

ETUDE PHOTOELECTROCHIMIQUE DE COUCHES PASSIVES A LA SURFACE DU FER

Reçu le 03/06/2000 - Accepté le 26/06/2001

Résumé

Des études photoélectrochimiques des couches passives sur le fer pur (99,9999%), réalisées en milieu alcalin KOH 1M ou en présence du couple rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, sont présentées. La photoréactivité de ces couches vis-à-vis de l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a montré le caractère photo-accepteur des états de surface.

Les photocourants représentés suivent un modèle de Poole-Frenkel et sont modifiés par l'addition de quantité croissante de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Mots clés : Fer, couche passive, photocourants, photoréactivité, états localisés.

Abstract

Photoelectrochemical studies are made on pure iron passive films (99,9999%) in alkaline medium KOH 1M or in the presence of the redox system $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. The photoreactivity of these layers with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ has showed the photo-acceptor character of surface states.

The Poole-Frenkel model can be applied to the photocurrents are altered by an increasing addition of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Key words : Iron, passive layer, photocurrents, photoreactivity, localized states.

F. ROUINA

Laboratoire de
Matériaux Inorganiques
Centre Universitaire M. Boudiaf
BP 166, route d'Ichbilila
28000 M'sila, Algérie

ملخص

قمنا بدراسة طبقات سلبية من أكسيد الحديد النقي (99,9999 %) في وسط قاعدي (KOH 1M) أو مع النظام المرجع المؤكسد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ بطريقة كهروكيميائية-ضوئية، كما تم تحديد خاصية الإستقبال الضوئي (photoaccepteur) لهذه السطوح بدراسة فعاليتها الضوئية مع الأيون المؤكسد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

باستعمالنا لنموذج بول-فرنكل لدراسة التيار الكهرو-ضوئي وجدنا أن هذا الأخير يتغير بزيادة كمية $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

الكلمات المفتاحية: الحديد، طبقات سلبية، التيار الكهرو-ضوئي، فعاليتها الضوئية، حالات محددة.

L'étude du comportement de l'interface fer/oxyde de fer/solution alcaline présente un intérêt certain en vue de son utilisation dans diverses cellules électrochimiques comme anode pour batteries alcalines [1]. Cette étude doit permettre aussi une meilleure compréhension des problèmes de la corrosion du fer dans les alcalis et de sa protection par passivation.

La photoexcitation des films passifs est une des rares méthodes d'étude in situ pour caractériser ces films [2,3]. Leurs propriétés optiques et électroniques peuvent être décrites par cette méthode. Le film passif du fer est composé d'un ou de plusieurs des oxydes suivants, $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeOOH ou d'une structure complexe de Fe_2O_3 [4,5]. Ce dernier montre un comportement semi-conducteur de type n [6-8].

Les couches passives du fer étudiées dans ce travail sont préparées par la méthode de voltampérométrie cyclique, par polarisation multicyclique. Cette méthode a fait l'objet d'une étude décrite par [9]. Les épaisseurs de films obtenues sont évaluées à partir de la mesure de la variation intensité-temps selon la méthode potentiostatique, elles sont de l'ordre de 3 à 5 nm.

Le but de ce travail est la caractérisation photoélectrochimique de ces couches passives. Nous décrivons dans cette étude :

-le comportement photoélectrochimique de cette couche dans KOH 1M seul.

-la comparaison de la réactivité de cette couche avec le couple rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ dans l'obscurité et sous éclairage.

-la photoréactivité de cette couche et sa sensibilité à la concentration de

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ par additions successives de l'ion rédox dans la solution alcaline.

L'étude de la photoréactivité des couches passives sur le fer a permis la détermination du potentiel de bande plate, le type de conduction et la distribution des porteurs de charges dans ces couches. Cette méthode a permis, en outre, de mettre en évidence les mécanismes de réactions rédox à l'interface film/électrolyte.

PARTIE EXPERIMENTALE

La principale technique expérimentale utilisée dans cette étude est la méthode photoélectrochimique pour la mesure des photocourants en fonction de l'énergie de la radiation de la lumière incidente et du potentiel d'électrode. La mesure des courbes de polarisation est réalisée pour comparer la réactivité de la couche passive avec le couple rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ dans l'obscurité (courbes stationnaires courant-potential) et sous éclairage (courbes photocourant-potential), en utilisant la technique de l'électrode à disque tournant.

Une cellule à trois électrodes avec une fenêtre optique en quartz est utilisée, elle comporte des passages coniques rodés femelles sur lesquels viennent s'adapter, une entrée et une sortie de gaz Argon pour éliminer l'oxygène dissous dans l'électrolyte, une électrode de travail, une contre-électrode de platine et une électrode de référence au calomel $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ à KCl saturé et plongée dans un compartiment séparé de la cellule principale.

Tous les potentiels d'électrode sont exprimés par rapport au potentiel de l'électrode au calomel (ECS). Les mesures sont faites à température ambiante.

Les électrodes sont préparées à partir d'une section droite d'un barreau de 5 mm de diamètre en Fer très pur (99,9999%) noté Fe (P).

La couche passive est d'abord formée sur l'électrode fraîchement polie en milieu KOH 1M, par polarisation cyclique entre -1,15 et 0V/ECS [9], jusqu'à ce que le voltampérogramme demeure stable (après environ 30 cycles). Cette partie de l'étude est décrite dans [9].

Toutes les solutions, KOH 1M ($\text{pH} = 14$) (R.P. Normapure); $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (R.P), sont préparées avec de l'eau ultrapure.

Les mesures photoélectrochimiques sont réalisées en éclairant l'électrode de travail avec une lampe au Xénon (KRATOS LH 151) d'une puissance de 900W. Un circuit de refroidissement à eau élimine les infrarouges au début du trajet optique, derrière la lampe. On utilise aussi un monochromateur Jobin-Yvon de 1,5 nm de définition pour des fentes de 2 mm d'ouverture; un potentiostat de fabrication CNRS, avec amplificateur suiveur piloté par un générateur EGG PARC, modèle 175, alimenté par 4 batteries de 12V chacune afin d'éviter les bruits créés par une alimentation sur secteur; un amplificateur PRESTON 8300 XWB, modèle C, avec filtre passe bas.

L'ensemble des courants (photocourants et courants d'obscurité) sont mesurés aux bornes de l'amplificateur suiveur du potentiostat, à l'intérieur duquel se trouve une résistance, de $10^4\Omega$, placée dans le circuit de l'électrode de travail. A cause de la faiblesse des photocourants, nous avons utilisé un montage de séparation automatique des

courants d'obscurité et des photocourants par modulation mécanique de l'intensité lumineuse. Les photocourants sont détectés et mesurés à l'aide d'une détection synchrone ATNE, modèle ADS II commandé par un modulateur de lumière (Light-chopper). La fréquence de modulation est de 6,4 Hz durant les expériences pour permettre la mesure de photocourants stationnaires. Les photocourants sont mesurés et enregistrés, suivant les expériences, soit en lumière polychromatique, soit en lumière monochromatique qui peut varier de 250 à 700 nm.

Les courbes de polarisation sont enregistrées en utilisant une table traçante type IFELEC IF 6700 à deux voies y_1 et y_2 (avec y_1 = la mesure du courant d'obscurité et y_2 = la mesure du photocourant). Les photocourants qui sont notés i_{ph}^* , obtenus par chaque énergie lumineuse monochromatique sont ceux corrigés du flux de photons afin de normaliser ces photocourants.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Comportement photoélectrochimique de la couche passive du Fe dans KOH 1M

La figure 1 représente une courbe expérimentale de la photoréactivité i_{ph} -E de la couche passive du Fe (P) dans KOH 1M réalisée sous lumière polychromatique.

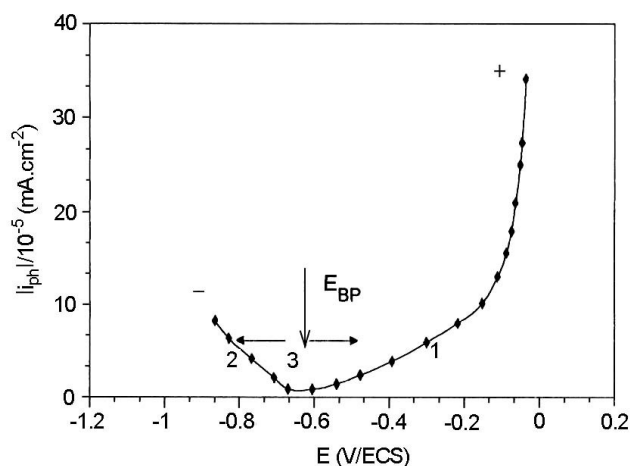


Figure 1: Variation du photocourant en fonction du potentiel de l'électrode passive de Fe (P) dans KOH 1M sous lumière polychromatique.

Cette courbe montre:

Zone 1: des photocourants positifs très importants apparaissant à $E > -0,64\text{V}$. Dans ce domaine, la couche passive est stable. En effet, l'auteur [9] a montré que dans cette zone entre -0,64 et 0V la densité de courant est faible et reste invariante en fonction du nombre de cycles de balayage. Ces photocourants sont dus à la réaction des trous photogénérés avec les ions OH^- dans l'électrolyte. Ceci est caractéristique des films semi-conducteurs de type n [6,8].

Zone 2: des photocourants négatifs faibles à $E < -0,64\text{V}$. Dans ce domaine, entre -0,64 et 0,9V la couche n'est que faiblement détruite [9] correspondant au domaine d'apparition de photocourants négatifs qui ne sont montrés

ici que pour mettre en évidence le potentiel de bande plate. Ces photocourants peuvent être dus à l'interaction des électrons photogénérés avec l'électrolyte quand la bande de conduction est inclinée vers le bas.

Zone 3: le potentiel de bande plate ($E_{BP} = -0,64V/ECS$), est situé dans le domaine du potentiel de changement du signe du photocourant. Cette valeur de E_{BP} est comparable à celle trouvée par [10] dans les mêmes conditions.

Comparaison de la réactivité de la couche passive du Fe (P) avec le couple rédox $[Fe(CN)_6]^{4-}/ [Fe(CN)_6]^{3-}$ dans l'obscurité et sous éclaircissement.

La figure 2 montre les courbes de polarisation de cette couche passive avec le couple rédox $[Fe(CN)_6]^{4-}/ [Fe(CN)_6]^{3-}$ dans l'obscurité (Fig. 2a) et sous radiation monochromatique (Fig. 2b).

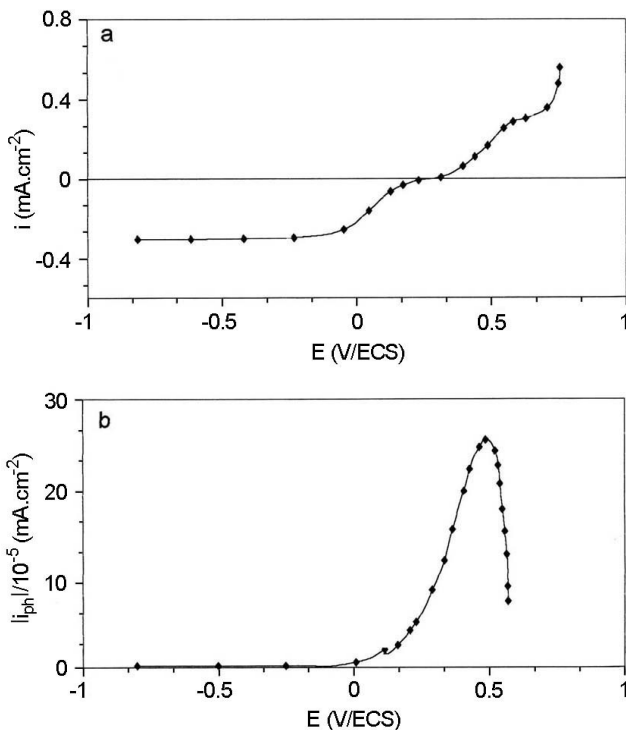


Figure 2: (a) Courbes de polarisation dans l'obscurité de $[Fe(CN)_6]^{4-} = [Fe(CN)_6]^{3-} = 0,01M$ dans KOH 1M pour l'électrode passive de Fe (P), $v = 2mV/s$, (b) Variation du photocourant en fonction du potentiel dans les mêmes conditions que dans a) avec $\lambda = 500$ nm.

Dans la figure 2a il apparaît:

- un courant anodique à E supérieur au potentiel réversible du couple rédox ($E_r = 0,22V$) suivi d'un courant correspondant au dégagement d'oxygène.
- un courant cathodique à $E < E_r$ suivi d'un palier qui correspond au courant de diffusion limite.

La fig.2b montre un photocourant positif important dans tout le domaine de potentiel étudié, en particulier à $E > 0V/ECS$ avec un maximum à $E = 0,46V/ECS$.

Dans l'obscurité, les deux réactions cathodique et anodique ont lieu avec les espèces rédox par un tunneling

d'électron à partir de la bande de conduction vers l'électrolyte puisque les électrons sont les porteurs majoritaires dans la couche de déplétion.

Lorsque la surface est éclairée, dans la zone de passivité, le film est positivement polarisé par rapport au potentiel de bande plate, donc les bandes sont courbées vers le haut et la concentration des électrons à l'interface est extrêmement faible. Dans ce cas il n'y a pas de réduction résultant du phototunneling des électrons du substrat à travers la couche passive. Les trous photogénérés dans la bande de valence réagissent avec l'espèce $[Fe(CN)_6]^{4-}$ pour donner un photocourant positif (Fig. 2b).

La figure 3 montre les courbes expérimentales de la variation du photocourant en fonction du potentiel, pour plusieurs longueurs d'onde, en milieu électrolyte alcalin KOH 1M en présence de l'ion rédox $[Fe(CN)_6]^{4-}$ avec une concentration de 0,01M. On peut voir que pour toutes les longueurs d'onde, un pic bien défini est observé à environ +0,46V.

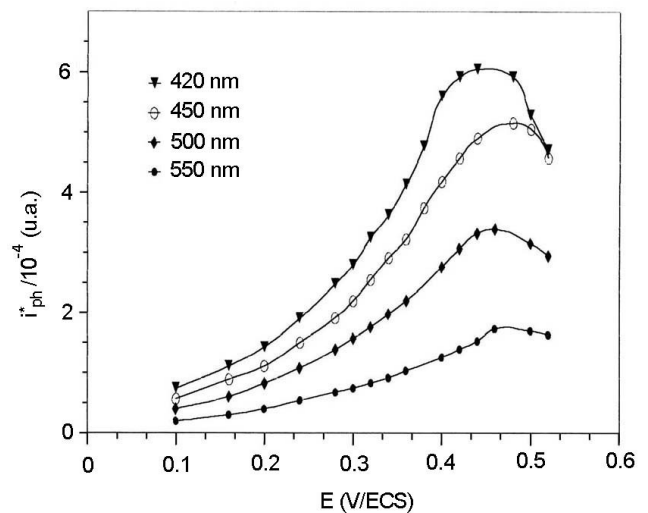


Figure 3: Variation photocourant-potential en fonction de la longueur d'onde dans 0,01M de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ en milieu KOH 1M pour l'électrode passive de Fe (P).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Stimming *et al.* [11] pour les couches passives préparées potentiostatiquement. L'invariance du photocourant en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode montre que l'effondrement de ces photocourants à $E > 0,5$ V résulte du début de changement de comportement de l'électrode. Ce phénomène correspond au début de la zone transpassive.

Pour les matériaux non-cristallins, à des surtensions relativement élevées la photoexcitation du film passif peut montrer une dépendance du photocourant en fonction du champ électrique selon le modèle de Poole-Frenkel [12]. Cet effet a été observé pour des semi-conducteurs amorphes et des films fortement désordonnés où la présence d'un champ électrique F diminue l'énergie d'ionisation des états localisés impliqués dans le processus de photoexcitation.

Ainsi, le photocourant est donné par [12] :

$$I_{ph} = \exp(\beta F^{1/2} / KT) \quad (1)$$

où $\beta = (e^3 / \pi \epsilon \epsilon_0)^{1/2}$

avec:

β : coefficient de Poole-Frenkel

ϵ, ϵ_0 : la constante diélectrique, respectivement, de l'oxyde et du vide.

e : la charge de l'électron.

K : la constante de Boltzmann.

T : la température absolue.

et $F = (E - E_{BP}) / d$,

d : l'épaisseur de la couche de charge d'espace.

E : le potentiel d'électrode.

E_{BP} : le potentiel de bande plate.

La figure 4 montre la relation $\text{Ln}.i^*_{ph}$ en fonction de $(E - E_{BP})^{1/2}$ issue de l'expression (1).

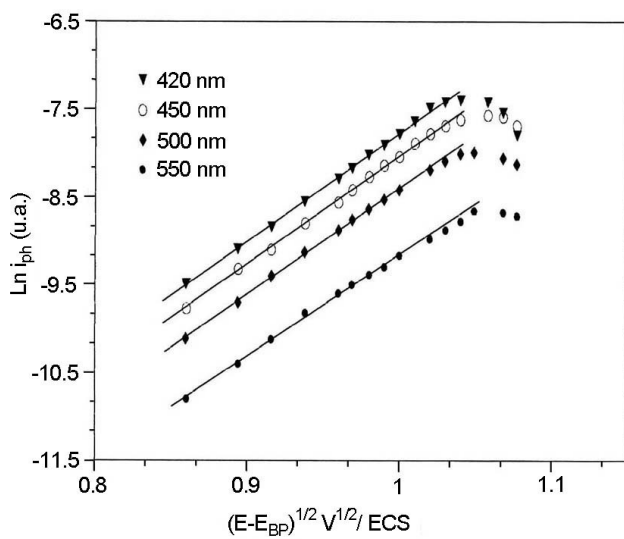


Figure 4: Représentation de Poole-Frenkel de l'électrode passive de Fe (P) dans 1M KOH avec $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 0,01\text{M}$ en fonction de la longueur d'onde.

Un comportement linéaire est observé pour toutes les longueurs d'onde à partir des faibles surtensions jusqu'au photocourant du pic précédemment décrit. Ces droites sont parallèles conduisant à une valeur de $\epsilon \approx 30$ (en prenant $d = 3\text{nm}$).

Ceci montre que le modèle de Poole-Frenkel semble applicable impliquant que l'épaisseur de la couche passive soit au moins équivalente à celle de la zone de charge d'espace.

D'après les auteurs [13] on peut conclure qu'un grand nombre des états localisés présents dans le gap optique du film prend part aux processus de photoexcitation.

Photoréactivité de la couche passive. Effet de la variation de la concentration de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

La figure 5 montre la représentation de Poole-Frenkel pour un milieu KOH 1M seul (courbe 1) et en présence du couple rédox (courbes 2 et 3). En milieu KOH 1M nous remarquons une inflexion du photocourant aux potentiels intermédiaires puis une deuxième portion linéaire parallèle à la première.

Dans les courbes 2 et 3 nous remarquons que l'addition progressive de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ dans la solution de KOH 1M supprime cet effet d'inflexion.

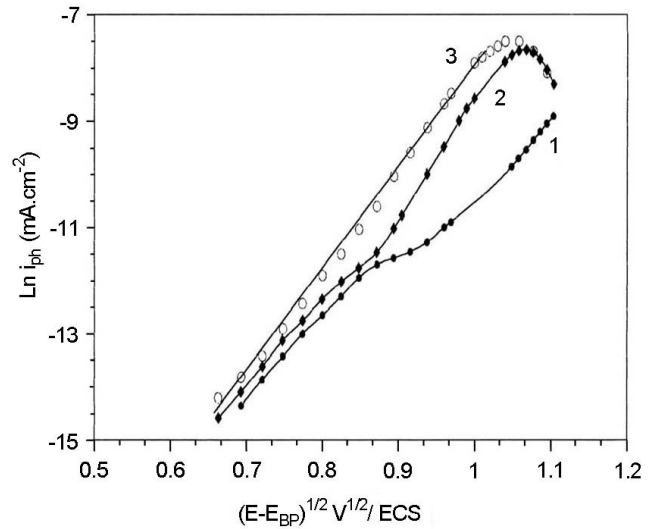


Figure 5: Représentation de Poole-Frenkel de l'électrode passive de Fe (P) dans 1M KOH avec une longueur d'onde $\lambda = 400\text{ nm}$: (1) Sans $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, (2) avec $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 2,4.10^{-3}\text{ M}$; (3) avec $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 7,4.10^{-3}\text{ M}$.

L'addition d'une quantité suffisante de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (courbe 3, avec $C = 7,4.10^{-3}\text{ M}$) donne une relation de Poole-Frenkel valable dans tout le domaine de potentiel étudié. Une concentration supérieure de l'ion rédox donne la même borne que la courbe 3.

La modification de la forme de la courbe semble être due à la différence de la cinétique de réaction de l'ion rédox et de OH^- avec les trous photogénérés permettant dans le cas du système rédox une consommation des trous photogénérés suffisamment rapide pour empêcher leur accumulation en surface. Lorsqu'il y a accumulation, en milieu KOH 1M seul, les effets électrostatiques résultants sont probablement responsables de l'inflexion des courbes [14]. Ceci est conforme à la disparition des photocourants transitoires observée au cours d'une étude réalisée par les auteurs [10] sur électrodes passives de fer lors de l'addition de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ prenant en compte le fait que le rapport des cinétiques de capture des trous par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ comparé à OH^- a donné $\sigma [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \sigma \text{OH}^- = 10^5$.

CONCLUSION

La photoexcitation de couches passives d'oxyde de fer formées par la méthode multicyclique en milieu alcalin a montré:

- qu'il existe un grand nombre d'états localisés dans le gap optique qui prennent part aux processus de transfert de charges. Ceci est cohérent avec le modèle de Poole-Frenkel qui semble applicable. La couche passive d'oxyde du fer formée par polarisation cyclique se comporte ainsi comme un semi-conducteur de type n fortement dégénéré ayant un caractère amorphe marqué, car seul ce type de matériau non cristallin peut montrer une dépendance linéaire du photocourant en fonction du champ électrique [12].

- que la réactivité comparée de cette couche vis à vis des OH^- de l'électrolyte et de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ montre l'effet des charges électrostatiques de surface résultant de l'accumulation de trous photogénérés. Les phénomènes d'accumulation sont conformes à l'apparition de courants d'extinction et de photocourants transitoires. Ces caractéristiques transitoires sont supprimées par l'addition d'une quantité suffisante de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Remerciements

J'adresse mes vifs remerciements à Mr Pierre VENNÉREAU et à Mme Georgette PICQ, Chercheurs au C.N.R.S. (France), pour leurs participations aux discussions et leurs aides positives à cette publication. Je remercie également Mr Taher MOUHANESS, chargé de recherche, pour son aide à la réalisation de la partie expérimentale de ce travail réalisé au Centre de Recherche en Electrochimie Minérale et en Génie des Procédés (C.R.E.M.G.P.) à l'Institut National Polytechnique de Grenoble (France).

REFERENCES

- [1]- Periasamy P., Babu B.R. and Iyer S.V., *J. Power Source*, 58, (1996), p.35; *J. Power Source*, 62, (1996), p. 9.
- [2]- Schmuki P. and Bohni H., *Electrochimica Acta*, 40, (1995), p.775.
- [3]- Breslin C.B., Mac Donald D.D., Sikora E. and Sikora J., *Electrochimica Acta*, 42, (1997), p. 137.
- [4]- Sato N., Kudo K. and Noda T., *J. Electrochem. Soc.*, 127, (1980), p. 55.
- [5]- Cohen M., *in* Passivity of Metals, eds.R.P. Frankenthal and J.Kruger, p.521, Electrochemical Society, Princeton, (1978).
- [6]- Delnik F. and Hackerman N., *in* Proceedings of the Fourth International Symposium on Passivity, Arlie, Virginia, (1977), *The Electrochemical Society* (1978).
- [7]- Stimming U., *in* Passivity of Metals and Semiconducteur, ed. Froment M., Elsevier, Amsterdam, (1985), p. 477.
- [8]- Wilhelm S.M., Yun K.S., Ballenger L.W. and Hackerman N., *J. Electrochem. Soc.*, 126, (1979), p. 419.
- [9]- Rouina F., soumis pour publication au *J. Soc. Alger.Chim.* (1999).
- [10]- Abrantes L.M. and Peter L.M., *J. Electro. Anal. Chem.*, 150, (1983), p. 593.
- [11]- Searson P. C., Stimming U. and Latanision R.M., *Proced. Electrochem.Soc.*86-7, (1986), p. 175.
- [12]- Mott .N.F. and Davis E.A., *Electronic processes in non-crystalline materials* , Clarendon, Oxford (1971).
- [13]- Newmark A.R. and Stimming U., *Electrochim. Acta*, 32, (1987), p. 1217.
- [14]- Lincot D. and Vedel J., *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), p. 4103. □