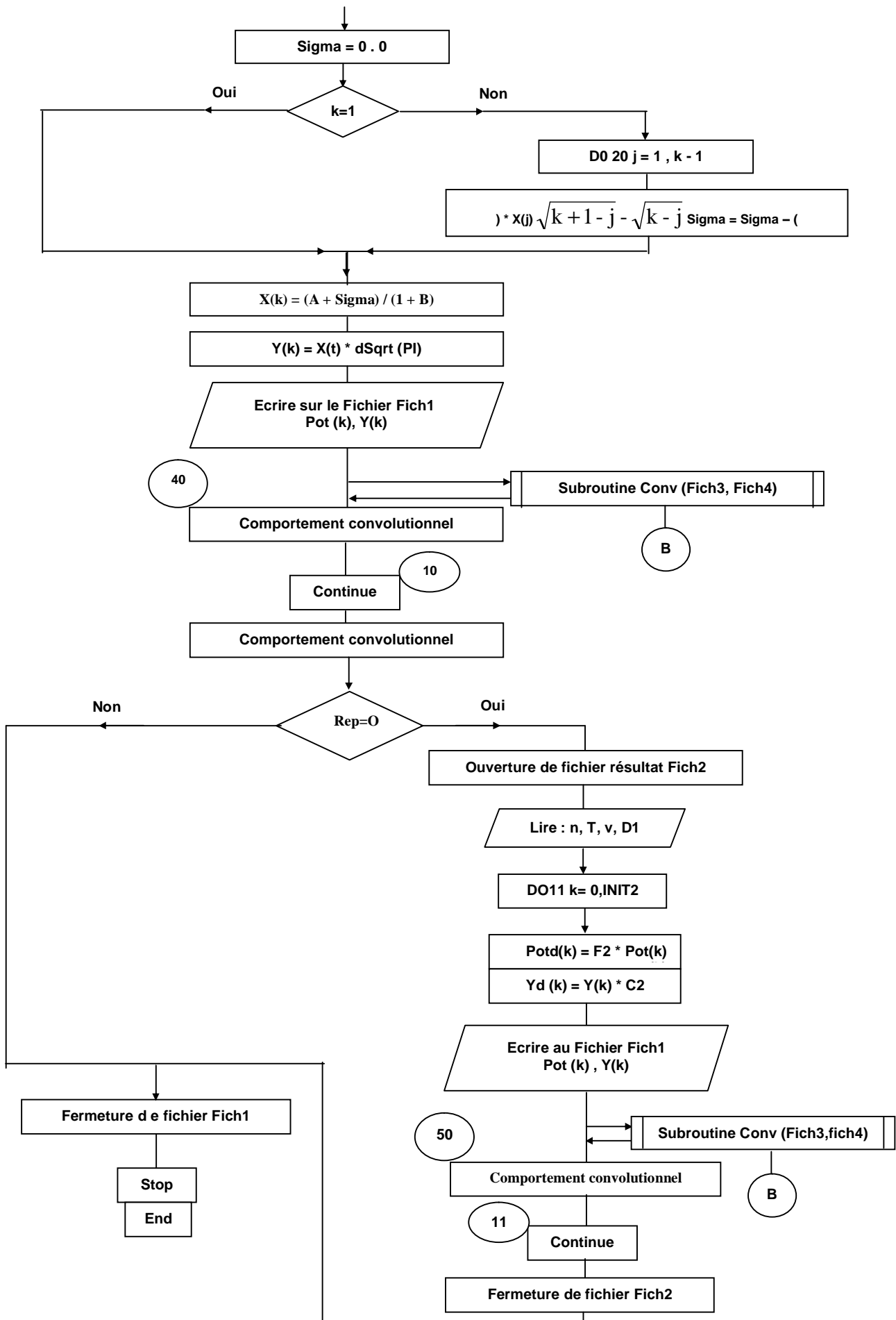
$\Theta = \theta = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_i - E^0) \right]$.

$$C = \frac{1}{2\sqrt{\delta}}.$$

Σ : expression de la somme de l'équation (2.43) ou (2.47).

$X(k) = \psi(k)$: présente la fonction adimensionnelle de la densité du courant.





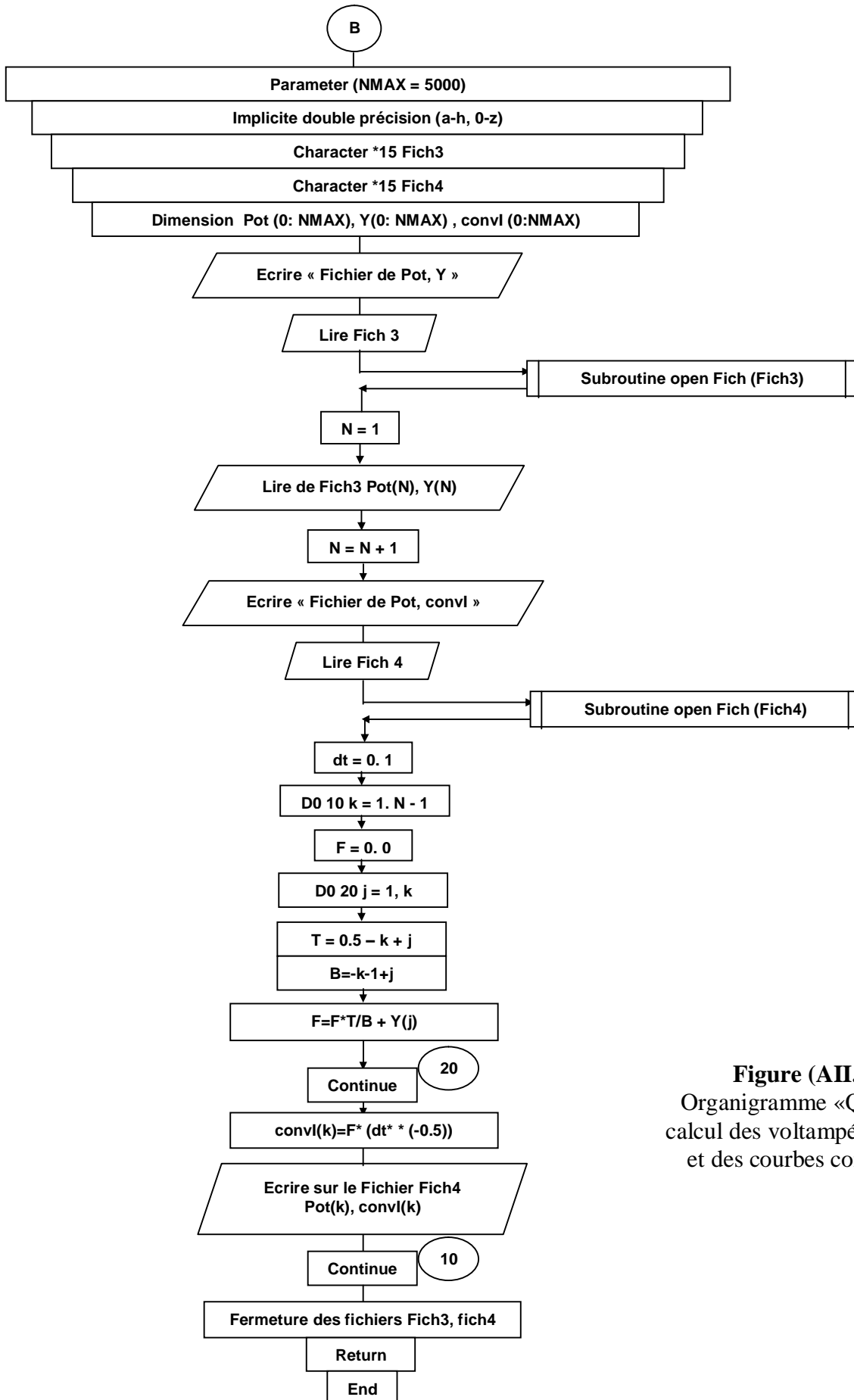


Figure (AII.1) :
Organigramme «QREV» de
calcul des voltampérogrammes
et des courbes convoluées.

Annexe III

Notion de semi-intégration (convolution)

Les opérateurs $d^{+1/2}/dt^{+1/2}$ et $d^{-1/2}/d^{-1/2}$ sont des cas spéciaux de l'opérateur généralisé [3] :

$$\frac{d^q}{[d(t-a)]^q} \quad (\text{AIII.1})$$

avec a : joue le rôle d'une limite inférieure.

q : tout nombre (entier ou non entier, positif ou négatif, réel ou complexe).

Quand q est le nombre entier positif n , l'opérateur réduit à une dérivée d'ordre n :

$$\frac{d^n}{[d(t-a)]^n} f(t) \equiv \frac{d^n}{dt^n} f(t) \equiv f^{(n)}(t) \quad (\text{AIII.2})$$

Tandis que q est un nombre entier négatif, $-n$, l'opérateur généralisé est équivalent à n fois

l'intégrale répétée : $\frac{d^{-n}}{[d(t-a)]^{-n}} \equiv \int_a^t dt_{n-1} \int_a^{t_{n-1}} dt_{n-2} \dots \int_a^{t_2} dt_1 \int_a^{t_1} f(\lambda) d\lambda$ (AIII.3)

La définition la plus compréhensive de l'opérateur généralisé est celle due à l'origine de Grünwald :

$$\frac{d^q}{[d(t-a)]^q} f(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \frac{N^q}{[t-a]^q} \sum_{j=0}^{N-1} G_j(a) f\left(t - \frac{jt}{N} + \frac{ja}{N}\right) \right\} \quad (\text{AIII.4})$$

où $G_j(q) = \frac{\Gamma(j-q)}{\Gamma(-q)\Gamma(j+1)}$

Cependant pour beaucoup d'intention les définitions Rieman-Liouville équivalentes :

$$\frac{d^q}{[d(t-a)]^q} f(t) = \frac{1}{\Gamma(-q)} \int_0^t \frac{f(\lambda) d\lambda}{[t-\lambda]^{1+q}} \quad \text{pour } q < 0$$

et $\frac{d^q}{[d(t-a)]^q} f(t) = \frac{1}{\Gamma(n-q)} \int_a^t \frac{f^{(n)}(\lambda) d\lambda}{[t-\lambda]^{1+q-n}} + \sum_{k=0}^{n-1} \frac{[t-a]^{k-a}}{\Gamma(k+1-a)} f^{(n)}(a)$ pour $-1 < n-1 \leq q < n$, sont plus commodes.

Ces définitions peuvent être employées pour dériver des résultats semblables à ceux détaillés ci-dessus.

Dorénavant, cependant, nous limitons la considération aux cas spéciaux $a=0$, $q=\pm 1/2$, les seuls cas nombre nom entier qui jouent un rôle important. Les opérateurs de semi-différentiation et semi-intégration sont linéaires et homogènes, c'est à dire ils satisfont les règles :

$$\frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} [f(t) \pm g(t)] = \frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} f(t) \pm \frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} g(t)$$

$$\frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} [cf(t)] = c \frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} f(t)$$

où $f(t)$, $g(t)$ sont des fonctions arbitraires de t .

c : une constante.

Les règles suivantes s'appliquent également : $\frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} f(ct) = C^{\pm 1/2} \frac{d^{\pm 1/2}}{d(ct)^{\pm 1/2}} f(ct)$

et $\frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} C = \frac{\left[\frac{3}{2} \sim \frac{1}{2}\right] C t^{\pm 1/2}}{\pi^{1/2}}$

Le dernier résultat peut être considéré comme l'exemple $p=0$ des règles suivantes :

$$\frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} t^p = \frac{\Gamma(p+1)}{\Gamma\left(p - \frac{1}{2} + 1\right)} t^{p \pm 1/2}$$

qui appliquent pour tout $p > -1$

D'autres règles importantes applicables aux semi dérivation et aux semi intégration incluent :

$$\frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} [t f(t)] = t \frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} f(t) \pm \frac{1}{2} \frac{d^{-1 \pm 1/2}}{dt^{-1 \pm 1/2}} f(t)$$

$$\frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} \int_0^t f(\lambda) d\lambda = \frac{d^{-1 \pm 1/2}}{dt^{-1 \pm 1/2}} f(t)$$

$$\frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} \left[\frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} f(t) \right] = \frac{d^{\pm 1/2 \pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2 \pm 1/2}} f(t)$$

et

$$\frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} \left[\frac{d}{dt} f(t) \right] = \frac{d^{1 \pm 1/2}}{dt^{1 \pm 1/2}} f(t) + \frac{\left[\frac{1}{2} \pm \frac{3}{2} \right] f(0)}{\pi^{1/2} \cdot t^{1 \pm 1/2}}$$

D'importance essentielle sont les règles pour la transformation de Laplace :

$$\int_0^{\infty} \exp\{-st\} \frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} f(t) dt = s^{\pm 1/2} \int_0^{\infty} \exp\{-st\} f(t) dt$$

où la transformation inverse de $f(s)s^{\pm 1/2}$ sont $d^{\pm 1/2} f(t)/dt^{\pm 1/2}$ où $f(s)$ est la transformation de $f(t)$.

Egalement importantes sont les règles suivantes pour l'opération sur la fonction définie par parties:

$$f(t) = \begin{cases} f_1(t), & 0 < t < t_0 \\ f_2(t), & t > t_0 \end{cases}$$

notamment :

$$\frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} f(t) = \begin{cases} \frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} f_1(t), & 0 < t < t_0 \\ \frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} f_2(t) + \frac{d^{\pm 1/2}}{[d(t-t_0)]^{\pm 1/2}} [f_1(t) - f_2(t)], & t > t_0 \end{cases}$$

Tableau (AIII.1) : Semi dérivation et semi intégration des fonctions simples :

$f(t)$	$\frac{d^{1/2}}{dt^{1/2}} f(t)$	$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} f(t)$
$(1-t)^{-1/2}$	$\frac{1}{(\pi t)^{1/2} [1-t]}$	$\frac{1}{\pi^{1/2}} \operatorname{arctanh}(t)^{1/2}$
$(1+t)^{-1/2}$	$\frac{1}{(\pi t)^{1/2} [1+t]}$	$\frac{1}{\pi^{1/2}} \operatorname{arctan} h(t)^{1/2}$
$\exp t$	$\pi t^{-1/2} + \exp t \operatorname{erfc} t^{1/2}$	$\exp t \operatorname{erf} t^{1/2}$
$\operatorname{erf} t^{1/2}$	$\exp\left(\frac{-t}{2}\right) m_0\left(\frac{t}{2}\right)$	$\frac{tm_0(t/2) + tm_1(t/2)}{\exp(t/2)}$
$\exp t \operatorname{erfc} t^{1/2}$	$(\pi t)^{1/2} - \exp t \operatorname{erf} t^{1/2}$	$1 - \exp t \operatorname{erfc} t^{1/2}$
$\ln t$	$\frac{\ln(4t)}{(\pi t)^{1/2}}$	$2\left(\frac{t}{\pi}\right)^{1/2} [\ln(4t) - 2]$
$\sin t$	$2^{1/2} \sin t^{1/2} S_2(t) + 2^{1/2} \cos t C_2(t)$	$2^{1/2} \sin t C_2(t) - 2^{1/2} \cos t S_2(t)$
$\cos t$	$(\pi t)^{-1/2} - 2^{1/2} \sin t C_2(t) + 2^{1/2} \cos t S_2(t)$	$2^{1/2} \sin S_2(t) + 2^{1/2} \cos t C_2(t)$

Annexe IV

Organigrammes de semi-intégration (convolution)

Le programme «Convo1» de l'algorithme 1 de l'expression (2.57) :

$$m(t) = m(k\Delta t) = \frac{1}{\pi^{0,5}} \sum_{j=1}^{j=k} \frac{i(j\Delta t - 0,5\Delta t)\Delta t^{0,5}}{\sqrt{k - j + 0,5}} \quad (\text{AIV.1})$$

est élaboré selon l'organigramme «Convo1» de la figure (AIV.1), dont les paramètres figurés sont :

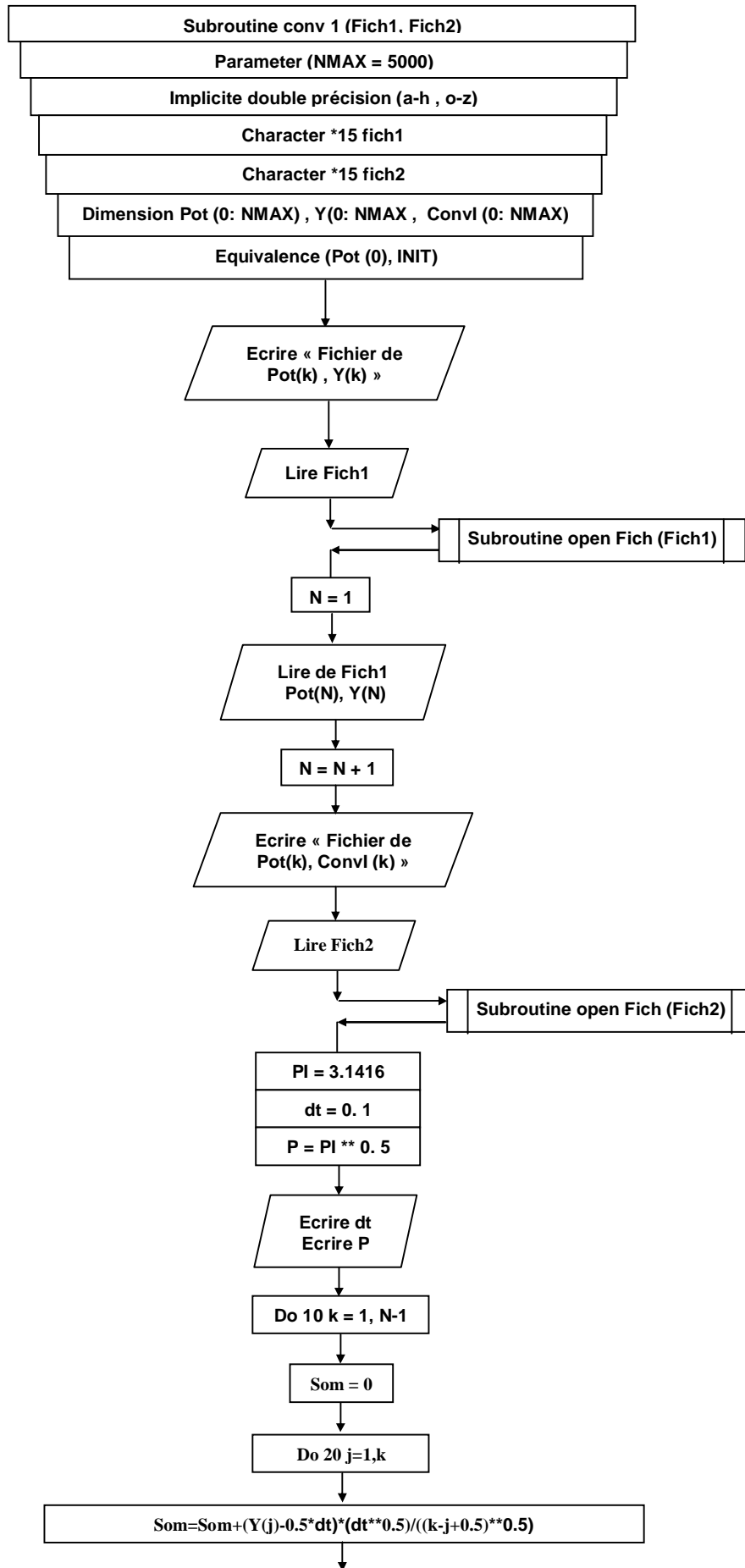
Y : densité de courant.

ConvI : semi intégrale de la densité de courant.

Pot : potentiel d'électrode.

n : nombre de line du fichier Pot et Y.

dt= Δt : pas d'échantillonnage = δ : pas de calcul numérique.



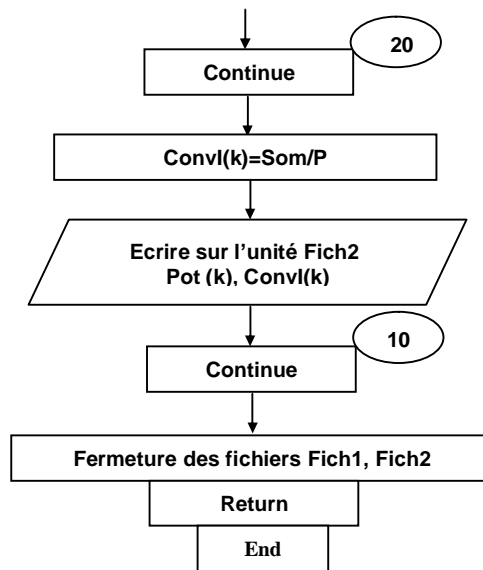
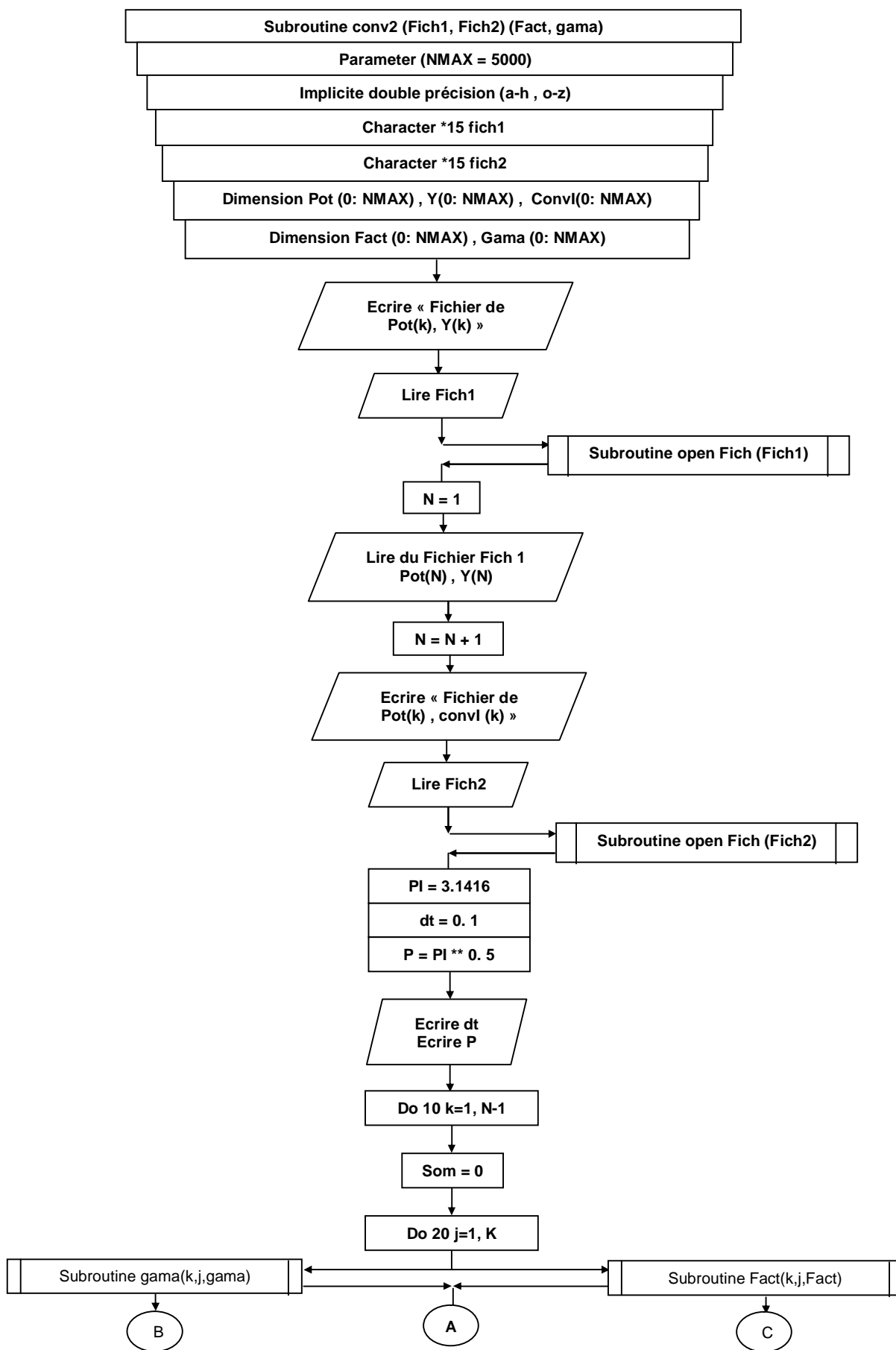


Figure (AIV.1) : Organigramme «Convo1» de l'algorithm 1 de calcul semi-intégral m de la densité de courant.

L'algorithm 2 de l'expression (2.58) :

$$m(t) = m(k\Delta t) = \frac{1}{\pi^{0,5}} \sum_{j=1}^{j=k} \frac{\Gamma(k-j+0,5)}{(k-j)!} \Delta t^{0,5} i(j\Delta t) \quad (\text{AIV.2})$$

est «Convo2», programmé selon l'organigramme «Convo2» présenté dans la figure (AIV.2).



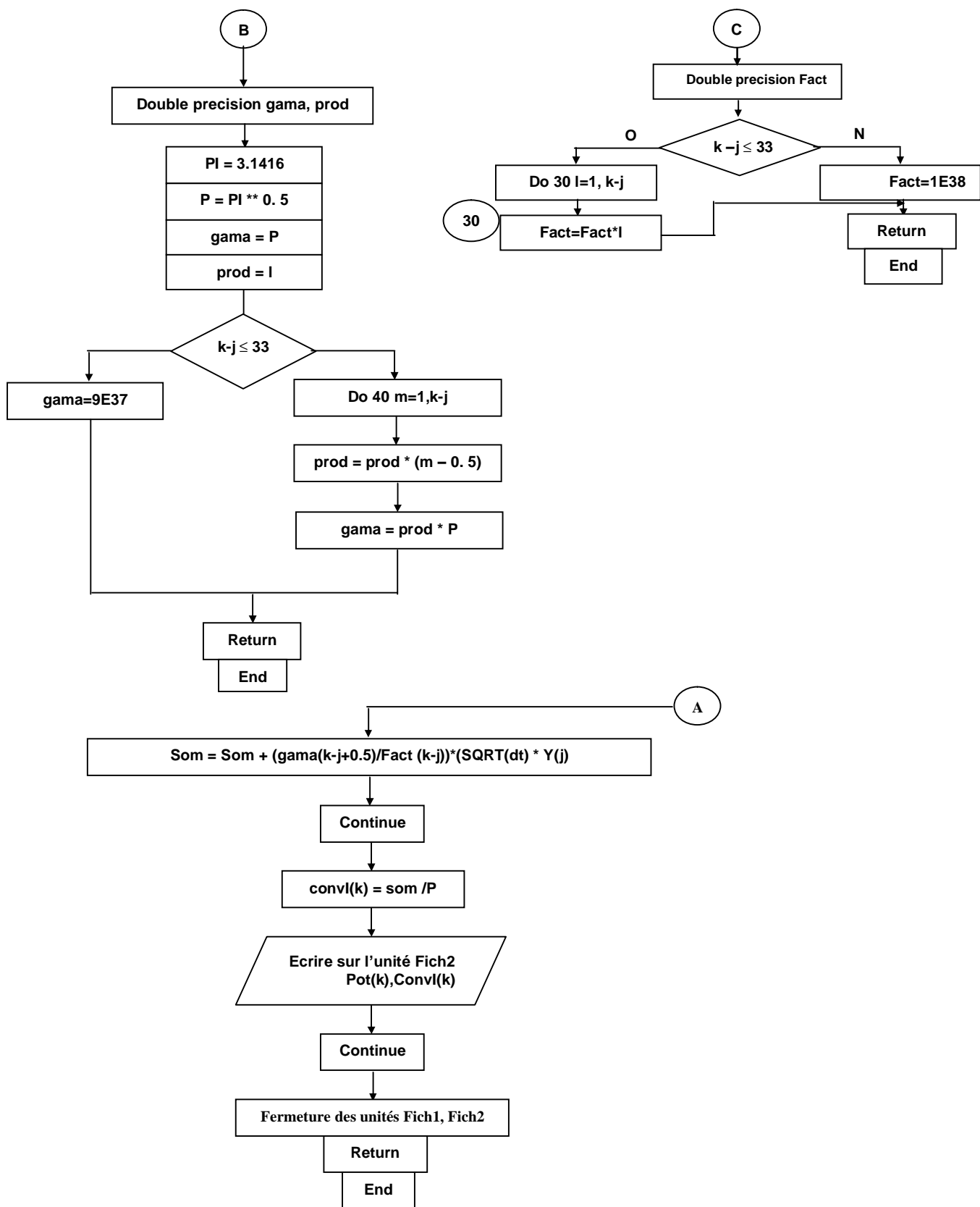
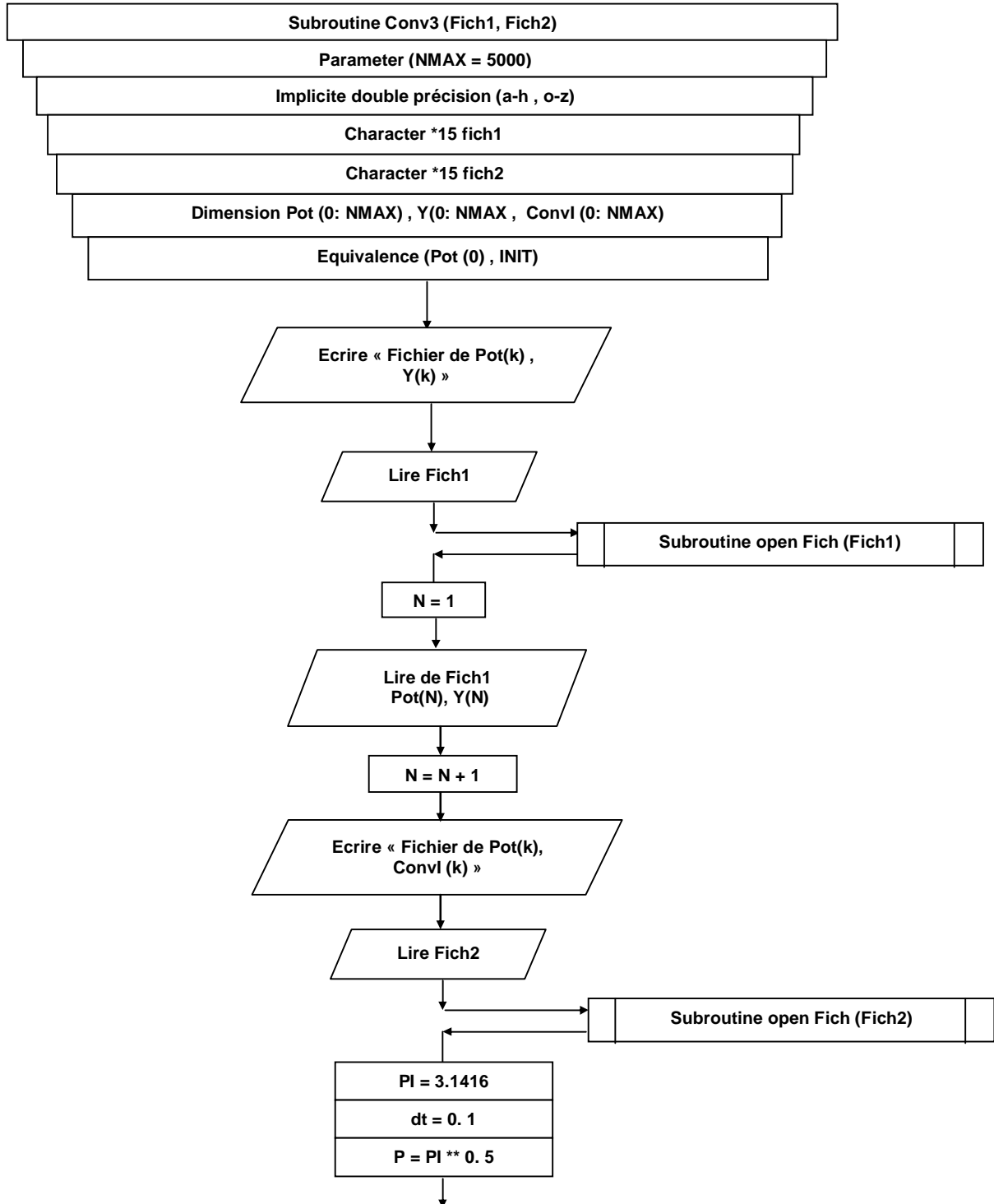


Figure (AIV.2) : Organigramme «Convo2» de l'algorithm 2 de calcul semi-intégral m de la densité de courant.

Le troisième algorithme de l'expression (2.59) :

$$m(t) = m(k\Delta t) = \frac{1}{\pi^{0.5}} \sum_{j=1}^{j=k} [i(j+1) - i(j)] [\sqrt{k-j+1} - \sqrt{k-j}] \quad (\text{AIV.3})$$

est «Convo3», programmé suivant l'organigramme «Convo3» de la figure (AIV.3).



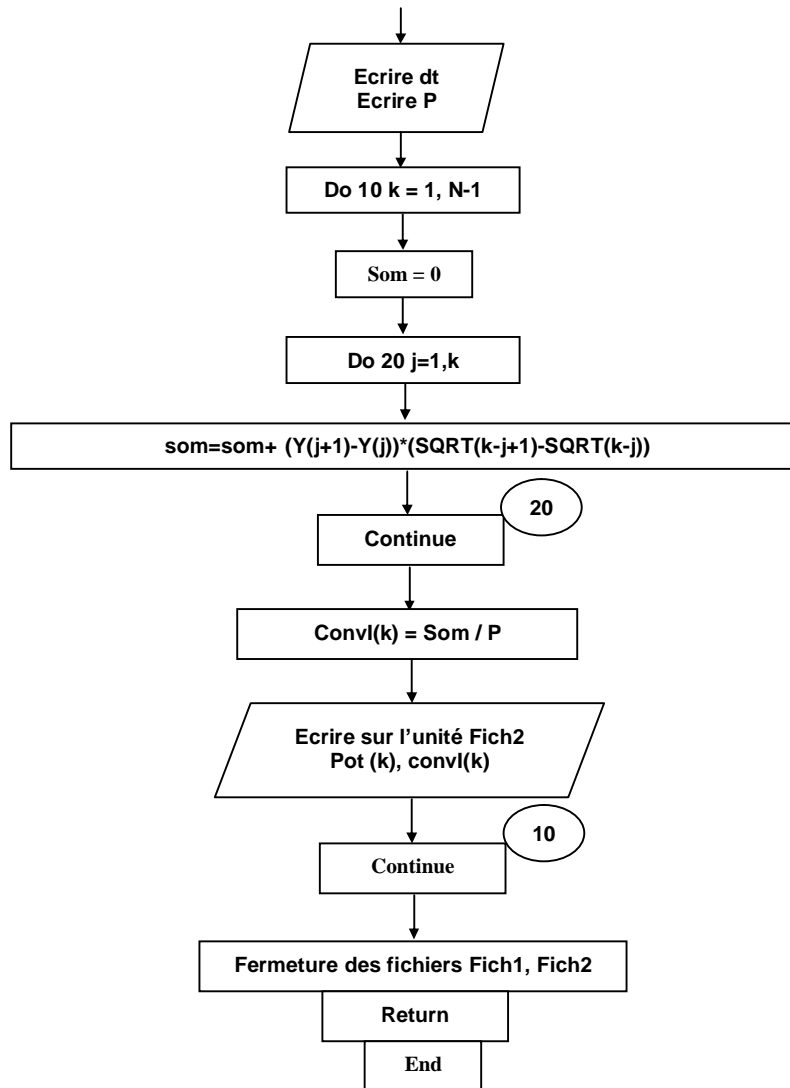
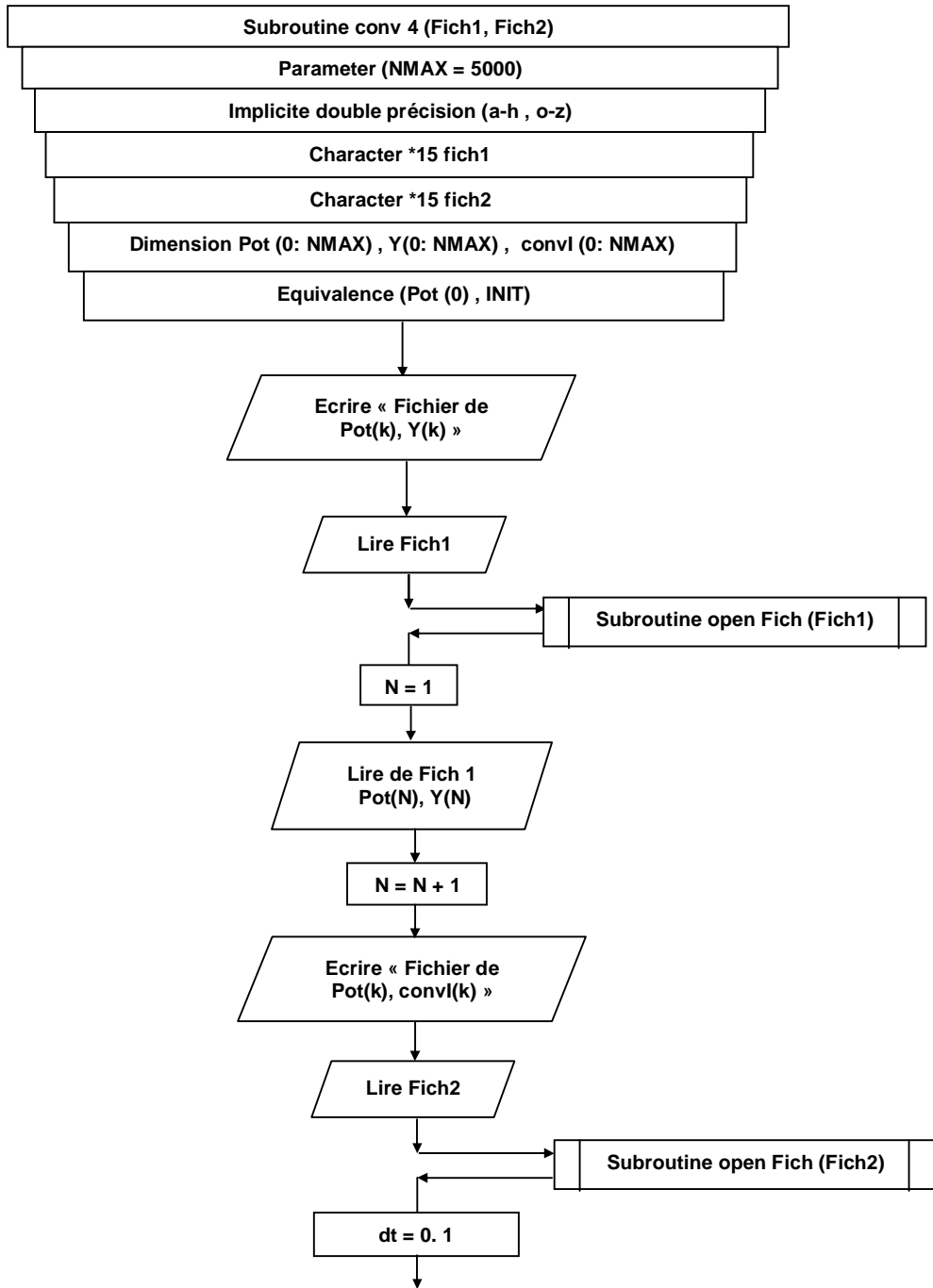


Figure (AIV.3) : Organigramme «Convo3» de l'algorithm 3 de calcul semi-intégral m de la densité de courant.

En basant sur l'organigramme de la Figure (II.4), le quatrième algorithme, de l'expression (2.60) :

$$\frac{d^{\nu} i}{dt^{\nu}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{(N/t)^{\nu}}{\Gamma(-\nu)} \sum_{j=1}^N \frac{\Gamma(N-j-\nu)}{\Gamma(N-j+1)} i_j \right] \quad (\text{AIV.4})$$

avec $\nu=-1/2$ correspond à la semi-intégration, est «Convo4», programmé selon l'organigramme «Convo4» présenté dans figure (AIV.4).



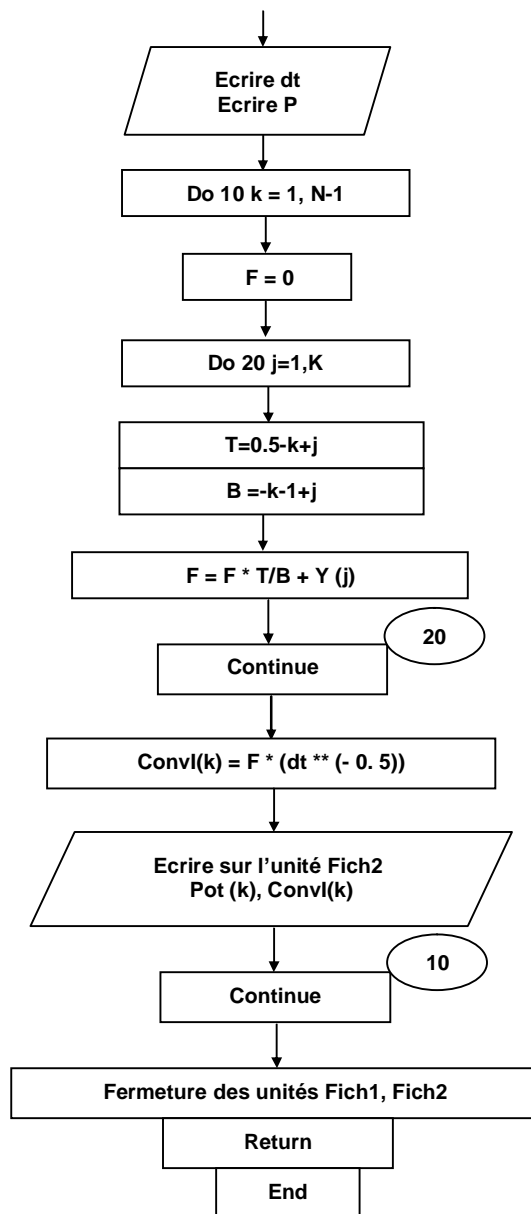
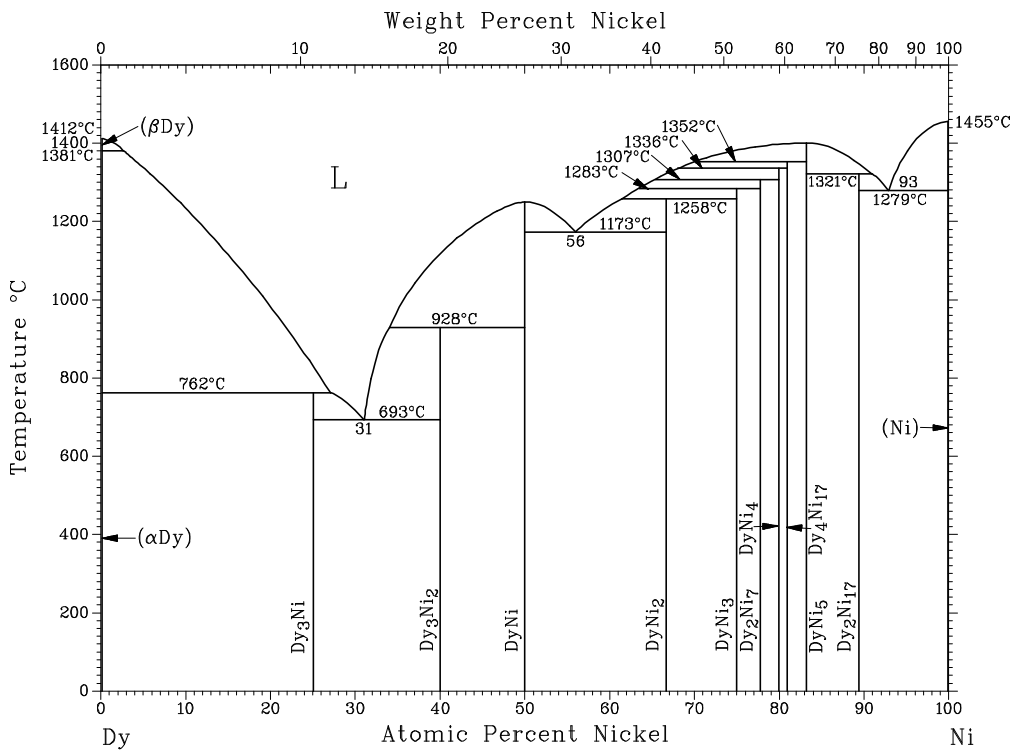
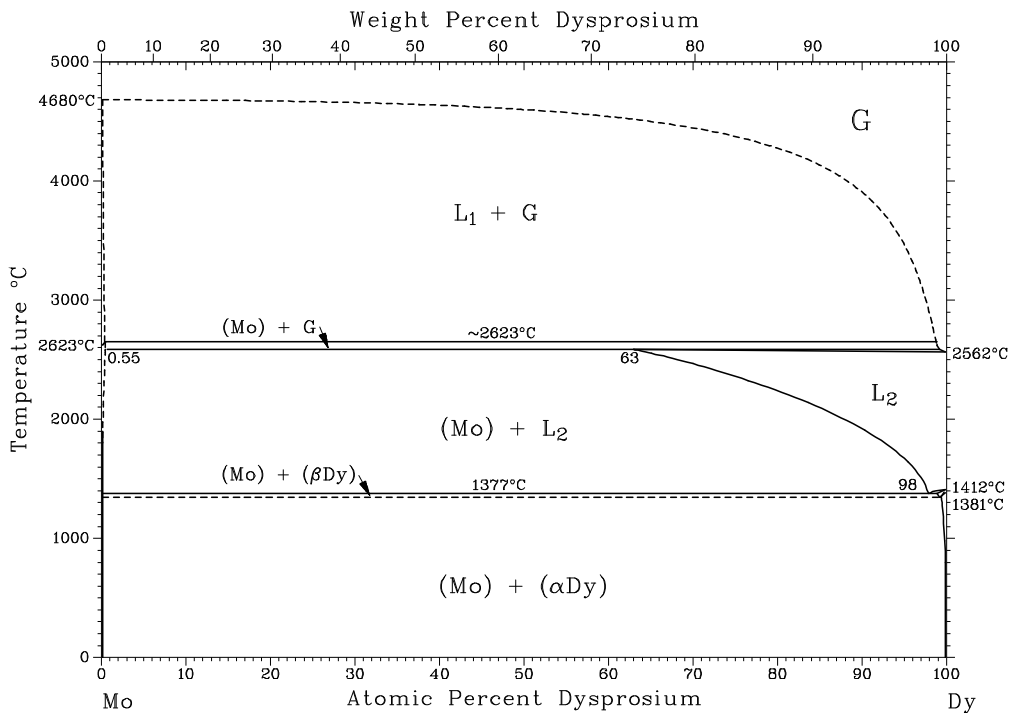


Figure (AIV.4) : Organigramme «Convo4» de l'algorithm 4 de calcul semi-intégral m de la densité de courant.

Annexe V

Diagrammes de phases de Dy avec Mo, Ni et Cu



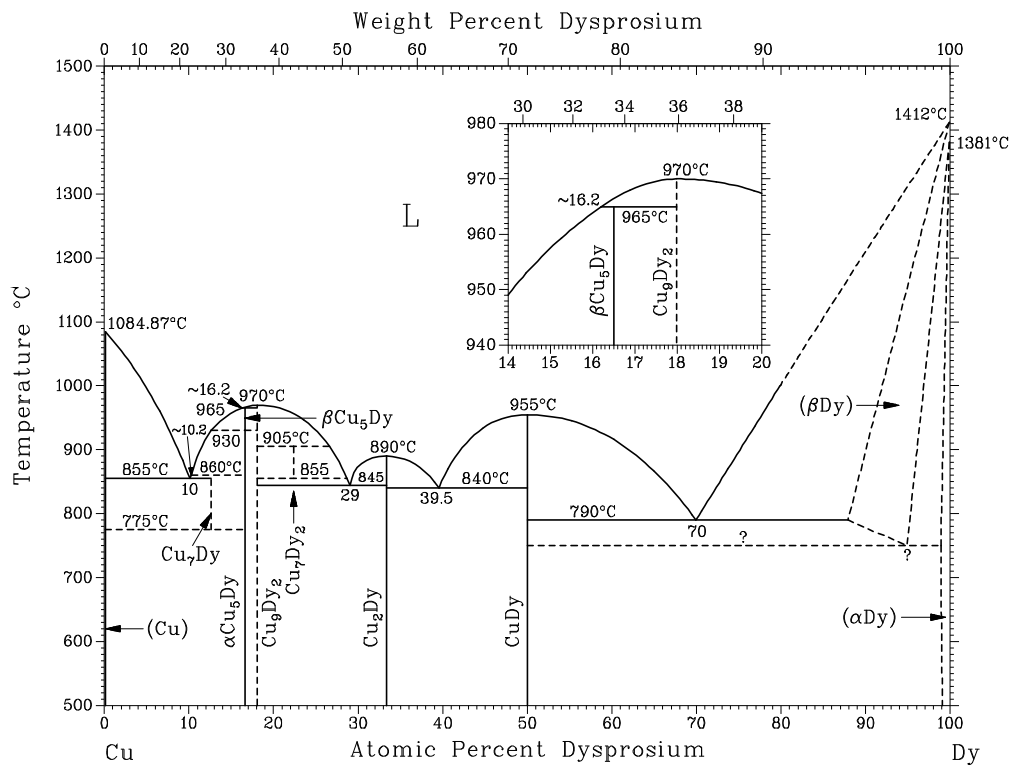


Figure (AV.1) : Les diagrammes de phases de Dy avec les métaux utilisés dans l'étude du comportement du dysprosium [4].

Bibliographie des annexes

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, «Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications», 2nd. Ed., John Wiley & Sons, Inc., (2001) New York.
- [2] T.S. Peterson, Calculus, Ed. Harper (1960), New York.
- [3] K.B. Oldham, J. Spanier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 26 (1970) 331.
- [4] Binary Alloy Phase Diagrams, S.E., ASM International, (1996).

Liste des figures

Figure (II.1) : Voltampérogrammes théoriques adimensionnels relatifs à l'oxydation anodique d'un métal, calculer par «QREV», pour $\alpha=\beta=0,5$, INIT=-50, LIMIT=0, dans le cas où le système est : (a) réversible ($\omega=0$), (b) quasi-réversible ($\omega=10^5$), (c) irréversible ($\omega=10^{12}$).

Figure (II.2) : Voltampérogramme dimensionnel théorique calculé pour : INIT=-50, LIMIT=10, $\alpha=0,5$, $\beta=0,5$, $n=2$, $T= 873$ K, $v=0.5$ V.s⁻¹, $\omega=10^5$, $D_{M^{n+}} = 10^{-5}$ cm².s⁻¹.

Figure (II.3) : Division de la courbe expérimentale $i(t)$ en fonction du temps t pour l'évaluation numérique de $m(t)$.

Figure (II.4) : Algorithme général d'intégration et de dérivation.

Figure (II.5) : Courbes convoluées des voltampérogrammes de la figure (II.1) calculées pour : (a) réversible ($\omega=0$), (b) quasi-réversible ($\omega=10^5$), (c) irréversible ($\omega=10^{12}$).

Figure (II.6) : Courbe convoluée et paramètres spécifiques H et L du système quasi-réversible (b) de la figure (II.1).

Figure (II.7) : Influence du paramètre ω sur les voltampérogrammes quasi-réversibles à $E_\lambda=0$ et $\alpha=\beta=0,5$ pour : (a) $\omega=10^3$, (b) $\omega=10^5$.

Figure (II.8) : Influence du paramètre ω sur les courbes convoluées de la figure (II.7).

Figure (II.9) : Influence de α et β sur les voltampérogrammes et leurs courbes convoluées à $\alpha+\beta=1$, $E_\lambda=0$ et $\omega=10^5$ pour : (a) $\alpha=\beta$ ($\alpha=\beta=0,5$), (b) $\alpha>\beta$ ($\alpha=0,6$ et $\beta=0,4$), (c) $\alpha<\beta$ ($\alpha=0,4$ et $\beta=0,6$).

Figure (II.10) : Influence de α et β sur les voltampérogrammes et leurs courbes convoluées à $\alpha+\beta\neq 1$ avec $\alpha+\beta>1$, $E_\lambda=0$ et $\omega=10^5$ pour : (a) $\alpha=\beta$ ($\alpha=\beta=0,5$), (b) $\alpha>\beta$ ($\alpha=0,8$ et $\beta=0,4$), (c) $\alpha<\beta$ ($\alpha=0,4$ et $\beta=0,8$).

Figure (II.11) : Influence de α et β sur les voltampérogrammes et leurs courbes convoluées à $\alpha+\beta\neq 1$ avec $\alpha+\beta<1$, $E_\lambda=0$ et $\omega=10^5$ pour : (a) $\alpha=\beta$ ($\alpha=\beta=0,5$), (b) $\alpha>\beta$ ($\alpha=0,4$ et $\beta=0,2$), (c) $\alpha<\beta$ ($\alpha=0,2$ et $\beta=0,4$).

Figure (II.12) : Influence de E_λ sur les voltampérogrammes et leurs courbes convoluées à $\omega=10^5$ et $\alpha=\beta=0.5$, pour : (a) $E_\lambda = -1$, (b) $E_\lambda = 0$, (c) $E_\lambda = +1$.

Figure (III.1) : Photographie de l'ensemble du montage expérimental utilisé.

Figure (III.2) : Photographie et schéma général de la cellule de travail : (1) creuset en carbone vitreux, (2) creuset de garde en graphite, (3) couvercle en graphite, (4) sas d'introduction des

solutés et des électrodes de travail, (5) amenées de courant avec des électrodes, (6) tête de la cellule avec système de refroidissement à eau.

Figure (III.3) : Présentation schématique des amenées de courant et des électrodes : (1) colle Araldite, (2) gaine d'alumine, (3) tige en inconel, (4) embout en graphite ou inconel, (5) électrode.

Figure (III.4) : Schéma du circuit de vide : (1) vannes de vide, (2) cellule, (3) jauge de Pirani, (4) piège à azote liquide, (5) piège à zéolithes, (6) pompe à vide.

Figure (III.5) : Schéma du circuit d'argon : (1) bouteille d'argon, (2) cartouche désoxygénante et déshydratante, (3) débitmètre, (4) cellule de travail, (5) sas d'introduction, (6) cartouche contenant le silicagel et les zéolithes, (7) système anti-retour.

Figure (IV.1) : Voltampérogramme Re et courbe convoluée ReC de l'oxydation du rhénium métal dans (LiF-NaF-KF) fondu à $T=873$ K et $v=1$ V/s.

Figure (IV.2) : Tracé des droites de Tafel du voltampérogramme Re de l'oxydation du rhénium métal dans (LiF-NaF-KF) fondu à $T=873$ K et $v=1$ V/s.

Figure (IV.3) : Courbes théoriques $C1$ et $C2$ calculées avec les paramètres du tableau (IV.3) comparées à la courbe expérimentale Re dans le cas d'échange de six électrons.

Figure (IV.4) : Courbes théoriques $C1$ et $C2$ calculées avec les paramètres du tableau (IV.4) comparées à la courbe expérimentale Re dans le cas d'échange d'un électron.

Figure (V.1) : Diagramme $E-pO^{2-}$ théorique de différentes espèces de dysprosium à 840 °C en milieu LiF-CaF₂ pour une concentration en DyF₃ de 0,1 mol/kg.

Figure (V.2) : Voltampérogramme cyclique montrant les limites, anodique d'oxydation de Mo et cathodique de réduction de Li⁺, tracé sur Mo, $S=0,314$ cm² dans le mélange eutectique (LiF-CaF₂) à 840 °C, $v=0,1$ V/s, CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

Figure (V.3) : Organigramme général de travail et d'analyse.

Figure (V.4) : Voltampérogramme cyclique de DyF₃ (0.076 mol/kg) tracé sur Mo ($S= 0.4$ cm²) dans l'eutectique (LiF-CaF₂) à 870 °C, $v=0.1$ V/s, CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

Figure (V.5) : Evolution linéaire de la densité de courant avec la concentration de DyF₃ dans le solvant (LiF-CaF₂) réalisée à partir des Voltampérogramme cycliques tracés sur électrode de Mo à $T=840$ °C, $v=0,1$ V/s, CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

Figure (V.6) : Evolution linéaire de la densité de courant de réduction de DyF₃ avec la racine carrée de la vitesse de balayage, ($i_p=f(v^{1/2})$), tracés sur une électrode de Mo ($S=0,283$ cm²), dans le système (LiF-CaF₂-DyF₃ (0,047 mol/kg)), à $T=840$ °C, CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

Figure (V.7) : Evolution de chronopotentiogrammes avec la densité de courant imposée du système LiF-CaF₂-DyF₃ (0,147 mol/kg) à $T=870$ °C, tracés sur une électrode de Mo ($S=0,392$ cm²), CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

Figure (V.8) : Evolution linéaire de $it^{1/2}$ avec la densité de courant imposée, tracée d'après une série de chronopotentiogrammes du système LiF-CaF₂-DyF₃ ($2,94 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³) à T=870 °C, ET : Mo (S=0,392 cm²), CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

Figure (V.9) : Voltampérogramme à vague carrée de DyF₃ (0.071 mol/kg) à 840 °C et f = 9 Hz, ET : Mo (S = 0.314 cm²), CE : Graphite, Quasi référence : Pt.

Figure (V.10) : La courbe $\delta I_p = f(f^{1/2})$ dans la gamme [9-70 Hz], à T=900 °C et pour une concentration de DyF₃ égale à 0.11 mol/kg. ET : Mo, CE : Carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

Figure (V.11) : Variation linéaire de $\ln(D)=l/T$ à différentes températures pour une concentration de $9,38 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ de DyF₃.

Figure (V.12) : Voltampérogramme cyclique (E-I) (gris) avec ses courbes semi-intégrales (E-m) (noires) du système LiF-CaF₂-DyF₃ ($2,45 \cdot 10^{-4}$ mol/ml) tracé sur électrode de Mo à T=840 °C et v=0,1 V/s, CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

Figure (V.13) : Comparaison des voltampérogramme cycliques du système LiF-CaF₂-DyF₃ (0,092 mol/kg) sur Mo, Ni et Cu à T=840 °C, v=0,1 V/s, CE : carbone vitreux, Quasi-référence : Pt

Figure (V.14) : Chronopotentiogrammes à circuit ouvert du système LiF-CaF₂-DyF₃ (0,092 mol/kg) sur : (a) électrode de Ni à T= 900 °C, (b) électrode de Cu à T= 870 °C, CE : carbone vitreux, Quasi référence : Pt.

Figure (V.15) : Différentes micrographies MEB et analyses EDS de la section d'une électrode de nickel après réduction de Dy(III) à : (a) $i = -15$ mA.cm⁻², T = 870 °C et t = 3600 s. (b) $i = -150$ mA.cm⁻², T = 870 °C et t = 1200 s.

Figure (V.16) : Différentes micrographies MEB et analyses EDS de la section d'une électrode de cuivre après réduction de Dy(III) à : (a) $i = -16$ mA.cm⁻², T = 870 °C, et t = 3600 s. (b) $i = -120$ mA.cm⁻², T = 870 °C et t = 1200 s.

Figure (AII.1) : Organigramme «QREV» de calcul des voltampérogrammes et des courbes convoluées.

Figure (AIV.1) : Organigramme «Convo1» de l'algorithme 1 de calcul semi-intégral m de la densité de courant.

Figure (AIV.2) : Organigramme «Convo2» de l'algorithme 2 de calcul semi-intégral m de la densité de courant.

Figure (AIV.3) : Organigramme «Convo3» de l'algorithme 3 de calcul semi-intégral m de la densité de courant.

Figure (AIV.4) : Organigramme «Convo4» de l'algorithme 4 de calcul semi-intégral m de la densité de courant.

Figure (AV.1) : Les diagrammes de phase de Dy avec les métaux utilisés dans l'étude du comportement du dysprosium.

Liste des tableaux

Tableau (IV.1) : Valeur de la densité de courant (i), la semi-intégrale de la densité de courant (m) et le potentiel standard (E^0) dans la région de potentiel à courant nul.

Tableau (IV.2) : Valeurs du potentiel standard en fonction du nombre d'électrons échangés.

Tableau (IV.3) : Paramètres des courbes théoriques calculées dans le cas d'échange de six électrons.

Tableau (IV.4) : Paramètres des courbes théoriques calculées dans le cas d'échange d'un électron.

Tableau (V.1) : Valeurs des coefficients de diffusion de Dy(III) à différentes températures pour une concentration de $9,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ de DyF_3 .

Tableau (V.2) : Les f_{em} et les énergies libres de Gibbs calculées pour les différents composés intermétalliques de Dy-Ni et Dy-Cu.

Résumé

Cette thèse concerne l'étude du comportement électrochimique de deux systèmes quasi-réversibles dans les fluorures fondus : (i) l'oxydation anodique du rhénium métal et (ii) la réduction cathodique des ions de dysprosium Dy(III). Le rhénium et le dysprosium sont deux métaux d'intérêt industriel et stratégique.

Peu d'études mécanistique ou thermodynamique concernant le rhénium sont disponibles. Cependant, plusieurs travaux métallurgiques et structuraux concernant l'électrodéposition du rhénium métal ont été effectués sur différents substrats dans les sels fondus. Pour comprendre les mécanismes de réduction de sels de rhénium et la formation du rhénium métal dans les fluorures fondus, nous avons étudié le comportement de l'oxydation anodique du rhénium dans les mêmes milieux. D'abord, nous avons effectué une étude théorique dans le but d'avoir des outils théoriques qui vont être utilisés dans le diagnostic et l'analyse des voltampérogrammes expérimentaux. Nous avons pu établir les voltampérogrammes cycliques théoriques relatifs à l'oxydation anodique des électrodes métalliques et nous avons également élaboré un programme informatique permettant leurs analyses par la technique de semi-intégration. Ensuite, nous avons montré la possibilité de déterminer le potentiel standard d'un couple rédox métallique dont la cinétique est quasi-réversible à partir de son voltampérogramme. De plus, nous avons appliqué les résultats obtenus sur les courbes de rhénium ce qui nous a permis de calculer le potentiel standard de son couple rédox, ses coefficients de transfert de charges et la simulation de ses voltampérogrammes théoriques.

Concernant l'étude de la réduction cathodique des ions de dysprosium Dy(III), nous avons d'abord pu élucider le mécanisme de réduction et de déterminer le coefficient de diffusion de cet ion sur une cathode inerte en molybdène. Sur d'autres matériaux d'électrodes, dits réactifs (cuivre, nickel) la réduction des ions Dy(III) conduit au dépôt de composés intermétalliques identifiables par mesure de dépolarisation de la réaction cathodique associée à leur énergie de formation.

Mots clés : rhénium, dysprosium, convolution, voltampérométrie, voltampérométrie à vague carrée, fluorures fondus, alliages de surface.

Abstract

This thesis aimed to study the electrochemical behaviour of two quasi-reversible systems in molten fluorides: (i) the anodic oxidation of rhenium metal and (ii) the cathodic reduction of dysprosium Dy(III) ions. Rhenium and dysprosium the both metals have industrial and strategic interest.

Few mechanistic or thermodynamic studies concerning rhenium are available. However, several metallurgical and structural works concerning the electrodeposition of rhenium metal were carried out on various substrates in molten salts. To understand the mechanisms of rhenium salt reduction and the formation of rhenium metal in molten fluorides, we studied the behaviour of the anodic oxidation of rhenium in the same mediums. Initially we carried out a theoretical study with an aim of having theoretical tools which will be used in the diagnosis and the analysis of the experimental voltammograms. We could establish the theoretical cyclic voltammograms relating to the anodic oxidation of the metal electrodes and we also elaborate a data-processing program allowing their analyses by the technique of semi-integration. Then, we showed the possibility of determining the standard potential of a redox metal couple where the kinetic is quasi-reversible from its voltammogram. Moreover, we applied the results obtained to the rhenium curves what allowed us to calculate the standard potential of its redox couple, its charge transfer coefficients and the simulation of its theoretical voltammograms.

Concerning the study of the cathodic reduction of the dysprosium Dy(III) ions, the mechanism was determined as a single step reaction with the exchange of three electrons. The quasi-reversibility of the system was verified by the difference between the reduction and reoxidation potentials. The characteristic parameters of the system were determined by the application of various electrochemical methods, namely, the cyclic voltammetry, the square wave voltammetry and chronopotentiometry. The extraction process of dysprosium in metallic or allied forms on diverse substrates was carried out by using different electrochemical methods.

Key words: rhenium, dysprosium, convolution, cyclic voltammetry, square wave voltammetry, fluorides melts, surface alloys.

ملخص :

هذه الأطروحة تتعلق بدراسة السلوك الكهروكيميائي لنظامين شبه عكوسين في الفلوريدات الذائبة : (أ) الأكسدة المصعدية لمعدن الرينيوم و (ب) الإرجاع المهبطي لأيونات الديسبروسيوم Dy(III). الرينيوم والديسبروسيوم هما معدنين ذوي أهمية صناعية و إستراتيجية.

دراسات آلية و ترموديناميكية قليلة تخص الرينيوم قد أجريت فيما يتعلق بالتوضيح الكهربائي لمعدن الرينيوم على العديد من المواد في الأملاح الذائبة. لفهم آليات إرجاع أملاح الرينيوم وتكون الرينيوم المعدني في الفلوريدات الذائبة قمنا بدراسة سلوك الأكسدة المصعدية للرينيوم في نفس الأوساط. أولاً، استطعنا أن إعداد فولتوميتر وغرامات الحلقية النظرية الخاصة بأكسدة الأقطاب المعدنة و كذلك قمنا بإعداد برنامج آلي يسمح بتحليلها بطريقة نصف التكامل. بعد ذلك، قمنا بإثبات إمكانية تعيين الكمون القياسي لزوج مؤكسد-مرجع معدني أين التحريك يكون شبه عكوس و هذا من خلال فولتوميتر وغرامه. بالإضافة، قمنا بتطبيق النتائج المحصلة على منحنيات الرينيوم، الشيء الذي سمح لنا بحساب الكمون القياسي لزوجه المؤكسد-المرجع، معاملات انتقال الشحن لديه و كذا محاكاة فولتوميتر وغراماته النظرية .

فيما يتعلق بدراسة الإرجاع المهبطي للديسبروسيوم، فقد تم تعيين آلية إرجاع أيونات الديسبروسيوم Dy(III) ، ويتعلق الأمر بمعادلة وحيدة الخطوة يتم فيها تبادل ثلاثة إلكترونات. عكوسية النظام قد أثبتت بفارق بين كموني الإرجاع و إعادة الأكسدة. الثابت المميزة لهذا النظام قد عينت باستعمال مختلف الطرق الكهروكيميائية، المتمثلة في : الفولتوميترية الحلقية، فولتوميترية الموجة المربعة وطريقة القياس الكموني. طريقة استخلاص الديسبروسيوم على شكله النقي أو المسبك على العديد من المواد تمت دراستها أيضا باستعمال مختلف الطرق الكهروكيميائية.

كلمات مفتاحية: الرينيوم، الديسبروسيوم، الفلية، الفولتوميترية الحلقية، فولتوميترية الموجة المربعة، فلوريدات ذائبة، سبائك سطحية.