

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES-ARTOIS**

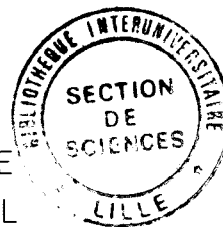
pour obtenir le

TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

Spécialité : Spectrochimie

par

Claude EUSEBE
Ingénieur E.N.S.C.L



*CONTRIBUTION A L'OPTIMISATION DU PROCEDE D'ELECTRODEPOSITION DU ZINC
EN MILIEU SULFATE*

Soutenue le 19 Octobre 1990, devant la Commission d'Examen

Président et
Rapporteur :
Membres :

| | |
|-----|--------------|
| Mr | J. M. LEROY |
| Mr | C. CANOO |
| Mme | E. CHASSAING |
| Mr | J. C. FISHER |
| Mr | M. TRAISNEL |
| Mr | J. WEGRIA |

A MON EPOUSE,

A MON FILS,

**pour leur soutien moral, dans
l'accomplissement de ce travail.**

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé complémentirement dans les laboratoires de l'E.N.S.C.L et de VIEILLE-MONTAGNE FRANCE. Je prie donc, Monsieur le Professeur JM LEROY, Directeur du Laboratoire de Spectrochimie et de Physico-Chimie des Solides à l'E.N.S.C.L , et Monsieur JC VACHER, Directeur Recherche Développement Marketing de Vieille-Montagne, d'accepter mes sincères remerciements pour m'avoir, d'une part autorisé à utiliser leurs installations et d'autre part, gardé leur confiance quant à l'aboutissement de ce travail.

Cette étude, initiée par Noël et Paulette DREULLE, anciens Directeur et Chef de Laboratoire d'Asturienne-France auxquels j'adresse l'expression de ma profonde gratitude, a nécessité pour partie l'utilisation des équipements du C.N.R.S. Je remercie donc tout particulièrement Monsieur VU QUANG, Directeur de Recherche au C.N.R.S, de m'avoir accueilli. Cette partie des travaux n'a d'ailleurs pu être menée à bien que par l'aide de Madame CHASSAING, Chargée de Recherche au C.E.C.M de Vitry, que je prie de trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance pour sa collaboration, et aussi pour avoir accepté d'examiner ce travail.

L'aboutissement de ce projet est aussi le résultat de l'encadrement scientifique et amical de Monsieur M TRAISNEL, Maître de Conférences à l'I.U.T de LILLE, qui m'a constamment accueilli et conforté lors de son élaboration. Je le prie de trouver dans ses quelques mots l'expression de ma profonde gratitude et mes remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je prie également l'encadrement de
VIEILLE-MONTAGNE, et particulièrement:

* Monsieur B POMMERIE, Directeur Audit Interne, Informatique
et Contrôle de Gestion,

* Monsieur E VAN DEN NESTE, Directeur Recherches
Développement et Process,

* Monsieur D ROUSSELLE, Directeur Adjoint Recherches
Développement-Applications,

* Monsieur Ch CANOO, Manager Recherches Développement
Process, qui me fait de plus l'honneur de bien vouloir juger cette
étude,

* Monsieur P CIARLETTA, Environment Manager,

d'accepter l'expression de ma vive reconnaissance pour m'avoir permis
d'effectuer ce travail parallèlement à l'exercice de mes activités
professionnelles.

Je tiens à remercier tout particulièrement
Monsieur JC FISCHER, Professeur à l'Université des Sciences et
Techniques de LILLE, qui a accepté d'examiner ce travail.

Monsieur J WEGRIA, Basic-Research Manager à
VIEILLE-MONTAGNE, Usine d'Auby, a bien voulu juger cette étude, je lui
adresse mes plus sincères remerciements.

Je réitère enfin mes plus vifs remerciements à
Monsieur le Professeur JM LEROY, Directeur du Laboratoire de
Spectrochimie et de Physico-Chimie des Solides à l'E.N.S.C.L, qui me
fait le grand honneur de bien vouloir présider ce jury.

* * *

*

* CONTRIBUTION A L'OPTIMISATION DU PROCEDE *
* D'ELECTRODEPOSITION DU ZINC *
* EN MILIEU SULFATE *

SOMMAIRE

| | Page |
|--|------|
| INTRODUCTION | 4 |
| CHAPITRE 1 : ASPECTS FONDAMENTAUX DE L'ELECTRODEPOSITION DU ZINC..... | 6 |
| § 1 Bases théoriques de l'hydrométallurgie du zinc | 6 |
| A) Le grillage ou désulfuration..... | 9 |
| B) La mise en solution du zinc | 9 |
| C) La purification de la solution neutre de sulfate de zinc..... | 13 |
| D) L'électrolyse du zinc | 14 |
| § 2 Thermodynamique et cinétique électrochimique | 20 |
| § 3 Aspects fondamentaux de l'électrocristallisation .. | 23 |
| CHAPITRE 2 : VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE..... | 27 |
| § 1 Présentation de la méthode..... | 27 |
| § 2 Application à l'électrocristallisation du zinc Synthèse bibliographique | 28 |
| A) Influence de la gélatine ou de la colle | 28 |
| B) Influence de l'antimoine..... | 30 |
| C) Influence de l'étain, du germanium et de l'arsenic..... | 30 |
| D) Influence du nickel et du cobalt..... | 32 |
| E) Conséquences pour l'étude | 32 |
| § 3 Conditions opératoires..... | 34 |
| A) Electrolyte..... | 34 |
| B) Vitesse de balayage..... | 34 |
| C) Choix d'une électrode d'aluminium..... | 35 |
| D) Choix d'un montage de cellule..... | 49 |
| E) Reproductibilité de la méthode..... | 49 |
| F) Vérification de la sensibilité de la méthode aux ajouts de gélatine..... | 52 |
| § 4 Essais systématiques..... | 52 |
| CHAPITRE 3 : COURBES INTENSITE POTENTIEL..... | 57 |
| § 1 Présentation de la méthode..... | 57 |
| § 2 Application à l'étude de l'électrocristallisation du zinc | 57 |
| § 3 Réalisation de l'étude systématique | 58 |
| A) Electrolyte contenant de l'acide sulfurique seul..... | 58 |

| | |
|--|-----|
| B) Electrolyte contenant de l'acide sulfurique et du sulfate de zinc..... | 61 |
| C) Interprétation des résultats..... | 67 |
| CHAPITRE 4 : REALISATION DE DIAGRAMMES D'IMPEDANCE | |
| § 1 Présentation de la méthode..... | 69 |
| A) Généralités..... | 69 |
| B) Principe de la mesure..... | 69 |
| C) Mesures d'impédance et mécanismes réactionnels. | 72 |
| § 2 Réalisation des mesures..... | 73 |
| A) Matériel mis en oeuvre..... | 73 |
| B) Conditions opératoires générales..... | 74 |
| C) Essais préliminaires et optimisation de la méthode de mesure..... | 74 |
| § 3 Réalisation de l'étude systématique et résultats... | 80 |
| § 4 Interprétation des résultats..... | 89 |
| A) Résistance de transfert de charges..... | 89 |
| B) Capacité de double couche électrochimique..... | 89 |
| CHAPITRE 5 : DETERMINATION DES RENDEMENTS FARADIQUES..... | 92 |
| § 1 Présentation de la méthode..... | 92 |
| § 2 Mise en oeuvre dans le cadre de notre étude..... | 92 |
| § 3 Influence de l'antimoine et de la gélatine sur le rendement de courant..... | 94 |
| CHAPITRE 6 : CONVERGENCE DES RESULTATS ET ESSAIS COMPLEMENTAIRES..... | 96 |
| § 1 Confrontation des différents résultats | 96 |
| A) Influence de la gélatine seule..... | 96 |
| B) Influence de l'antimoine seul | 96 |
| C) Influence de l'antimoine et de la gélatine..... | 96 |
| § 2 Essais complémentaires à intensité contrôlée..... | 97 |
| § 3 Modélisation phénoménologique réactionnelle..... | 99 |
| CONCLUSION..... | 103 |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 107 |

INTRODUCTION

La présente étude a pour but une contribution à l'optimisation du procédé d'électrodéposition du zinc en milieu sulfate. Cette opération constitue l'une des étapes importantes de l'élaboration hydrométallurgique du métal.

En Europe, la métallurgie du zinc est apparue dès 1810, dans la région de Liège. Le procédé consistait en une réduction de l'oxyde de zinc par le carbone à température élevée (environ 1000°C) [1][2], ce qui justifie l'appellation de cette technique dite la voie thermique.

Le traitement des minerais de zinc par la voie hydrométallurgique est apparue au début du 20^{ème} siècle et son développement a été considérable. Aujourd'hui, la production mondiale de zinc est de 6.700.000 tonnes par an, obtenue à plus de 90% par le procédé électrolytique. La Communauté Economique Européenne et la France produisent respectivement 1.620.000 tonnes et 260.000 tonnes par an.

Le procédé hydrométallurgique en milieu sulfate [3] permet d'obtenir directement les zincs les plus purs telle par exemple la qualité Z9 titrant au moins 99,995 % de métal.

Dans le minerai, le zinc est accompagné de nombreux éléments. L'électrolyse doit être effectuée à partir d'une solution ayant une pureté et des caractéristiques physiques bien définies. L'hydrométallurgie du zinc nécessite donc la mise en oeuvre d'un nombre important d'étapes plus ou moins complexes sur le plan chimique pour la mise en solution du métal et la purification des solutions obtenues.

Un élément important du prix de revient de l'élaboration du métal est le besoin énergétique. A ce sujet, l'électrolyse est de loin l'étape la plus consommatrice. Il faut en effet réduire, à la cathode, les ions Zn^{++} présents en solution à l'état métallique. Cette réaction est accompagnée, à l'anode, d'un dégagement d'oxygène. Les usines de production ne sont pas identiques. Les différences principales concernent la géométrie des cellules d'électrolyse et des électrodes, la densité de courant appliquée et la composition moyenne de l'électrolyte. En fonction de ces paramètres, la production d'une tonne de zinc métallique par électrolyse nécessite une énergie comprise, le plus souvent, entre 3000 et 3400 kwh.

La réduction électrochimique du zinc est accompagnée, à la cathode, d'une réaction concurrente qui concerne les protons H_3O^+ également présents dans le milieu en raison de l'acidité. Ceci justifie la formation simultanée d'hydrogène, et un rendement de courant de l'électrolyse, par rapport au zinc, inférieur à l'unité et généralement compris entre 89% et 93%. La consommation énergétique est directement proportionnelle à ce rendement.

Les usines de production du zinc ont, de nos jours, une capacité moyenne de 200.000 tonnes par an de métal. Si nous prenons l'hypothèse d'une électrolyse nécessitant 3200 kwh par tonne, une amélioration de 1% du rendement de courant permet d'économiser 32 kwh par tonne soit annuellement 6.400.000 kwh. L'incidence sur le prix de revient et la rentabilité est évidente.

Afin d'améliorer le rendement ainsi que la qualité des cathodes de zinc obtenues, de la gélatine est toujours ajoutée à l'électrolyte. La quantité introduite est le plus souvent établie à partir de connaissances en grande partie empiriques, pour lesquelles l'expérience est la composante principale. De nos jours, l'additif est également connu pour ses interactions possibles avec certains éléments, encore présents sous forme de traces après la purification.

Les travaux décrits dans le présent mémoire ont pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension, en vue d'une optimisation, des phénomènes liés à l'action de cet additif organique, et des interactions marquées qu'il présente avec l'antimoine. Pour ce faire, nous utilisons les principales techniques électrochimiques actuellement disponibles pour l'étude des phénomènes d'électrocristallisation : la voltampérométrie cyclique, la polarographie, l'impédancemétrie et la détermination des rendements de courant.

Après une présentation du contexte chimique et électrochimique théorique, nous décrivons les différentes méthodes utilisées ainsi que les résultats obtenus

CHAPITRE 1 ASPECTS FONDAMENTAUX DE L'ELECTRODEPOSITION DU ZINC

§1 Bases théoriques de l'hydrométallurgie du zinc.

Les matières premières appelées minerais de zinc, proviennent de gisements répartis pratiquement sur tous les continents. Sur le plan métallurgique, il faut distinguer:

- * les sulfures: Blende, Sphalerite, Marmatite,
- * les carbonates: Smithsonite,
- * les silicates: Willemite, Hydrozincite, Calamine.

Les sulfures sont les plus utilisés. Après extraction, les minerais font l'objet d'une concentration par flottation effectuée sur le site de la mine. Des concentrés de sulfures sont ensuite acheminés vers les usines de traitement. Leur teneur en zinc est généralement voisine de 50 % mais leur composition est complexe car outre le sulfure de zinc, de nombreux éléments sont également présents. Quelques exemples de composition de minerais concentrés sont reportés dans le tableau N° 1. Il est possible d'entrevoir dès à présent les grands impératifs de la métallurgie extractive qui vont suivre:

- * obtenir le meilleur rendement métallurgique possible,
- * éliminer au mieux les impuretés gênantes et, dans la mesure du possible, les valoriser,
- * obtenir un métal de qualité.

Tous les éléments accompagnant le zinc n'ont bien évidemment pas le même comportement chimique; seul un enchaînement de plusieurs étapes permet d'atteindre l'objectif.

| Elément | Moyenne Annuelle | Exemple 1 SANTANDER | Exemple 2 BMS |
|---------------------|---------------------|------------------------|------------------|
| Zinc % | 52,4 | 47,8 | 51,17 |
| Soufre % | 32,14 | 30,71 | 32,81 |
| Plomb % | 1,32 | 0,19 | 2,15 |
| Fer % | 7,50 | 11,2 | 8,90 |
| Manganèse % | 0,18 | 0,3 | 0,05 |
| Alumine % | 0,27 | 0,96 | 0,14 |
| Chaux % | 0,74 | 2,19 | 0,51 |
| Magnésie % | 0,18 | 0,38 | 0,11 |
| Arsenic % | 0,14 | 0,005 | 0,16 |
| Antimoine % | 0,045 | 0,1 | 0,017 |
| Etain % | 0,018 | 0,005 | 0,01 |
| Cuivre % | 0,36 | 0,6 | 0,24 |
| Cadmium % | 0,18 | 0,12 | 0,08 |
| Germanium % | 0,002 | <0,002 | <0,002 |
| Fluor % | 0,006 | 0,008 | 0,004 |
| Chlore % | 0,027 | 0,015 | 0,01 |
| Sulfate de barium % | 0,32 | <0,1 | <0,1 |
| Silice % | 1,43 | 0,75 | 0,8 |
| Argent g/T | 100 | 50 | 87 |
| Nickel g/T | 33 | 86 | 12 |
| Cobalt g/T | 49 | 278 | 50 |
| Mercure g/T | 81 | 2 | 25 |

Tableau n° 1
Exemples de compositions de minerais concentrés de zinc

Le schéma de procédé représenté sur la figure n°1 résume la succession des opérations nécessaires à l'élaboration du métal.

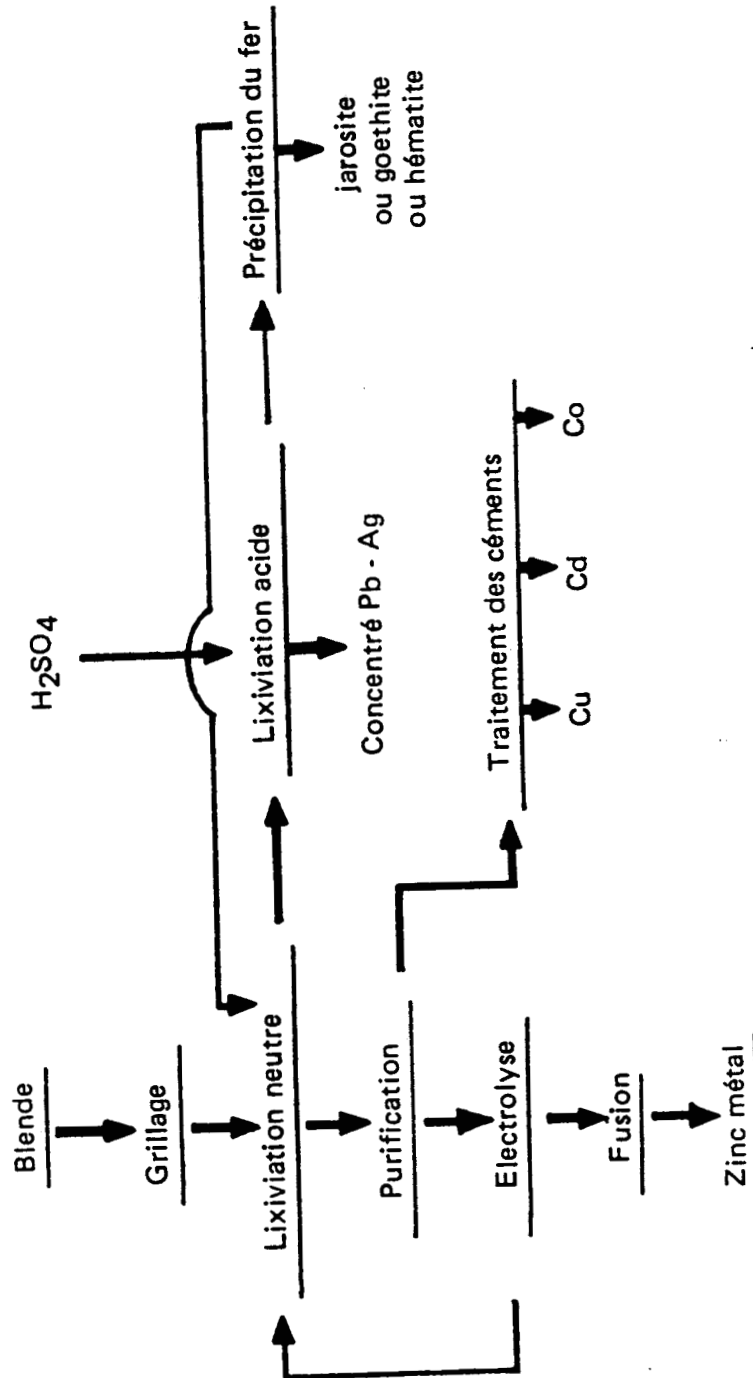
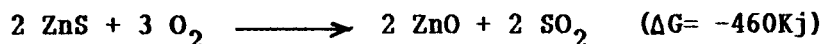


Figure 1. – Schéma général de l'hydrometallurgie du zinc.
 — Circulation des solides et boues.
 — Circulation des liquides.

A) LE GRILLAGE OU DESULFURATION

Le grillage consiste à faire réagir le minerai sulfuré avec l'oxygène de l'air à température élevée. Actuellement, les opérations sont le plus souvent effectuées dans un four à lit fluidisé qui permet de travailler en continu et de récupérer une partie de l'énergie du grillage.

Au dessus de 900°C, il se forme principalement de l'oxyde de zinc selon la réaction suivante:



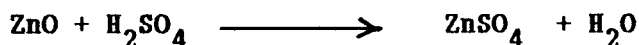
Des réactions secondaires sont également observées. La plus importante pour la suite des opérations est la formation de ferrites de zinc:



Le grillage s'accompagne de la formation d'une quantité importante d'anhydride sulfureux qui est transformé, par un procédé de catalyse et de contact, en acide sulfurique. Ce dernier constitue le sous-produit le plus important de l'usine.

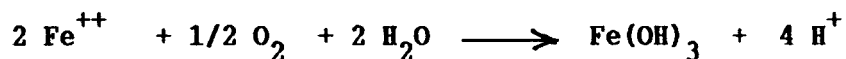
B) LA MISE EN SOLUTION DU ZINC

Le principe de cette étape est très simple. L'oxyde de zinc du minerai grillé, encore appelé calcine, est attaqué par une solution d'acide sulfurique. La réaction chimique est la suivante:



L'opération est également réalisée en continu en faisant circuler la pulpe dans des cuves disposées en cascade. Le début de l'attaque est effectuée à faible acidité, le pH étant voisin de pH = 2. Dans les dernières cuves, le pH est compris entre pH = 4,5 et pH = 5, ce qui correspond à la limite de précipitation de l'hydroxyde de zinc dans les conditions de salinité du milieu. Pour cette raison, cette étape est également appelée lixiviation neutre.

La température de réaction est voisine de 65°C, le caractère exothermique de la réaction suffisant à son maintien. Le milieu est également rendu oxydant grâce à un apport d'air ou d'oxygène. Ceci permet d'éliminer le fer présent en solution, la réaction de précipitation étant la suivante:



D'autres impuretés, telles que l'arsenic, l'antimoine et le germanium sont également précipitées en partie, ou entraînées par le fer lors de cette étape.

Après réaction, une séparation solide-liquide par décantation est généralement effectuée. Elle permet d'obtenir une solution qui contient principalement le zinc et dont un exemple de composition est reporté sur le tableau n° 2.

| Elément considéré | Concentration en g/l |
|-------------------------------|----------------------|
| Zn ⁺⁺ | 155 |
| Mg ⁺⁺ | 10 |
| Mn ⁺⁺ | 4 |
| Cu ⁺⁺ | 1,2 |
| Cd ⁺⁺ | 0,7 |
| Co ⁺⁺ | $1,3 \cdot 10^{-2}$ |
| Ni ⁺⁺ | $7 \cdot 10^{-3}$ |
| SO ₄ ⁻⁻ | |
| Cl ⁻ | 0,3 |

Tableau n°2

Exemple de composition de la solution de sulfate de zinc
après mise en solution ou lixiviation à pH = 4,5

Compte-tenu de la solubilisation simultanée d'autres éléments que le zinc parmi lesquels il faut citer, le cuivre, le cadmium, le cobalt et le nickel, une purification de la solution avant l'électrolyse est indispensable.

A partir des conditions que nous venons de décrire, il est possible d'obtenir un rendement de solubilisation compris entre 85% et 90%. Il correspond sensiblement à la quantité de zinc présent dans le minerai grillé sous forme d'oxyde. Les ferrites de zinc ne sont pratiquement pas attaquées par de telles acidités (pH compris entre pH = 2 et pH = 4,5).

Pour obtenir un rendement métallurgique supérieur, ce qui sur le plan économique constitue une nécessité absolue, il est nécessaire de pousser plus loin la solubilisation du zinc. Les boues obtenues après la décantation de la pulpe neutre font donc l'objet d'une attaque acide poussée qui peut être réalisée en plusieurs étapes à contre courant, avec séparation solide-liquide intermédiaire par décantation. La température des différentes étapes est également plus importante que précédemment. Les conditions les plus sévères auxquelles le minerai est soumis sont les suivantes:

H₂SO₄ : 120 g/l

Température : 95 °C

Temps de contact : 6 heures

Les ferrites sont alors attaquées et le zinc correspondant est solubilisé ainsi que le fer qui l'accompagne selon la réaction suivante:



Le résidu obtenu contient tous les éléments non solubles dans l'acide sulfurique parmi lesquels, le plomb et l'argent sont valorisables. Il est donc filtré et ensuite traité dans un autre atelier.

La solution provenant de l'attaque acide contient du fer qu'il va falloir éliminer sous peine d'avoir une accumulation de cet élément dans les circuits, en raison des recyclages qui sont effectués. Plusieurs techniques sont actuellement utilisées, elles consistent toutes à

précipiter un composé du fer insoluble dans le milieu sulfate considéré: la goethite, la jarosite ou l'hématite.

1) Précipitation de la goethite [4]

La réaction est la suivante:



Elle nécessite une étape préalable de réduction du fer ferrique présent dans la solution provenant de la lixiviation acide. De la blende crue est utilisée pour cette opération:



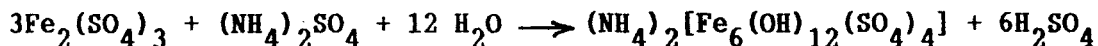
La goethite étant précipitée à des valeurs de pH comprises entre pH= 3,5 et pH= 2,5, une pré-neutralisation de la solution obtenue après réduction est également effectuée, de manière à réduire la quantité de minerai grillé introduite pour la précipitation.

La température est voisine de 85°C. L'oxydant le plus fréquemment employé est l'oxygène, bien que l'air soit parfois utilisé.

Un exemple de flow sheet avec précipitation goethite est donné sur la figure n° 2

2) Précipitation de la jarosite [5]

Le fer est précipité sous forme d'un composé ayant pour formule générique $\text{M}_2[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4]$ ou M peut être un alcalin (sodium, potassium), l'ion ammonium NH_4^+ , le proton hydraté H_3O^+ ou éventuellement un métal tel que l'argent, le plomb et le thallium. Dans le cas fréquent de la jarosite d'ammonium, l'équation chimique de la réaction de précipitation est la suivante:

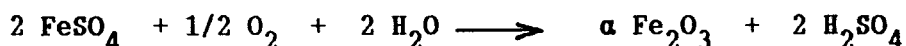


L'opération est généralement effectuée à 90°C, avec apport de minerai, en une ou deux étapes.

3) Précipitation de l'hématite [6]

Comme dans le cas de la goethite, la précipitation se fait à partir du fer divalent (Fe^{++}). La température de la réaction est de 200°C; elle nécessite donc une pression de l'ordre de 18 atmosphères.

La réaction effectuée dans des autoclaves est la suivante:



Les trois techniques d'élimination du fer que nous venons d'évoquer constituent en fait des variantes d'un même procédé. Les différences principales sont relatives aux volumes de résidus obtenus, au nombre total d'étapes nécessaires et à l'importance des investissements.

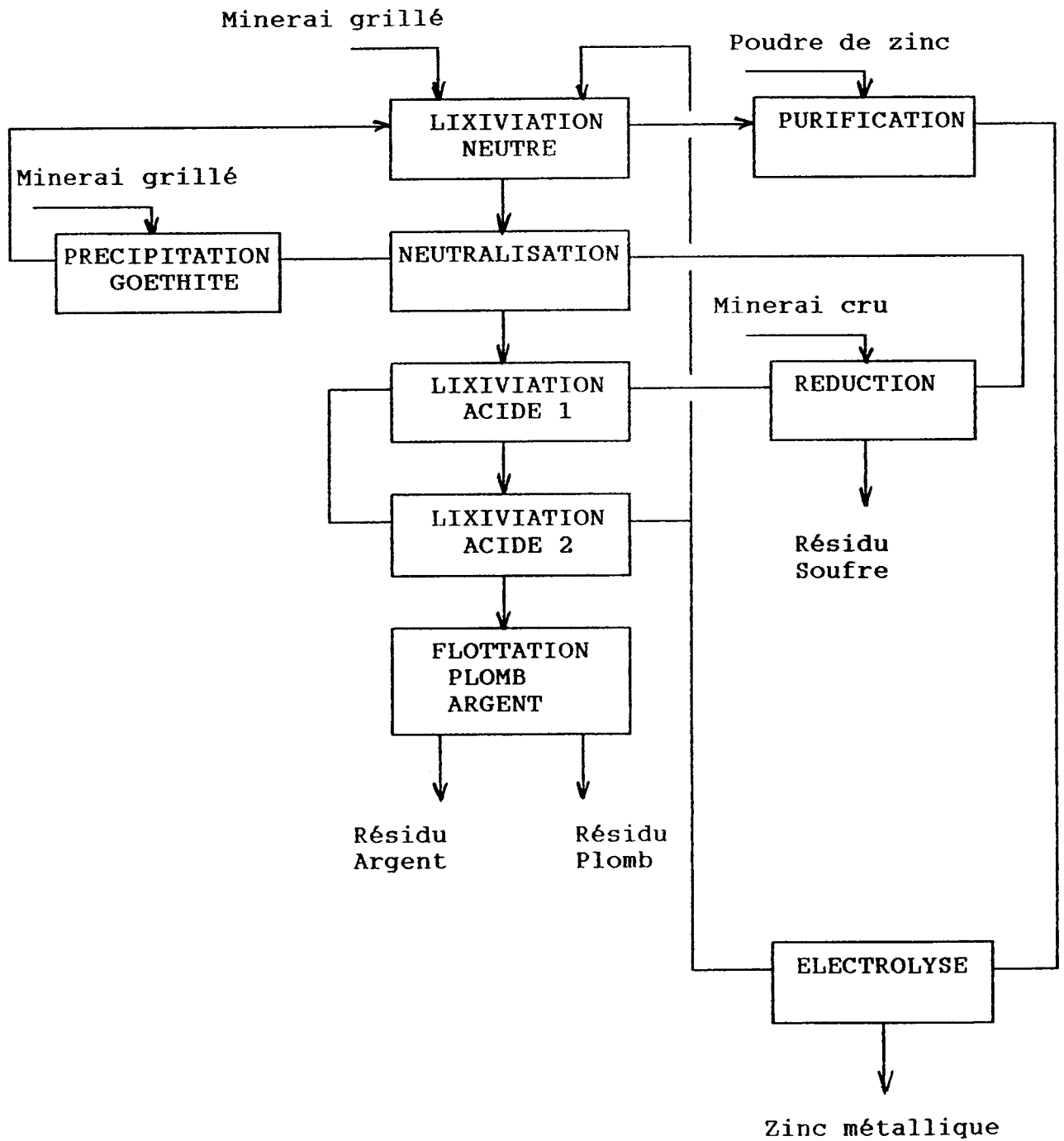


Figure N° 2
Hydrométallurgie du zinc : schéma général de procédé avec précipitation du fer sous forme de goethite.

Les précipités de fer obtenus contribuent également à entraîner quelques impuretés présentes dans les circuits et ces phénomènes dépendent du procédé retenu. Toutefois, la solution est purifiée avant d'être électrolysée, ce qui permet de réduire considérablement l'importance de ces différences éventuelles.

Bien entendu, la "qualité" de la solution obtenue avant électrolyse varie d'une usine à l'autre. Elle résulte en fait d'un nombre très important de paramètres.

Par ailleurs, nous venons de décrire le schéma de mise en solution ou lixiviation du zinc le plus général, mais il existe des cas particuliers, très différents telle que la lixiviation directe (sans grillage préalable) de minerais sulfurés, silicatés et carbonatés.

C) LA PURIFICATION DE LA SOLUTION NEUTRE DE SULFATE DE ZINC

La solution neutre de sulfate de zinc contient d'autres éléments et en particulier des métaux plus électropositifs. Les potentiels normaux d'oxydo-réduction des principaux éléments concernés sont rassemblés dans le tableau n°3

| Couple | Potentiel normal E_0 /E.N.H (U) |
|---------------------|--------------------------------------|
| Zn/Zn ⁺⁺ | - 0,763 |
| Cu/Cu ⁺⁺ | + 0,337 |
| Cd/Cd ⁺⁺ | - 0,403 |
| Ni/Ni ⁺⁺ | - 0,250 |
| Co/Co ⁺⁺ | - 0,277 |

Tableau N° 3
Potentiels normaux d'oxydo-réduction des principaux éléments concernés par la purification.

Pendant la phase d'électrodéposition du zinc, ces métaux peuvent se comporter de deux manières différentes [7]:

* Ils peuvent se co-déposer et s'intégrer au réseau cristallin: c'est le cas du cadmium. Présent en trop forte quantité, il réduira la qualité chimique du zinc produit.

* Ils peuvent également se déposer et réaliser alors sur l'électrode des sites, où la surtension cathodique de dégagement de l'hydrogène est si faible que l'électrodéposition du zinc n'a plus lieu. Le cobalt, le cuivre et le nickel appartiennent à cette seconde classe.

L'élimination de ces impuretés est donc nécessaire dans tous les cas. Le principe en est simple: il consiste à précipiter les éléments à l'état métallique, au cours d'une réaction électrochimique de déplacement par du zinc. Ce dernier est introduit sous la forme d'une poudre finement divisée, donc particulièrement réactive. Ce type de réaction est encore appelé cémentation et les précipités obtenus sont connus sous le nom de céments.

La purification n'est pas effectuée en une seule étape et des variantes importantes apparaissent parfois d'une usine à l'autre. Le

cuiivre et le cadmium peuvent être cémentés sous la seule action de la poudre de zinc. En ce qui concerne le cobalt, la situation est différente, car cet élément ne peut être réduit seul; la présence d'un autre élément appelé promoteur est nécessaire. C'est ainsi que l'on ajoute généralement de l'antimoine ou de l'arsenic. La présence d'une faible quantité de cuiivre est également souhaitable. Le promoteur est précipité.

En pratique, c'est l'antimoine qui est le plus souvent apporté sous forme d'hémétique solubilisé ou de trioxyde en suspension dans de l'eau.

La cémentation du cobalt constitue généralement la seconde étape de la purification. Un décuivrage préalable de la solution est effectué de manière à laisser en solution la quantité de cuiivre la mieux appropriée. Un exemple complet de schéma de cémentation est représenté sur la figure n°3. Dans ce cas, le cadmium est cémenté avec le cobalt et le nickel. La troisième étape constitue en fait une sécurité permettant de pallier les phénomènes de redissolution éventuels.

La purification constitue la dernière opération du procédé précédant l'électrolyse. Son rôle n'est pas total car en raison des équilibres électrochimiques, il reste toujours de faibles quantités des éléments précipités. Un exemple de composition de solution avant et après purification est reporté dans le tableau n°4.

| | Avant purification | Après purification |
|---------|--------------------|--------------------|
| Cu mg/l | 1100 | 0,2 |
| Cd mg/l | 550 | 0,2 |
| Co mg/l | 12 | 0,2 |
| Sb µg/l | 500 | 20 |

Tableau n°4

Exemple de composition de solution avant et après purification.

D) L'ELECTROLYSE DU ZINC

1) Description des cellules d'électrolyse et d'une halle d'électrolyse.

De manière très simplifiée, la cellule électrochimique permettant l'électrodéposition du zinc en milieu sulfate est représentée sur la figure n°4.

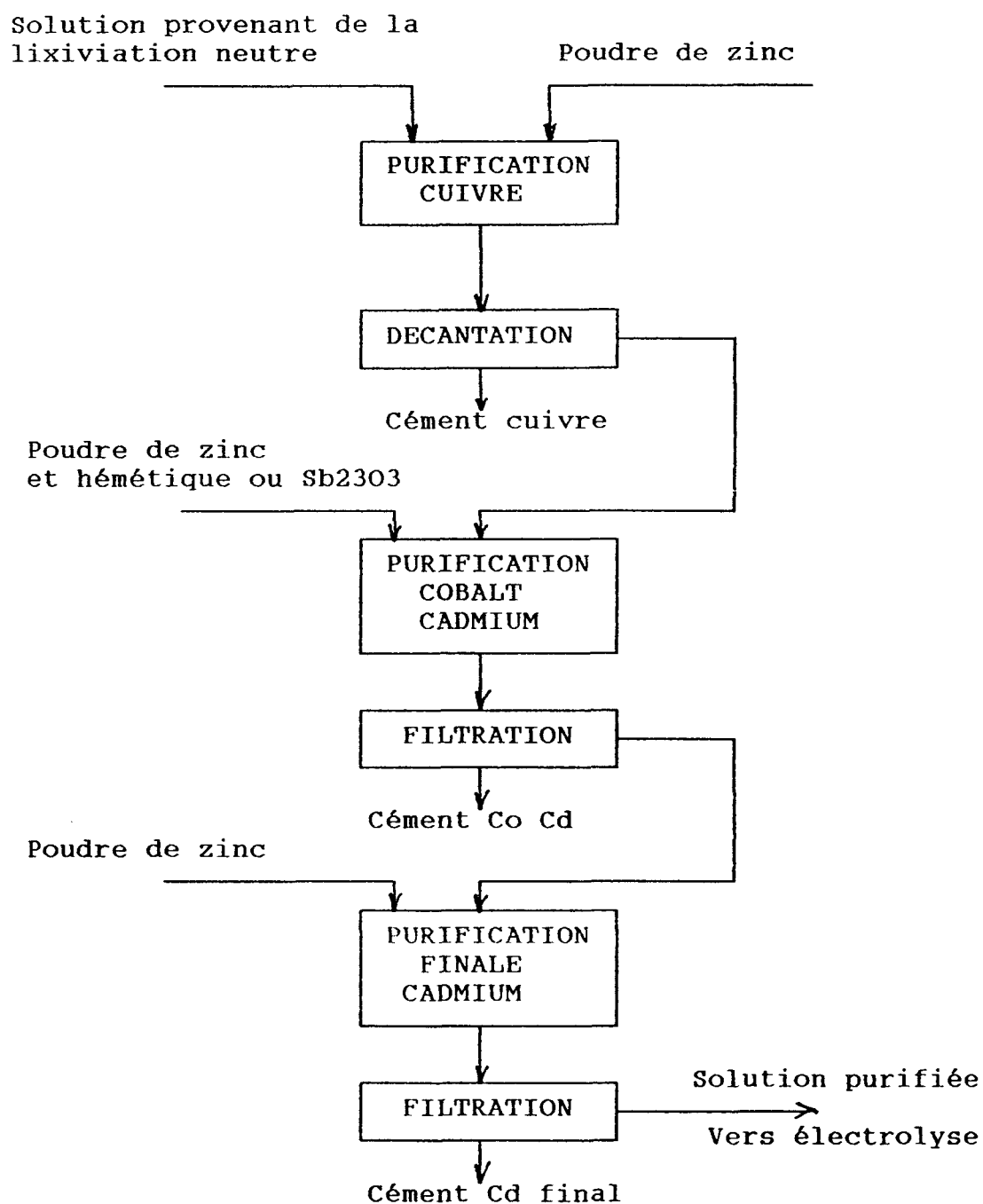


Figure N° 3
Exemple de circuit de purification de la solution de sulfate de zinc avant électrolyse.

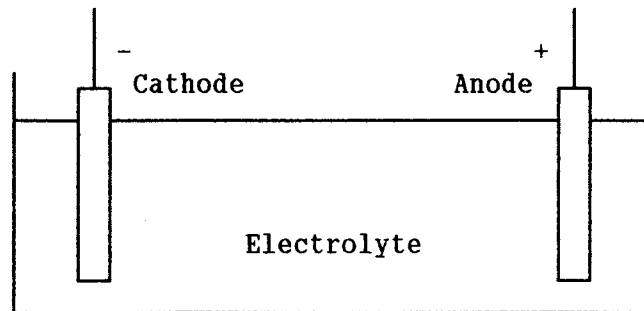
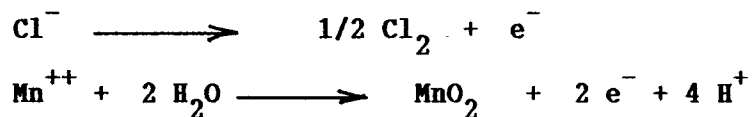


Figure n°4
Cellule électrochimique simplifiée pour l'électrodéposition du zinc.

A la cathode, qui est le pôle négatif de la cellule s'effectue la réduction du zinc à l'état métallique encore appelée électro-obtention. La réaction de réduction secondaire concerne le proton H_3O^+ et conduit à un dégagement d'hydrogène; elle présente une grande importance car elle affecte le rendement de courant de l'électrolyse et les impuretés peuvent avoir un effet très néfaste à ce niveau. La cathode de départ est en aluminium qui se recouvre donc progressivement de zinc.

A l'anode, qui est le pôle positif de la cellule, s'effectue l'oxydation du solvant, c'est-à-dire de l'eau, avec dégagement d'oxygène et régénération de l'acide sulfurique. Des réactions secondaires sont également à signaler; elles concernent plus particulièrement l'oxydation du manganèse bivalent en bioxyde de manganèse et l'oxydation des chlorures en chlore selon les deux réactions électrochimiques suivantes:



Ces phénomènes sont assez complexes et nous ne les développerons pas de manière poussée. Les anodes sont en plomb argentifère et après une période de formation de l'ordre de 10 jours, elles sont recouvertes d'une couche de bioxyde de manganèse qui stabilise leur comportement et réduit considérablement la formation de chlore.

Industriellement [8], les cellules contiennent plusieurs anodes et cathodes connectées en parallèle comme ceci est représenté sur la figure n°5.

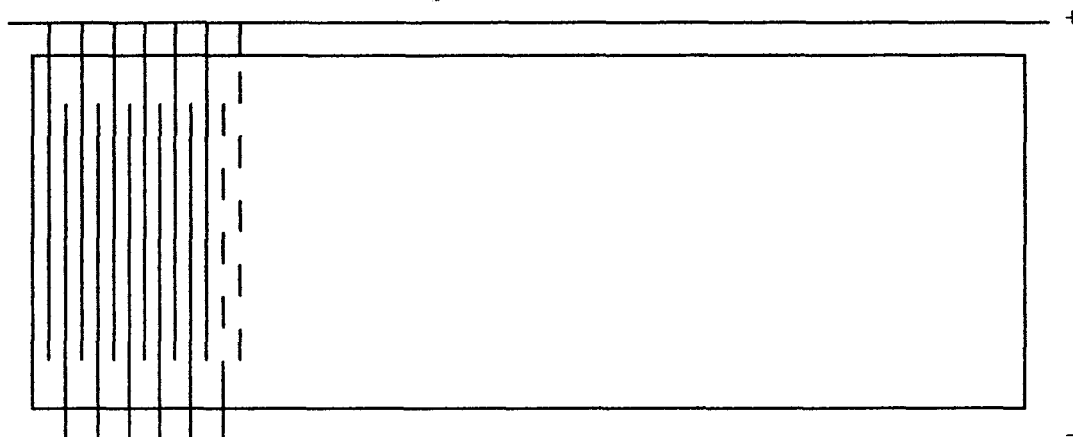


Figure n°5
Electrodéposition du zinc : schéma d'une cellule de
production industrielle (vue de dessus).

Aux extrémités de la cellule se trouve toujours une anode de manière à ce que toutes les cathodes fonctionnent en double face. Le nombre d'électrodes peut être élevé. Dans le cas des cellules Super Jumbo développées par la société Vieille Montagne, il est de 104 cathodes et 105 anodes.

La nature des matériaux utilisés pour la réalisation d'une installation industrielle est résumée dans le tableau N° 5.

| Elément considéré | Nature du matériau |
|--|---|
| Cellule (encore appelée bac d'électrolyse) | Béton recouvert d'un film en matière plastique ou en caoutchouc ("Paraliner") |
| Anodes | Plomb argentifère (0,4% -1%) |
| Cathodes | Aluminium |
| Contacts, barres d'amené de courant | Cuivre |

Tableau n° 5
Matériaux constitutifs d'une cellule d'électrolyse
industrielle.

Dans le cas des cellules "Super Jumbo", la partie immergée d'une cathode mesure environ 1 mètre sur 1,6 mètre; ce qui procure une

surface cathodique totale de $345,6 \text{ m}^2$ pour un volume de 25 m^3 renouvelé toute les heures.

A l'une des extrémités s'effectue l'alimentation en électrolyte qui s'évacue par trop-plein à l'opposé. Une quantité importante d'électrolyte circule donc et son échauffement entre les électrodes nécessite un refroidissement. Les sorties d'électrolyte des cellules sont collectées puis envoyées dans des réfrigérants atmosphériques situés sur le toit de la halle d'électrolyse. Par un réseau de tuyauteries approprié, l'électrolyte retourne ensuite dans les cellules. L'ensemble des circuits correspondant est représenté sur la figure n°6.

L'alimentation en zinc se fait sous forme d'un apport de solution de sulfate de zinc, obtenu après la purification, à la sortie des réfrigérants. Le débit est ajusté de manière à tenir la concentration en zinc constante dans le circuit d'électrolyte. L'excédent de ce circuit est recyclé aux étapes de mise en solution du zinc afin de produire à nouveau de la solution à électrolyser. Ce recyclage explique l'accumulation possible d'éléments ne gênant pas directement la réduction électrochimique du zinc mais ayant une incidence sur certaines des caractéristiques requises de l'électrolyte (densité, viscosité).

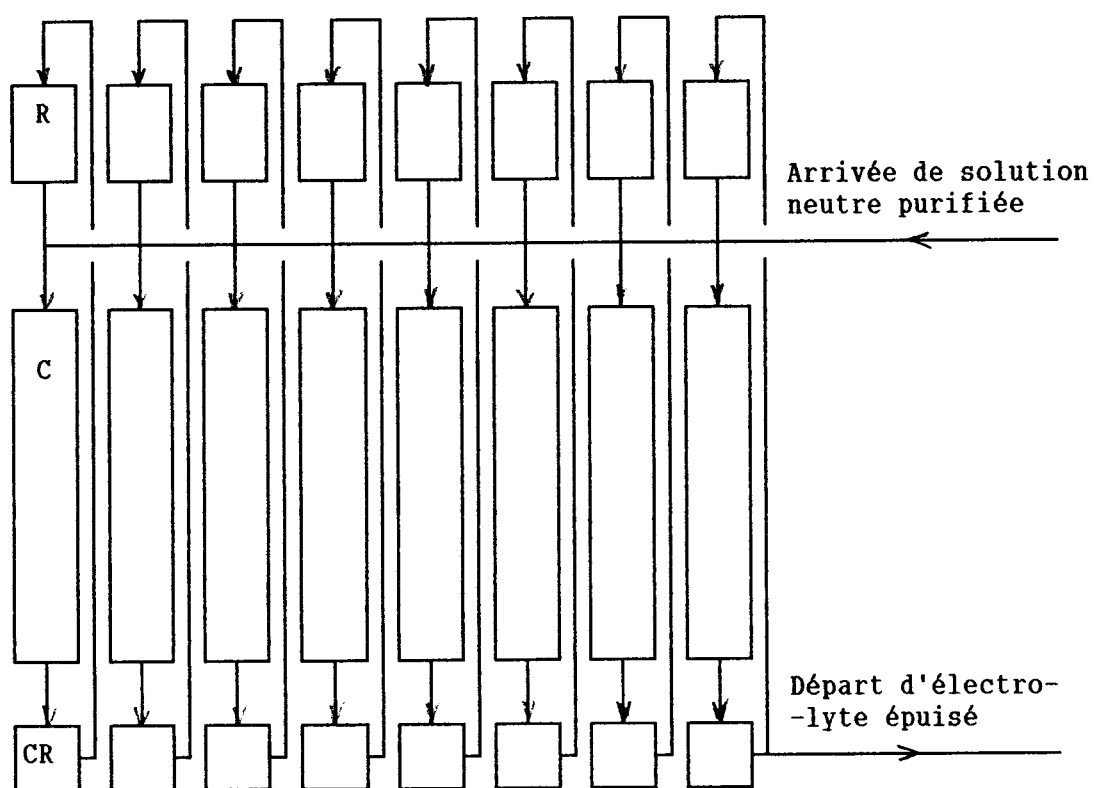
Avec la procédure que nous venons de décrire, il est possible d'effectuer l'électrodéposition du zinc dans des conditions opératoires stables [8].

| | | |
|---------------------------------------|---|--------------------------|
| Température | : | $37 \pm 3^\circ\text{C}$ |
| Concentration H_2SO_4 | : | $180 \pm 20 \text{ g/l}$ |
| Concentration Zinc | : | $50 \pm 5 \text{ g/l}$ |

Ces valeurs moyennes des principaux paramètres de l'électrocristallisation du zinc seront retenues pour la réalisation des travaux décrits ultérieurement. La température de 37°C correspond à un optimum technique assez précis, la marge de variation observée dans l'industrie étant de $37 \pm 3^\circ\text{C}$. Pour des températures supérieures, le dégagement d'hydrogène devient prépondérant et les justifications théoriques seront développées dans le chapitre suivant.

Les densités de courant cathodique imposées industriellement sont généralement comprises entre 400 et 500 ampères par mètre carré. Le zinc électrodéposé sur les cathodes en aluminium forme un dépôt d'épaisseur croissante. Toutes les 48 heures, il est procédé à un effeuillage du métal qui est ainsi récupéré. Il sera ensuite fondu et transformé de manière à obtenir les produits commerciaux.

Pour cette étape d'électrolyse, de la gélatine est ajoutée à la solution afin d'améliorer le rendement énergétique de l'opération ainsi que la qualité des cathodes de zinc qui sont ensuite fondues. Cet additif est également connu pour ses inter-actions possibles avec certains des éléments minéraux encore présents après la purification.



R : Réfrigérant atmosphérique
 C : Rangée de cellules d'électrolyse
 CR: Cuve de roulement

Figure N° 6
Ensemble des circuits d'électrolyte rencontrés dans un atelier de production électrolytique du zinc.

§ 2 Thermodynamique et cinétique électrochimique de l'électrodéposition du zinc [9].

Dans les conditions générales d'équilibre, les réactions électrochimiques pouvant s'écrire $\sum v_i \mu_i = 0$, la tension relative d'une électrode peut être calculée par la formule classique de NERNST :

$$e = \frac{1}{nF} * \sum_i v_i \mu_i^0 + \frac{RT}{nF} * \ln \prod_i |M_i|^{v_i}$$

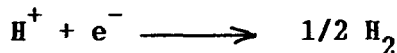
Dans le cas du zinc nous obtenons:



$$e_{\text{Zn}} = -0,76 + \frac{RT}{2F} \ln |\text{Zn}^{++}| = -0,76 + (0,059/2) * \log |\text{Zn}^{++}|$$

$|\text{Zn}^{++}|$ désignant l'activité du zinc

Dans le cas de l'hydrogène, nous obtenons:



$$e_{\text{H}_2} = 0 + 0,059 \log |\text{H}^+| / (\text{pH}_2)^{1/2}$$

$|\text{H}^+|$ désignant l'activité des ions H^+ et fH_2 , la fugacité de l'hydrogène que l'on assimile à la pression pH_2 .

La forte salinité du milieu réactionnel rend délicate l'estimation des coefficients d'activité. En première approche, nous pouvons assimiler l'activité à la concentration et ne considérer que la première acidité de H_2SO_4 . Avec les conditions opératoires précédemment retenues, ceci donne:

$$e_{\text{Zn}} = -0,76 + 0,059 \log |\text{Zn}^{++}| \quad \text{avec } |\text{Zn}^{++}| \simeq 0,76$$

$$e_{\text{H}_2} = 0 + 0,059 * \log |\text{H}^+| - 0,059 * \log (\text{pH}_2) \quad \text{avec } \text{H}^+ \pm 0.9$$

$$\text{soit } e_{\text{Zn}} = -0,764$$

$$e_{\text{H}_2} = -0,003$$

Pour les deux systèmes considérés, la tension d'électrode est très proche de la tension normale et la prise en considération du coefficient d'activité ne modifierait pratiquement pas l'écart du potentiel.

Sur la base de ces données thermodynamiques, c'est de l'hydrogène que l'on devrait obtenir sous polarisation cathodique, et non du zinc.

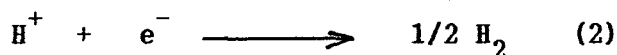
En réalité, la cinétique électrochimique inverse le processus, et sur l'aluminium ainsi que sur lui-même, le zinc se dépose de manière prépondérante, en raison d'une forte surtension de dégagement de l'hydrogène.

L'électrocristallisation du zinc en milieu acide ainsi que le dégagement d'hydrogène peuvent être classés comme un exemple de processus non concurrents.

Deux processus sont dits non concurrents s'ils peuvent se dérouler simultanément, en un même point de l'électrode qui est donc un site actif pour les deux processus.

Chaque processus reste caractérisé par sa tension d'équilibre thermodynamique.

Le courant d'électrode est la somme des courants correspondants à chaque processus soit dans le cas présent:



$$i_{\text{total}} = i_1 + i_2$$

En vertu de cette règle d'additivité, si les courbes d'intensité potentielle $i_1 = f_1(e)$ et $i_2 = f_2(e)$ sont connues, la courbe $i_{\text{total}} = f_3(e)$ se déduit très facilement.

La théorie de BUTLER-VOLMER [9] permet d'accéder à la cinétique d'un processus électrochimique dans le cas où c'est le transfert d'électrons qui régit la vitesse du processus global: régime pur de transfert électronique également connu sous le nom de régime d'activation.

Dans notre cas, les relations $i = f(e)$ correspondant aux deux réactions en jeu peuvent s'écrire:

$$i_1 = (io)_1 \left[\exp\left[\frac{a_1 n_1}{RT} F(e - e_{1th})\right] - \exp\left[-\frac{b_1 n_1}{RT} F(e - e_{1th})\right] \right]$$

$$i_2 = (io)_2 \left[\exp\left[\frac{a_2 n_2}{RT} F(e - e_{2th})\right] - \exp\left[-\frac{b_2 n_2}{RT} F(e - e_{2th})\right] \right]$$

avec i_1 = densité de courant réaction (1)

i_2 = densité de courant réaction (2)

$(io)_1$ = densité de courant d'échange pour $e = e_{1th}$ pour réaction (1)

$(io)_2$ = densité de courant d'échange pour $e = e_{2th}$ pour réaction (2)

a_1 = coefficient de transfert anodique réaction (1)

- α_2 = coefficient de transfert anodique réaction (2)
 b_1 = coefficient de transfert cathodique réaction (1)
 b_2 = coefficient de transfert cathodique réaction (2)
 e = potentiel d'électrode
 e_{1th} = potentiel thermodynamique de la réaction (1)
 e_{2th} = potentiel thermodynamique de la réaction (2)
 R = constante des gaz parfaits
 T = température (K)
 F = 1 Faraday soit 96500 Coulomb
 n_1 = nombre d'électrons échangés réaction (1)
 n_2 = nombre d'électrons échangés réaction (2)

Dans le cas où la polarisation cathodique est suffisante, ce qui est le cas en régime d'électrodéposition, il est possible de considérer comme négligeable le terme correspondant au processus anodique.

Ceci revient à effectuer une approximation (dite de TAFEL) et les courants s'écrivent alors de la manière suivante:

$$i_1 = i_{o1} [-\exp(-\frac{b_1 n_1}{RT} (e - e_{1th}))]$$

$$i_2 = i_{o2} [-\exp(-\frac{b_2 n_2}{RT} (e - e_{2th}))]$$

$$\text{avec } e_{1th} = -0,76 \text{ V}$$

$$e_{2th} = 0$$

$$n_1 = 1 \text{ et } n_2 = 2$$

En désignant par ρ_1 le rendement de la réaction 1 par rapport au processus total, il vient:

$$i_{o_1} [-\exp(-\frac{b_1 n_1}{RT} (e - e_{1th}))]$$

$$\rho_1 = \frac{i_{o_1} [-\exp(-\frac{b_1 n_1}{RT} (e + 0.76))] + i_{o_2} [-\exp(-\frac{b_2 n_2}{RT} (e - e_{2th}))]}{1}$$

$$\rho_1 = \frac{1}{1 + \frac{i_{o_2}}{i_{o_1}} * \exp[\frac{(b_1 n_1 - b_2 n_2) F}{RT} e - \frac{0.76 * b_1 n_1 * F}{RT}]}$$

b_1 et b_2 sont voisins entre eux, il s'en suit la relation $b_1 n_1 - b_2 n_2 < 0$, de sorte que si $e \longrightarrow -\infty$ alors $\rho_1 \longrightarrow 1$ (\longrightarrow désignant la notion de "tendre vers" de manière analogue au raisonnement des limites en mathématiques).

En termes électrochimiques, ceci revient à dire que pour une polarisation cathodique suffisante la réduction du zinc devient la réaction prépondérante.

C'est ainsi que la théorie de la cinétique électrochimique permet d'expliquer comment l'obtention du zinc par électrodéposition est possible.

§3 Aspects fondamentaux de l'électrocristallisation

L' électrocristallisation peut être considérée comme la technique permettant d'obtenir un métal à l'état solide sur la cathode d'une cellule électrochimique [10], le domaine pouvant être limité ici aux solutions aqueuses. Les facteurs ayant alors une influence sur le type de dépôt obtenu sont très nombreux : densité de courant, concentration de l'ion métallique à réduire, pH ou acidité, force ionique du milieu, agitation, température, autres cations et anions, inhibiteurs, etc....

Les études fondamentales sont principalement effectuées sur des monocristaux alors que les problèmes pratiques rencontrés dans les mises en oeuvre industrielles se rapportent à des dépôts polycristallins. Il semble qu'il n'existe pas de véritable théorie de l'électrocristallisation, le domaine étant encore largement expérimental et chaque cas particulier étant à considérer individuellement. Les travaux sont également souvent menés par analogie avec la cristallisation physique bien connue des métallurgistes.

Pour les raisons précédemment exposées, nous ne présentons que très brièvement les détails théoriques correspondant à un modèle d'électrocristallisation dans des conditions idéales et nous nous limitons à la description de notions importantes dans le cadre de notre étude.

La construction du réseau cristallin peut être décomposée en différentes étapes:

$$\rho_1 = \frac{io_1 [-\exp(-\frac{b_1 n_1}{RT} (e - e_{1th}))]}{io_1 [-\exp(-\frac{b_1 n_1}{RT} (e + 0.76))] + io_2 [-\exp(-\frac{b_2 n_2}{RT} (e - e_{2th}))]}$$

$$\rho_1 = \frac{1}{1 + \frac{io_2}{io_1} * \exp[\frac{(b_1 n_1 - b_2 n_2)F}{RT} e - \frac{0.76 * b_1 n_1 * F}{RT}]}$$

b_1 et b_2 sont voisins entre eux, il s'en suit la relation $b_1 n_1 - b_2 n_2 < 0$, de sorte que si $e \longrightarrow -\infty$ alors $\rho_1 \longrightarrow 1$ (\longrightarrow désignant la notion de "tendre vers" de manière analogue au raisonnement des limites en mathématiques).

En termes électrochimiques, ceci revient à dire que pour une polarisation cathodique suffisante la réduction du zinc devient la réaction prépondérante.

C'est ainsi que la théorie de la cinétique électrochimique permet d'expliquer comment l'obtention du zinc par électrodéposition est possible.

§3 Aspects fondamentaux de l'électrocristallisation

L' électrocristallisation peut être considérée comme la technique permettant d'obtenir un métal à l'état solide sur la cathode d'une cellule électrochimique [10], le domaine pouvant être limité ici aux solutions aqueuses. Les facteurs ayant alors une influence sur le type de dépôt obtenu sont très nombreux : densité de courant, concentration de l'ion métallique à réduire, pH ou acidité, force ionique du milieu, agitation, température, autres cations et anions, inhibiteurs, etc....

Les études fondamentales sont principalement effectuées sur des monocristaux alors que les problèmes pratiques rencontrés dans les mises en oeuvre industrielles se rapportent à des dépôts polycristallins. Il semble qu'il n'existe pas de véritable théorie de l'électrocristallisation, le domaine étant encore largement expérimental et chaque cas particulier étant à considérer individuellement. Les travaux sont également souvent menés par analogie avec la cristallisation physique bien connue des métallurgistes.

Pour les raisons précédemment exposées, nous ne présentons que très brièvement les détails théoriques correspondant à un modèle d'électrocristallisation dans des conditions idéales et nous nous limitons à la description de notions importantes dans le cadre de notre étude.

La construction du réseau cristallin peut être décomposée en différentes étapes:

* la nucléation : en l'absence de cristal métallique, l'apparition d'un premier germe est tout d'abord requise. Cette étape est également qualifiée de germination tridimensionnelle. La nucléation nécessite elle même la formation d'un agrégat atomique atteignant une taille critique au sens de son enthalpie libre, la croissance ultérieure entraînant une diminution de G . Un tel agrégat est également appelé germe critique.

* La croissance cristalline : c'est l'incorporation de nouveaux atomes dans le réseau déjà existant. Les différentes possibilités sont représentées sur la figure N° 7. Une hypothèse de base consiste à dire que l'incorporation d'un atome est plus probable sur des sites nécessitant moins d'apport énergétique. Pour un site donné, il suffit généralement de compter le nombre de voisins pour distinguer son énergie d'annexion. Ainsi, la position 1/2 appelée coin ou position de demi cristal apparait comme étant la plus probable; de plus elle constitue une étape répétable. Lorsque la rangée (encore appelée marche) est complète la position 6 devient la plus probable, elle est suivie de la formation d'une nouvelle rangée et le processus est répété jusqu'à recouvrement du plan (gradin monoatomique). C'est alors la position 7 qui devient la plus probable, elle est également appelée germination bidimensionnelle.

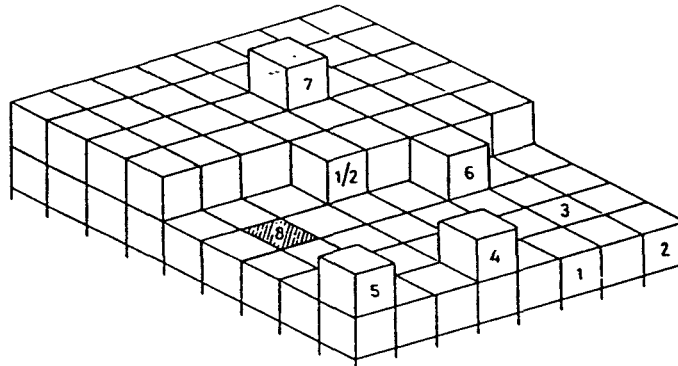


Figure n°7 [10]
Croissance cristalline : les différentes possibilités d'incorporation de nouveaux atomes dans un réseau.

Des conditions de cristallisation idéales, au sens physico-chimique du terme, devraient conduire à l'obtention d'un monocristal parfait [11]. Le fondement de cette théorie illustrée sur la figure N°8 est la présence d'une dislocation-vis qui permet une croissance continue du cristal à de très faibles degrés de sursaturation. Des mécanismes plus particuliers sont également mentionnés, ils concernent la croissance sous l'effet des plans de macles et sont plus spécifiques des métaux du système cubique à faces centrées (C.F.C.) alors que le zinc cristallise dans le système hexagonal compact (H.C.).

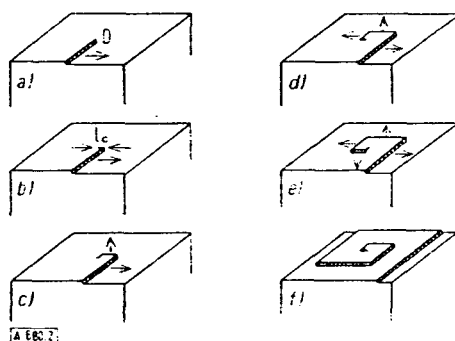


Figure N° 8 [11]
Formation d'un monocrystal parfait : théorie de la présence d'une dislocation vis.

Les conditions de cristallisation réelles conduisent à l'obtention d'un produit mono ou polycristallin comportant de nombreux défauts de structure. Ces derniers surviennent en surface ou dans des positions interstitielles. Un tel cristal est modélisé sur la figure N°9.

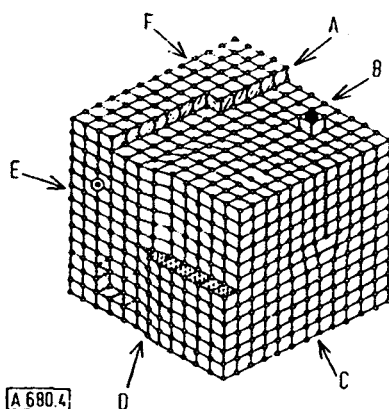


Figure N°9 [11]
Défauts de structure survenant dans les conditions de cristallisation réelles.

Dans le cas particulier de l'électrocristallisation, l'expérience montre que les dépôts d'une épaisseur suffisante (supérieure à une centaine de micromètres) sont toujours polycristallins. Par ailleurs, les différences et considérations complémentaires par rapport au processus général de cristallisation peuvent se résumer ainsi:

* L'ion métallique solvaté (ou éventuellement un complexe) doit traverser l'interface métal-électrolyte. Dans tous les cas, les particules nécessaires à la cristallisation sont intégrées (en position de demi-cristal, sur une marche ou sur une face) après réduction électrochimique par transferts d'électrons. La cinétique électrochimique intervient donc dans le processus et la surtension joue un rôle fondamental. La vitesse de nucléation, qui est le nombre d'agrégats

atomiques dépassant la taille critique par unité de temps et de surface, varie très rapidement avec cette surtension, au delà d'une valeur appelée surtension critique.

* La surface de l'électrode est généralement chargée électriquement à l'interface métal-électrolyte et le phénomène de double couche est alors invoqué. Il est également possible de raisonner par analogie avec un condensateur formé d'un élément rigide et d'un élément diffus (nuage ionique)[11]. Des phénomènes d'adsorption de particules ou de composés étrangers sont alors possibles à l'interface. Ces substances adsorbées auront le plus souvent un effet sur l'électrocristallisation.

Il est bien connu [12] que l'addition de certains composés organiques modifie profondément les propriétés physiques et les conditions de formation de dépôts électrolytiques, les effets étant souvent observés pour de faibles concentrations. D'un point de vue phénoménologique, et bien que survenant le plus souvent simultanément, deux types de conséquences sont à distinguer :

* les modifications de l'aspect microscopique de la surface et de la structure du dépôt,

* les modifications électrochimiques ayant par exemple pour résultat une variation des relations intensité-potentiel ou du rendement de courant.

Notre étude concerne plus particulièrement les incidences sur le comportement électrochimique.

Les additifs organiques sont également parfois appelés inhibiteurs. Il est vrai que les substances adsorbées réduisent généralement le courant observé pour un potentiel donné, mais la dénomination a ici un sens plus large que le simple effet catalytique négatif. Les inhibiteurs sont ici des substances qui modifient les phénomènes liés à l'électrocristallisation.

CHAPITRE 2 VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

§1 Présentation de la méthode

La voltampérométrie cyclique fait partie des méthodes indicatrices à potentiel contrôlé par balayage [13].

Le mode de balayage généralement utilisé correspond à une variation linéaire du potentiel avec le temps. Le courant est alors enregistré en fonction de la tension, ce qui en pratique revient à mesurer le courant en fonction du temps.

De plus, une voltampérométrie est dite cyclique lorsqu'elle comprend une inversion du sens de balayage pour une tension en un temps donné.

L'évolution de la tension d'électrode en fonction du temps est représentée sur la figure n°10.

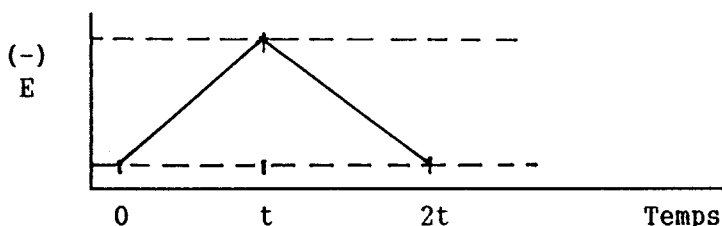


Figure n°10

Voltampérométrie cyclique : évolution de la tension d'électrode en fonction du temps.

Plusieurs cycles de ce type peuvent être enchainés. Pour la cellule électrochimique un montage à trois électrodes est utilisé comme ceci est représenté sur la figure n°11. Un tel montage permet d'éviter le passage d'un courant important dans l'électrode de référence qui se trouve ainsi préservée.

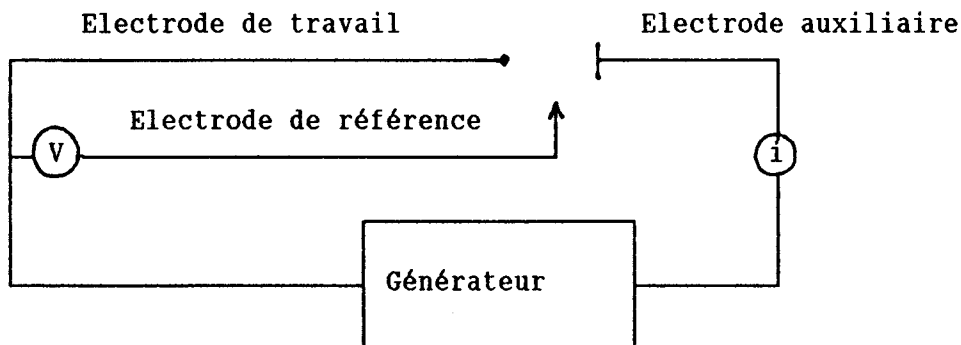


Figure n°11

Représentation de la cellule de mesure et du montage à trois électrodes.

C'est un potentiostat qui impose le courant i entre électrode de travail et électrode auxiliaire, de manière à ce que la tension entre électrode de travail et électrode de référence soit égale à la tension pilote. Pour les voltampérométries cycliques, cette dernière est généralement fournie par un générateur de signaux triangulaires.

A un instant donné, le potentiel est le suivant:

Il est également possible d'intervenir sur le générateur de signaux de manière à déclencher le balayage retour en anticipation. Ceci présente un intérêt particulier lorsque l'on souhaite effectuer une série d'essais avec inversion de la pente pour une même valeur de la densité de courant.

§2 Application de la méthode à l'électrocristallisation du zinc - Synthèse bibliographique.

Habituellement, la voltampérométrie cyclique donne des informations intéressantes sur les concentrations des différentes espèces solubles à l'électrode et permet ainsi d'élucider des mécanismes électrochimiques parfois complexes.

En ce qui concerne l'électrodéposition du zinc [14], l'apport de la méthode est sensiblement différent. Elle réagit à certaines espèces chimiques autres que le zinc présentes dans l'électrolyte. Dans certains cas, il est possible d'effectuer une approche quantitative particulièrement intéressante lorsqu'il s'agit d'éléments présents, sous forme de traces [15].

Les principales espèces ayant fait l'objet de telles études sont les composés organiques et plus particulièrement la gélatine, les impuretés minérales telles que Sb, As, Ge[16],[17] .

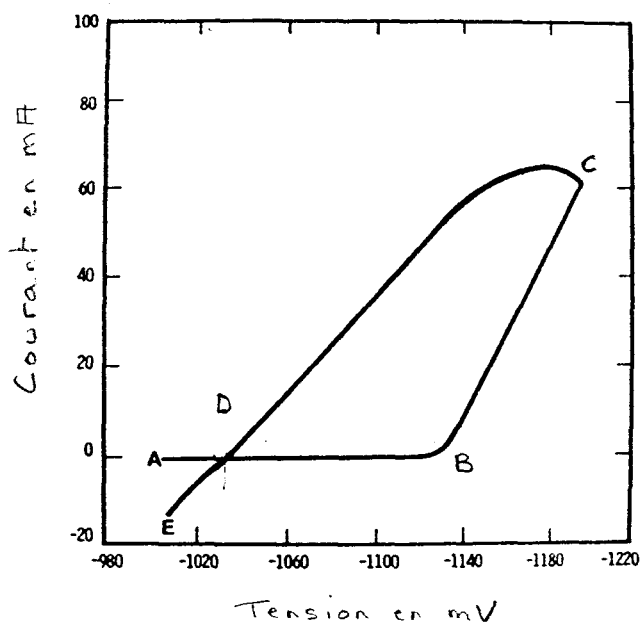
Le tracé est établi avec une électrode de travail en aluminium et une électrode auxiliaire en platine. Un exemple de courbe est donné sur la figure n°12.

Le point A correspond au potentiel de départ à partir duquel le balayage cathodique est effectué. Le point B correspond à l'apparition des premiers germes de zinc, à partir de ce moment le courant croît très rapidement. A partir du point C, le sens de balayage du potentiel est inversé, nous passons alors par le point d'intersection D qui est également le point de courant global nul, et par le point E correspondant au courant maximum de redissolution du zinc. La ligne D B est donc due à la surtension nécessaire à l'apparition des premiers germes de zinc sur la cathode, le point D est une approximation du potentiel réversible du zinc pour la solution testée, la courbe C D correspond à la surtension associée à l'électrocristallisation du zinc sur lui-même et fraîchement déposé (cette dernière est inférieure à la surtension de germination sur l'aluminium, représentée par la droite D B).

L'influence des différentes espèces sur les voltampérométries cycliques peut être résumée de la manière qui va suivre.

A) INFLUENCE DE LA GELATINE OU DE LA COLLE

Généralement, les courbes obtenues pour des solutions contenant de la gélatine montrent un accroissement de la polarisation et une valeur plus importante du potentiel d'apparition du zinc. L'importance de l'accroissement est d'ailleurs fonction de la quantité ajoutée, des



- A : potentiel de départ
- B : apparition des premiers germes de zinc
- C : inversion du sens de balayage
- D : approximation du potentiel réversible

Figure N° 12 [16]

Exemple de courbe obtenue par l'application de la voltamétrie cyclique à l'électrodéposition du zinc, et plus particulièrement à la phase de germination.

variations déjà significatives sont observées pour des concentrations en additif organique de 5 à 10 ppm.

Un exemple de courbe [17] obtenue après addition de 40 ppm de colle animale est donné sur la figure n°13. L'augmentation de la longueur du segment DB apparaît nettement. Une autre différence, est la réduction de la pente de la courbe de balayage retour, au voisinage du point de courant nul. La partie anodique de la courbe est également déplacée vers les potentiels moins cathodiques. Enfin, le dépôt de zinc a tendance à se détacher de la cathode avant dissolution anodique totale, ce qui justifie les perturbations observées en balayage anodique, lorsque le courant est à nouveau voisin de zéro.

B) INFLUENCE DE L'ANTIMOINE [17].

Un exemple de courbe obtenue après addition de 40 ppb d'antimoine est représenté sur la figure n°14.

Une dépolarisation marquée est observée dans ce cas, ce qui est un effet contraire aux additions de colle animale.

Il n'apparaît pas de modification importante de la pente de la courbe de balayage retour, au voisinage du point de courant nul, et la partie anodique de la courbe n'est pratiquement pas modifiée

* Addition simultanée de colle animale et d'antimoine

Des diagrammes ont également été effectués sur des solutions contenant des quantités relatives variables des deux composés. Un exemple est représenté sur la figure n°15; il correspond à un ajout de 40 ppb de Sb et de 20 ppm de colle animale. La courbe obtenue est très proche du résultat correspondant à un électrolyte pur. Les influences contraires des deux éléments s'éliminent donc pour ces valeurs de concentration.

Les solutions contenant des excès de colle présentent les caractéristiques de la colle seule; de même que les solutions contenant un excès d'antimoine présentent celles de l'antimoine seul.

* Influence du degré d'oxydation de l'antimoine

Il est apparu que les deux formes possibles de l'antimoine Sb(V) et Sb(III) ont un effet dépolarisant [18]. Toutefois Sb(III) semble légèrement plus actif que Sb(V), pour des concentrations équivalentes et pour les solutions ayant fait l'objet de l'étude. En raison de la réaction anodique, une maîtrise complète de ce facteur n'est possible qu'en utilisant une cellule dotée de compartiments séparés, la répartition entre les deux degrés d'oxydation étant pratiquement impossible à quantifier dans le cas contraire.

C) INFLUENCE DE L'ETAIN, DU GERMANIUM ET DE L'ARSENIC

Une dépolarisation est également observée pour chacune de ces impuretés. Toutefois, les travaux sont beaucoup moins nombreux, certainement en raison de l'absence de phénomène analogue à celui de l'antimoine en cas de présence simultanée avec un additif organique du type colle animale. Pour une concentration de 1 mg/l, l'étain provoque un second pic cathodique en balayage retour et pour le deuxième cycle de

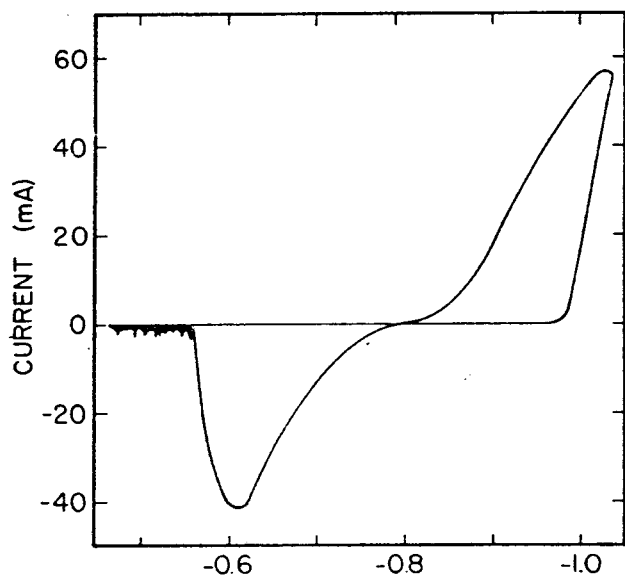


Figure N° 13 [17]
 Voltamétrie cyclique obtenue
 pour un électrolyte contenant
 40 ppm de colle animale.

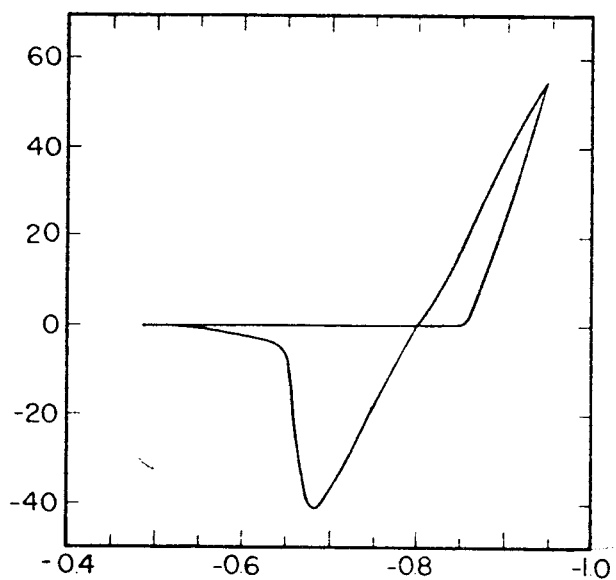


Figure N° 14 [17]
 Voltamétrie cyclique obtenue
 pour un électrolyte contenant
 20 ppb d'antimoine.

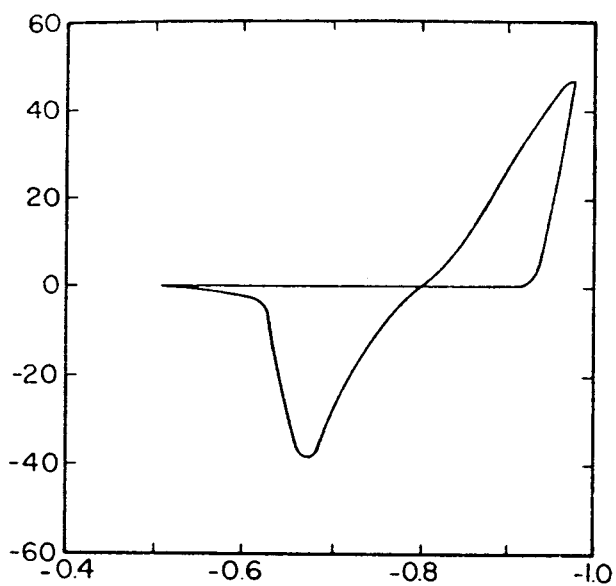


Figure N° 15 [17]
 Voltamétrie cyclique obtenue
 pour un électrolyte contenant
 40 ppm de colle animale et
 20 ppb d'antimoine.

voltampérométrie [19]. Celui-ci est attribué à un dégagement d'hydrogène important. Le germanium provoque le même phénomène et un mécanisme de cellule locale Ge-Zn est proposé [20]. Les deux degrés d'oxydation possibles de l'arsenic (As(III) et As(V)) provoquent une augmentation du courant de pré-vague pour des concentrations importantes (50 mg/l et 9 mg/l respectivement). Une perturbation conséquente, due à un dégagement d'hydrogène est également observée en balayage retour [21].

D) INFLUENCE DU NICKEL ET DU COBALT [22]

Le nickel a très peu d'effet sur le début de l'électrocristallisation et sur la montée en intensité cathodique de la courbe de voltampérométrie cyclique. En revanche, le balayage retour est caractérisé par l'apparition de pics cathodiques repérés F et G sur la figure n°16.

Le pic anodique est diminué à mesure que la concentration en nickel de l'électrolyte croît.

Ceci est interprété par les auteurs comme le résultat d'une redissolution déjà importante du zinc sous courant total cathodique, dans la région du pic F. Le phénomène s'accompagne d'un dégagement important d'hydrogène; il trouve son explication dans la formation des cellules électrochimiques locales du type zinc/impuretés pour lesquelles les sites nickel jouent ici le rôle de cathode. Les sites zinc immédiatement voisins sont donc en position anodique, ce qui entraîne la dissolution du métal, même pour un courant total globalement cathodique.

Le dernier pic cathodique G survient lorsque la totalité du zinc est ressolubilisé. Il indique que du nickel subsiste sur la cathode; il est en redissolution avec un dégagement d'hydrogène abondant.

L'effet du cobalt est moins marqué que celui du nickel. Une légère dépolarisation est toutefois observée pour la concentration importante de 27 mg/l.

E) CONSEQUENCE POUR L'ETUDE

Dans le procédé industriel auquel se rapportent les travaux, la gélatine est volontairement ajoutée; il est donc logique que nous étudions l'influence de cet élément. Les impuretés minérales sont présentes sous forme de traces dans la solution provenant du traitement des minerais par voie humide. Il n'est donc pas question ici d'un ajout volontaire; seul l'antimoine constitue un cas particulier car il est ajouté en purification, comme promoteur de la cémentation du cobalt. D'autre part, il peut permettre d'améliorer l'électrolyse de solution contenant des matières organiques provenant de minerais particuliers ou de phases de traitement telle que la lixiviation sous pression. Enfin, c'est avec cet élément que les phénomènes électrochimiques les plus marqués sont observés. Pour toutes ces raisons, nous avons choisi d'effectuer la suite de l'étude en examinant plus particulièrement le couple gélatine - antimoine.

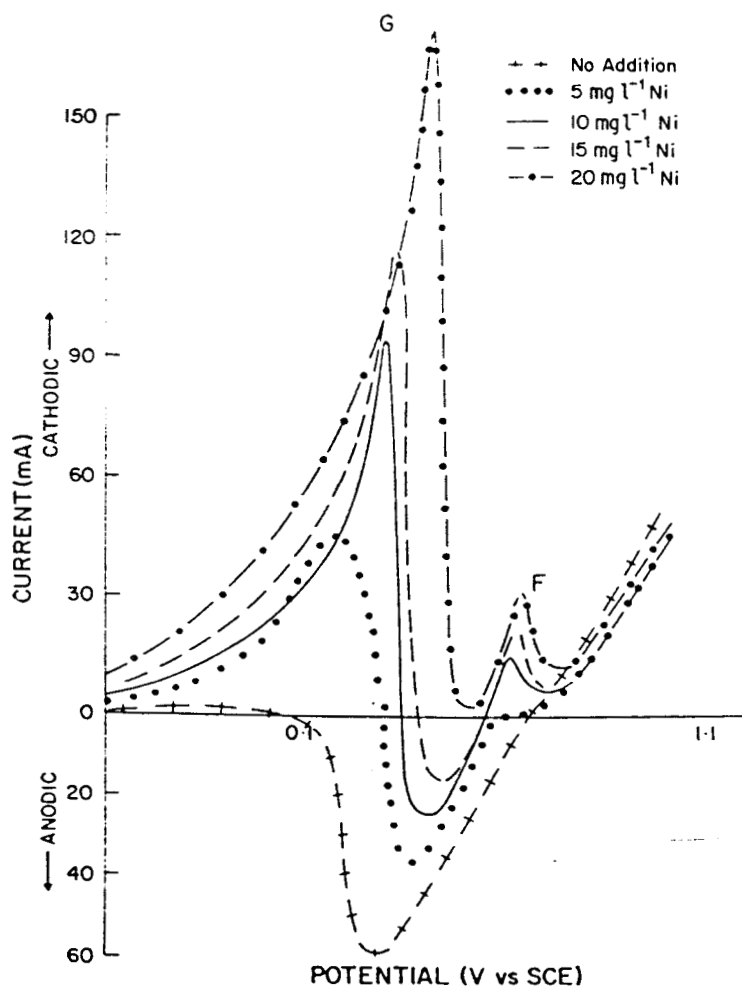


Figure N° 16.[22]
 Voltamétrie cyclique effectuée sur une solution contenant des quantités de nickel croissantes : apparition des deux pics F et G en balayage retour.

§3 Conditions opératoires

A) ELECTROLYTE

La logique veut que l'on soit aussi proche que possible des conditions industrielles.

D'autre part, une contribution à caractère général [15] présente une étude des paramètres pouvant avoir une influence sur les voltamétries cycliques. Les conclusions indiquent que la température constitue le facteur le plus important; la concentration en zinc est également importante mais la concentration en acide sulfurique est pratiquement sans influence lorsqu'elle varie entre 150 g/l et 200 g/l.

Nous avons donc choisi d'opérer dans les conditions de base suivantes:

| | |
|-------------------------|-----------------|
| Concentration H_2SO_4 | : 180 - 200 g/l |
| Concentration Zn | : 50g/l |
| Température | : 37°C |

Par rapport aux solutions industrielles qui contiennent toujours quelques traces des éléments accompagnant le zinc dans son minerai, l'électrolyte destiné aux études ne doit contenir que les impuretés ou additifs examinés. Il fait donc l'objet d'une préparation particulière dont les grandes lignes sont maintenant décrites.

Une solution neutre de sulfate de zinc est obtenue en attaquant de l'oxyde de zinc par une solution d'acide sulfurique à 300g/l.

Le Ph final est égal à $pH=5,5$ et le volume est ajusté de manière à obtenir une concentration de 150 g/l. Une purification est alors effectuée. Elle consiste à ajouter 0,2ml/l d'une solution normale de permanganate de potassium puis à chauffer presque jusqu'à l'ébullition sous agitation. La suspension est ensuite laissée au repos pendant 30 minutes de manière à laisser décanter l'insoluble qui est séparé par filtration. Le filtrat est ensuite purifié par cémentation en ajoutant 2g/l de poudre de zinc, en chauffant à nouveau au voisinage du point d'ébullition sous agitation, pendant 30 à 45 minutes. La solution purifiée est alors obtenue après filtration.

L'électrolyte est finalement obtenu par dilution de la solution neutre avec de l'eau distillée et ajout d'acide sulfurique de haute pureté, de manière à atteindre les concentrations requises.

B) VITESSE DE BALAYAGE

La vitesse de balayage est un paramètre qui a une influence importante sur le diagramme et, plus particulièrement, sur la boucle d'hystérésis caractéristique de la surtension d'électrocristallisation.

Les travaux que nous avons mentionné jusqu'à présent ne sont pas tous effectués avec la même vitesse de balayage. Les différentes conditions rencontrées sont rassemblées dans le tableau n° 6

| Eléments étudiés | Vitesse de balayage |
|--|-------------------------|
| Sb +Additifs organiques [17] [22] | 100 mV*mn ⁻¹ |
| Ge + cole animale [20] | 2 mV*S ⁻¹ |
| Sn [19] | 1 mV*S ⁻¹ |
| As [21] | 2 mV*S ⁻¹ |
| H ₂ SO ₄ + Zn seuls [18] | 0,5 mV*S ⁻¹ |

Tableau N° 6
Valeurs des vitesses de balayages pour voltamétrie cycliques
relevées dans différentes contributions concernant
l'électrolyse du zinc en milieu acide.

Aucune justification particulière n'est apportée pour le choix de ce paramètre. Les valeurs retenues appartiennent toutefois à un même ordre de grandeur. Pour la suite des travaux, il a été décidé de travailler à une vitesse de balayage de 100mV/mn, car cette condition a été retenue pour des travaux concernant l'antimoine [17] et elle correspond sensiblement à une moyenne par rapport à l'ensemble des contributions examinées.

C) CHOIX D'UNE ELECTRODE D'ALUMINIUM

Les différentes études que nous avons évoquées jusqu'à présent fournissent très peu de détails sur les cathodes en aluminium utilisées. Seules les dimensions et la pureté du métal sont parfois mentionnées. Les surfaces que nous avons relevées sont de 3,2cm² et 1,18 cm². Aucune précision n'est fournie sur le mode d'utilisation en électrode statique ou tournante. Par défaut, nous interprétons donc tous les résultats comme obtenus sur des électrodes verticales statiques bien que ceci pose parfois des problèmes qui seront précisés ultérieurement.

Le choix de l'électrode définitive retenue pour l'étude systématique, est en fait le résultat d'essais préliminaires que nous allons maintenant décrire.

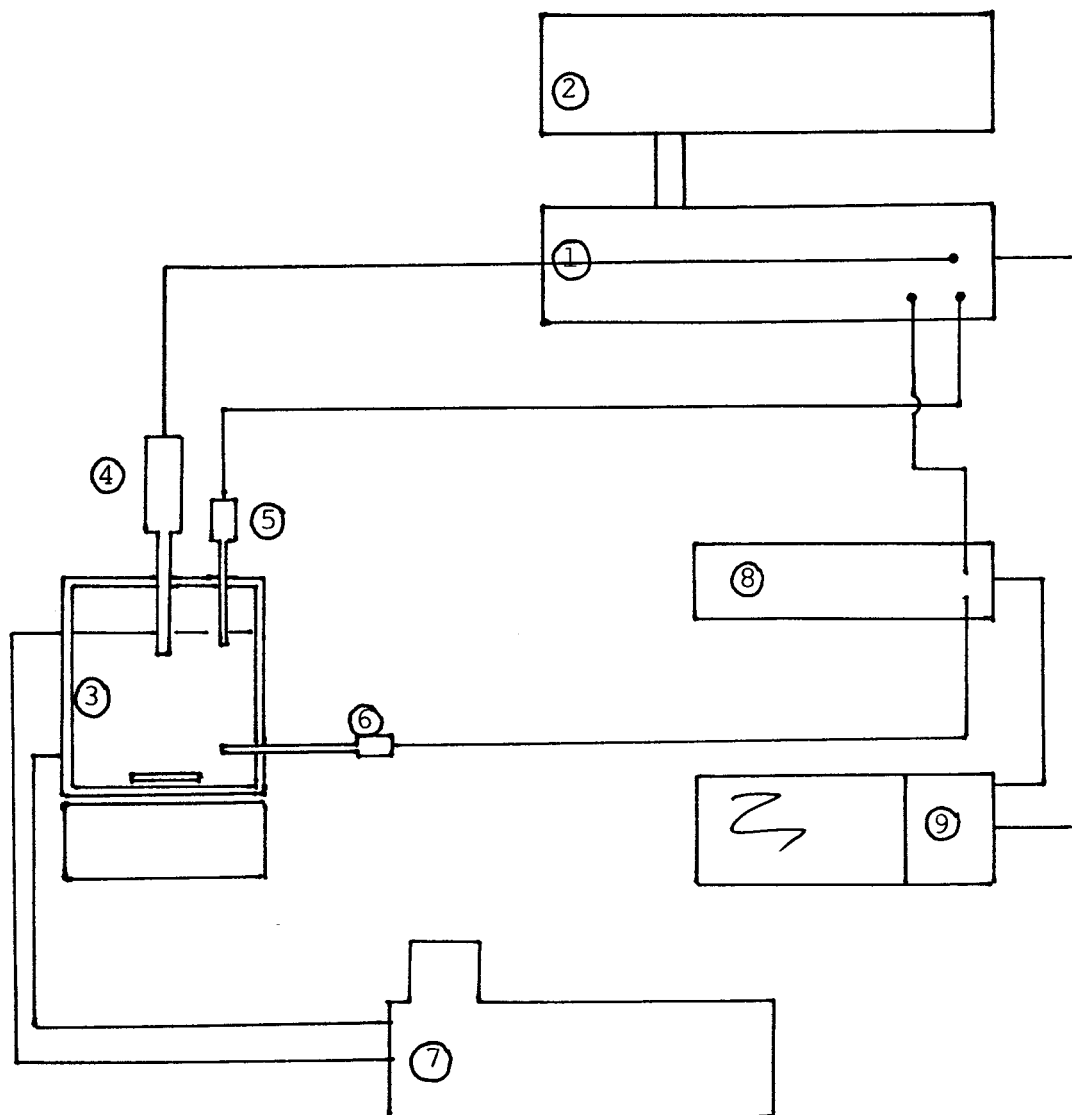
1 Essais préliminaires sur électrode statique

Nous avons réalisé le montage représenté sur la figure n°17 qui se compose des éléments principaux suivants:

- * un bain thermostaté

- * une cellule d'électrolyse à double enveloppe, d'un volume total de 500cm³ permettant de travailler à 37°C

- * un potentiostat TACUSSEL PRT 20.2 piloté par un générateur de signaux triangulaires GST P 4



- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| 1 : Potentiostat | 2 : Générateur de signaux |
| 3 : Cellule | 4 : Electrode de travail |
| 5 : Electrode de référence | 6 : Electrode auxiliaire |
| 7 : Bain thermostaté | 8 : Milli ampèremètre |
| 9 : Enregistreur | |

FIGURE N° 17

MONTAGE UTILISE POUR LES VOLTAMETRIES CYCLIQUES

* un enregistreur asservi au générateur de signaux qui fournit la coube $I = f(t)$ donc $I = f(E)$ avec inversion automatique du tracé de balayage retour.

La cathode qui se présente sous la forme d'une pastille d'aluminium est placée dans un porte échantillon et la surface en contact avec l'électrolyte est un disque ayant une surface de 2cm^2 . Les polissages préalables sont effectués au papier émeri de grade 600.

a) Essai sur un électrolyte de production

La première voltamétrie cyclique est effectuée sur un électrolyte prélevé directement à la halle d'électrolyse industrielle. Cette démarche nous permet de tester l'équipement électrochimique mis en oeuvre sur une solution utilisée pour l'électrodéposition du zinc métallique dans de bonnes conditions.

Pour les électrolytes contenant du zinc, le dégagement d'hydrogène qui pourrait survenir avant l'électrodéposition du métal se trouve en grande partie inhibé et ne présente pas d'intérêt particulier dans le cadre de nos travaux. Le balayage vers les potentiels cathodiques peut donc être effectué à partir d'un potentiel déjà négatif par rapport au couple H^+ / H_2 . En pratique, nous avons travaillé entre -1000mV et -1640mV par rapport à l'électrode au sulfate mercurieux, pour les essais préliminaires, la valeur la plus négative du potentiel étant par la suite ajustée automatiquement de manière à déclencher le balayage retour pour une même valeur de la densité de courant. Le retour jusqu'au potentiel de -1000mV est largement suffisant pour observer la totalité des phénomènes liés à la redissolution puisque le courant mesuré en fin de cycle est presque nul. Nous avons travaillé avec une vitesse de balayage de $100\text{mV}/\text{minute}$, comme justifié précédemment. La courbe obtenue est reproduite sur la figure N°18.

Le potentiel d'apparition des premiers germes de zinc métal est égal à $E_B = -1560\text{mV}$ et le segment EB-ED équivaut à une différence de potentiel de 93mV .

Nous obtenons donc bien des valeurs cohérentes avec ce que la bibliographie nous enseigne [18]. Par ailleurs, nous remarquons la présence d'une pré-vague dont le maximum est situé à environ 150mV avant le potentiel de germination. Elle n'est pratiquement jamais évoquée dans les documents bibliographiques précédemment cités en référence. Son existence est toutefois attribuée à un dégagement d'hydrogène pour lequel interviennent les impuretés présentes en solution et les impuretés éventuellement présentes dans la cathode d'aluminium elle même [14]. En ce qui concerne ce dernier point, nous devrions être à l'écart de toute influence car l'aluminium utilisé est de très haute pureté, fourni par la société JOHNSON MATTEY.

En fait, cette pré-vague est le résultat de phénomènes complexes; elle justifierait à elle seule une étude complète et approfondie. Dans le cadre de ce travail, nous nous contenterons donc d'en relever l'existence et d'insister sur son caractère gênant pour la détermination aussi précise que possible du segment EB-ED. En effet, le point d'intersection ED est situé dans la pré-vague, ce qui empêche sa localisation précise.

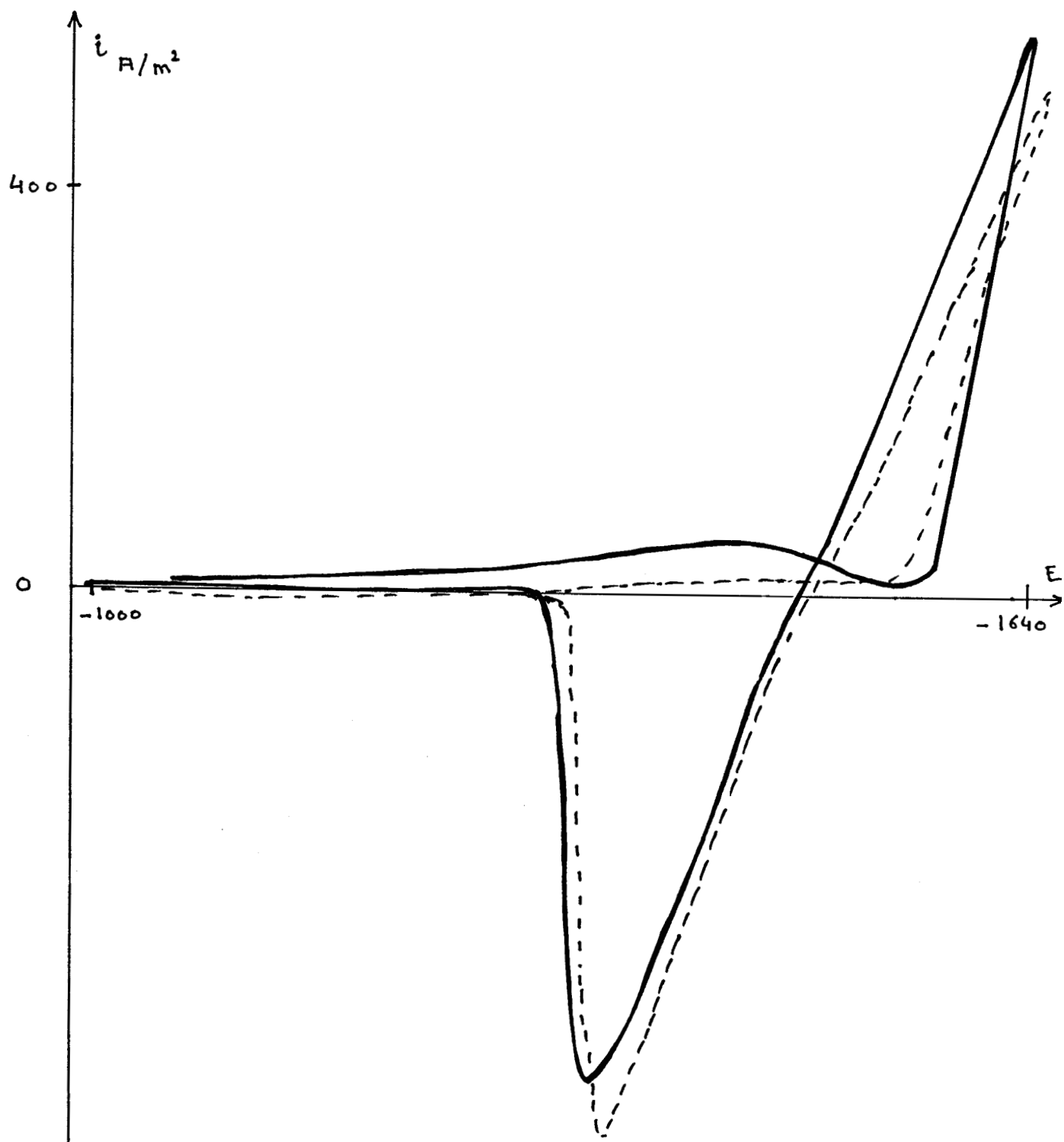


Figure N° 18.
 Voltamétrie cyclique avec électrode statique de 2 cm²
 effectuée sur un électrolyte prélevé en fabrication.
 Plusieurs cycles ont été réalisés, le premier est surligné.

Nous avons également, après ce premier essai, relancé deux cycles successifs sans effectuer de polissage de l'électrode. L'évolution observée est la suivante:

| | EB | EB-ED | Balayage |
|---------|------|-------|-------------|
| Cycle 1 | 1560 | 93 | -1000 -1640 |
| Cycle 2 | 1543 | 55 | idem |
| Cycle 3 | 1526 | 48 | idem |

Une variation importante de potentiels est observée. Il ne semble donc pas possible d'enchaîner plusieurs cycles. Un polissage de l'échantillon avant chaque manipulation est nécessaire. Des précautions sont peut être à prendre afin d'éviter une évolution de l'électrolyte.

b) Essai sur électrolyte synthétique

Les conditions de travail et le matériel sont les mêmes que précédemment. L'électrolyte est obtenu selon le mode opératoire décrit au paragraphe A.

La courbe obtenue est représentée sur la figure N° 19. L'existence de la pré-vague est à nouveau constatée. Elle n'est donc pas directement liée à la présence éventuelle d'éléments dans l'électrolyte industrielle. L'allure générale du voltanogramme est comparable à ce qui était précédemment obtenu avec :

$$EB = -1580mV$$

$$EB - ED = 105mV$$

Les valeurs obtenues sont à nouveau compatibles avec la bibliographie. Elles n'appellent pas de commentaire particulier.

c) Réalisation de cycles enchainés

Ces essais ont pour but la détermination de l'évolution éventuelle de l'électrode ou de l'électrolyte.

Pour un acide de cellule synthétique, sans additif, l'évolution des différents potentiels est représentée sur le tableau n° 7. Les courbes correspondantes sont représentées sur les figures N° 20A et 20B.

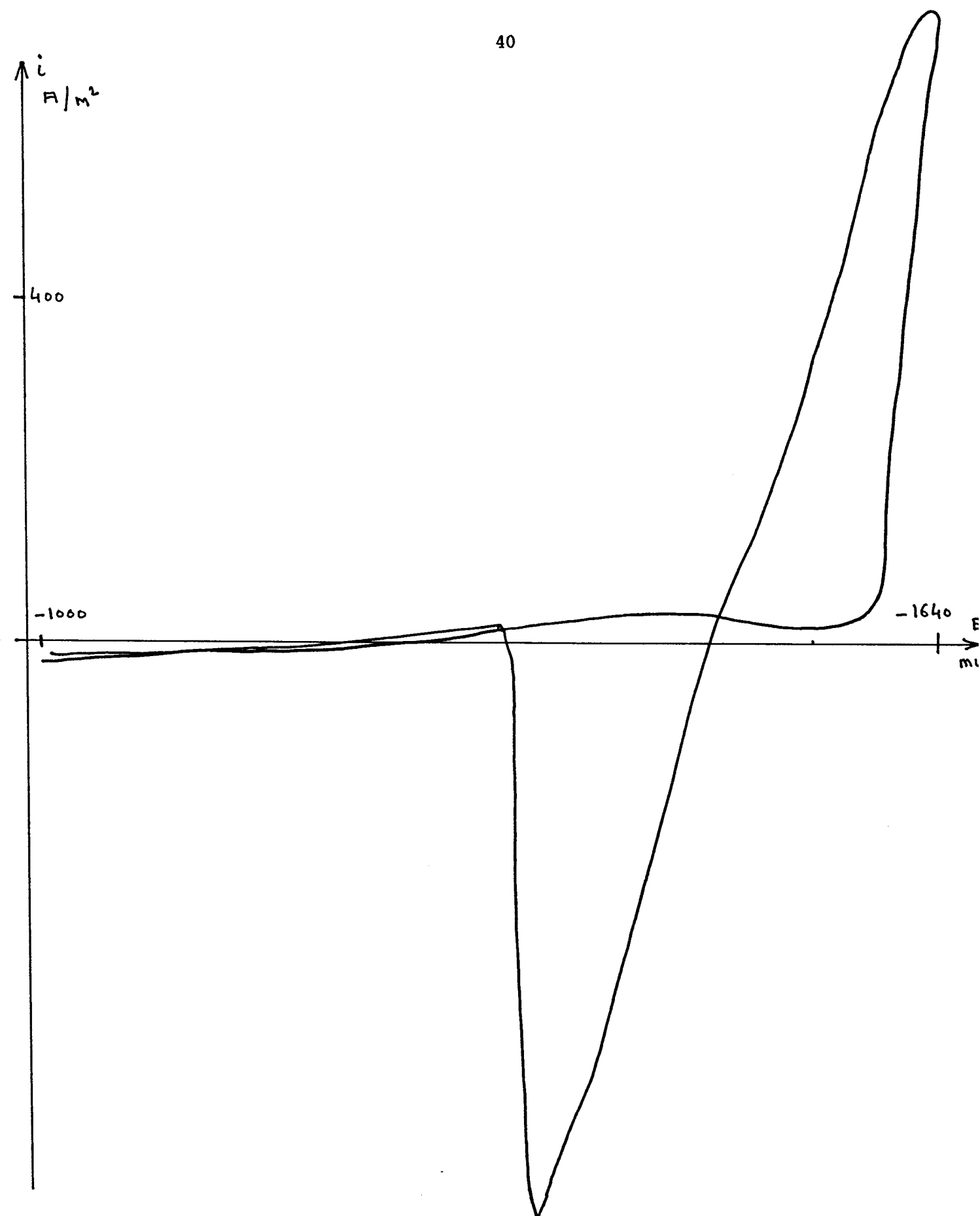


Figure N° 19.
Voltamétrie cyclique avec électrode statique de 2 cm²
effectuée sur un électrolyte synthétique.

Figure N° 20A. Variations de EB et ED

en fonction du nombre de cycles

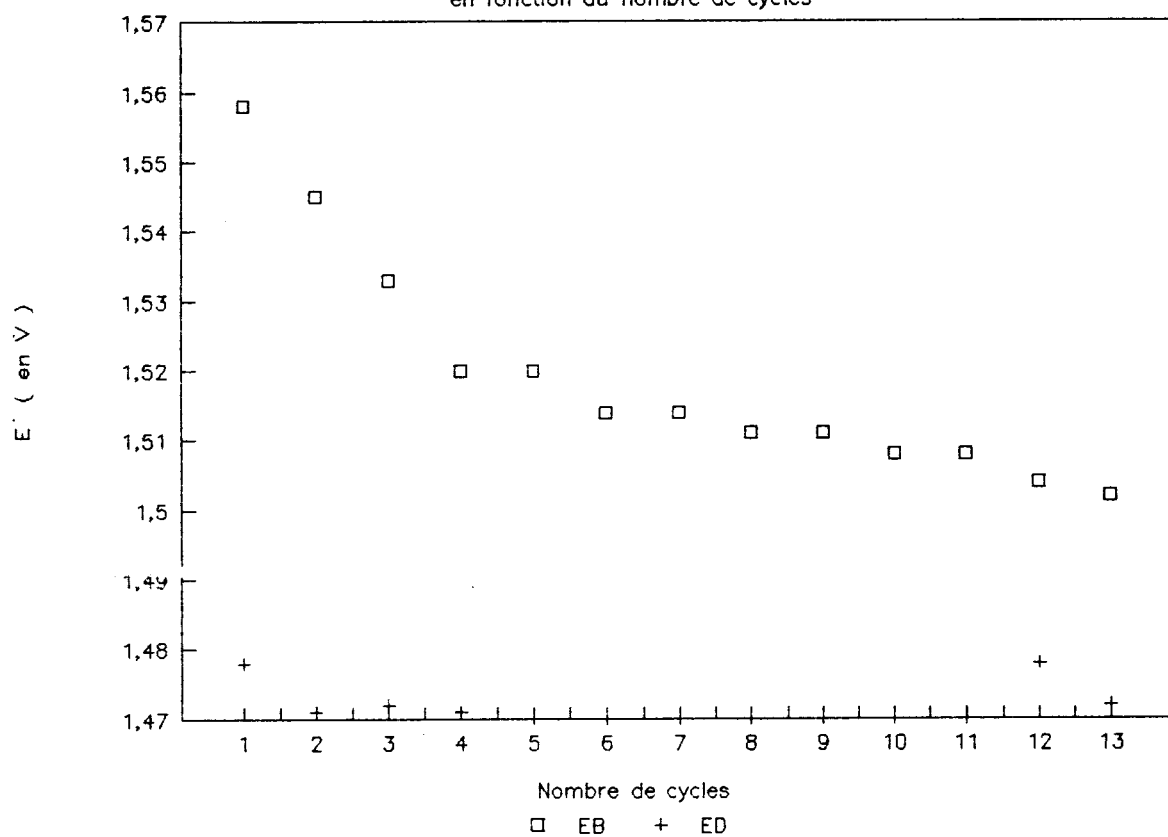
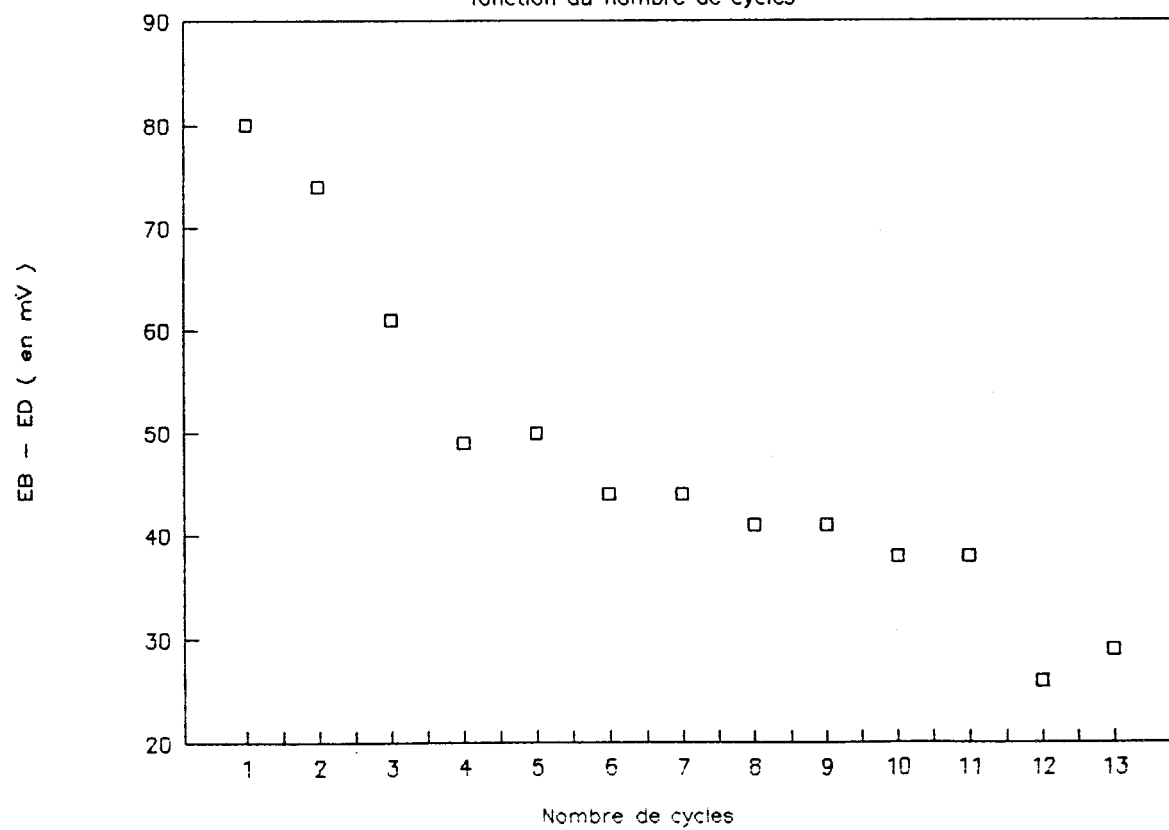


Figure N° 20B. Evolution de EB-ED en

fonction du nombre de cycles



| Numéro de cycle | EB(V) germination | ED(V) | EB - ED = ΔE (mV) |
|-----------------|----------------------|-------|---------------------------|
| 1 | 1,558 | 1,478 | 80 |
| 2 | 1,545 | 1,471 | 74 |
| 3 | 1,533 | 1,472 | 61 |
| 4 | 1,520 | 1,471 | 49 |
| 5 | 1,520 | 1,470 | 50 |
| 6 | 1,514 | 1,470 | 44 |
| 7 | 1,514 | 1,470 | 44 |
| 8 | 1,511 | 1,470 | 41 |
| 9 | 1,511 | 1,470 | 41 |
| 10 | 1,508 | 1,470 | 38 |
| 11 | 1,508 | 1,470 | 38 |
| 12 | 1,504 | 1,478 | 26 |
| 13 | 1,502 | 1,472 | 29 |

Tableau n° 7

Evolution du potentiel de germination et du E en fonction du nombre de cycles consécutifs, sur un électrolyte synthétique, sans additif.

Les cycles 12 et 13 sont caractérisés par un renouvellement de la solution sans polissage de l'électrode d'aluminium. La diminution de l'écart de potentiel ainsi que du potentiel de germination avec le nombre de cycle est confirmée. Un renouvellement de l'électrolyte ne ramène pas à la situation de départ: l'électrode a donc bien évolué et il convient d'effectuer un polissage entre chaque essai. L'allure générale des courbes est inchangée et il n'y aucune anomalie particulière à signaler.

La même manipulation est effectuée avec un électrolyte synthétique contenant 30mg/l de gélatine, sans polissage intermédiaire de l'échantillon. Nous constatons cette fois, dès le deuxième cycle, l'apparition d'un second pic cathodique dont la hauteur augmente progressivement. Les courbes correspondantes sont représentées sur les figures N° 21A et 21B, les différentes valeurs de potentiel sont rassemblées dans le tableau n° 8

Figure N° 21A. Evolution de EB et ED

avec 30 mg/l de gélatine.

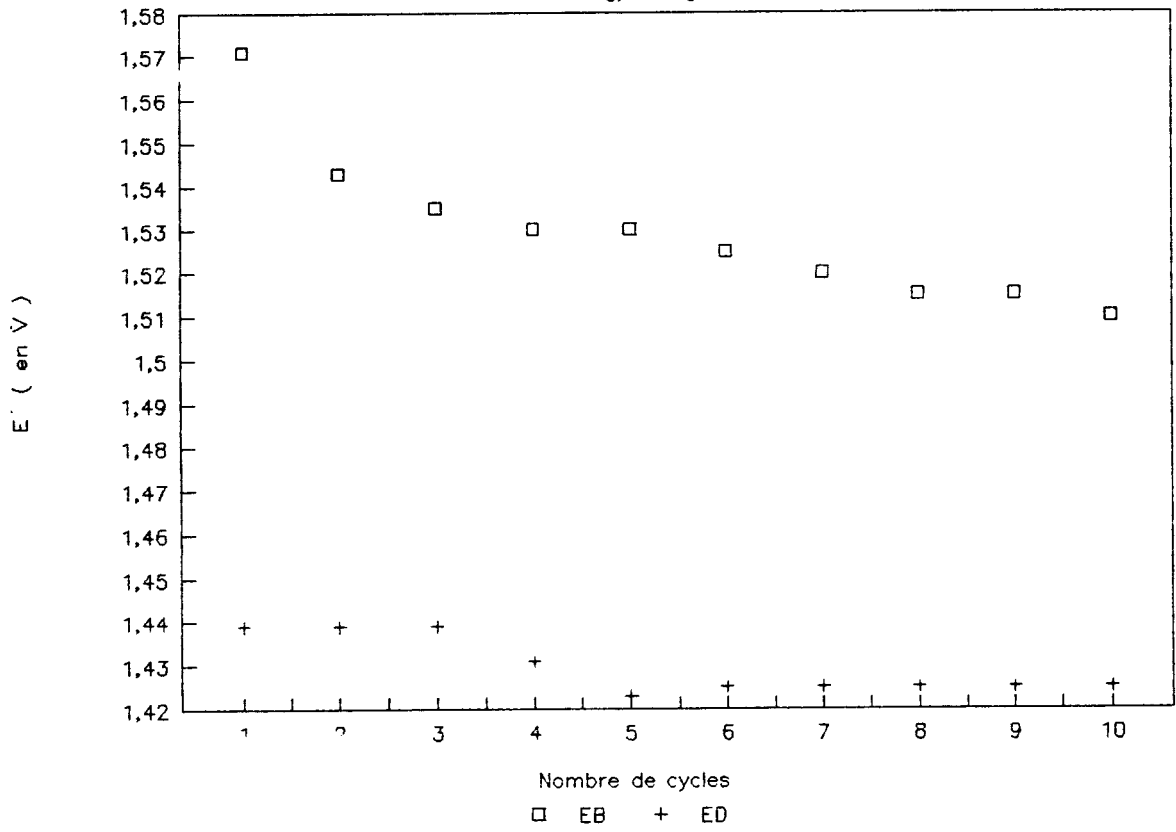
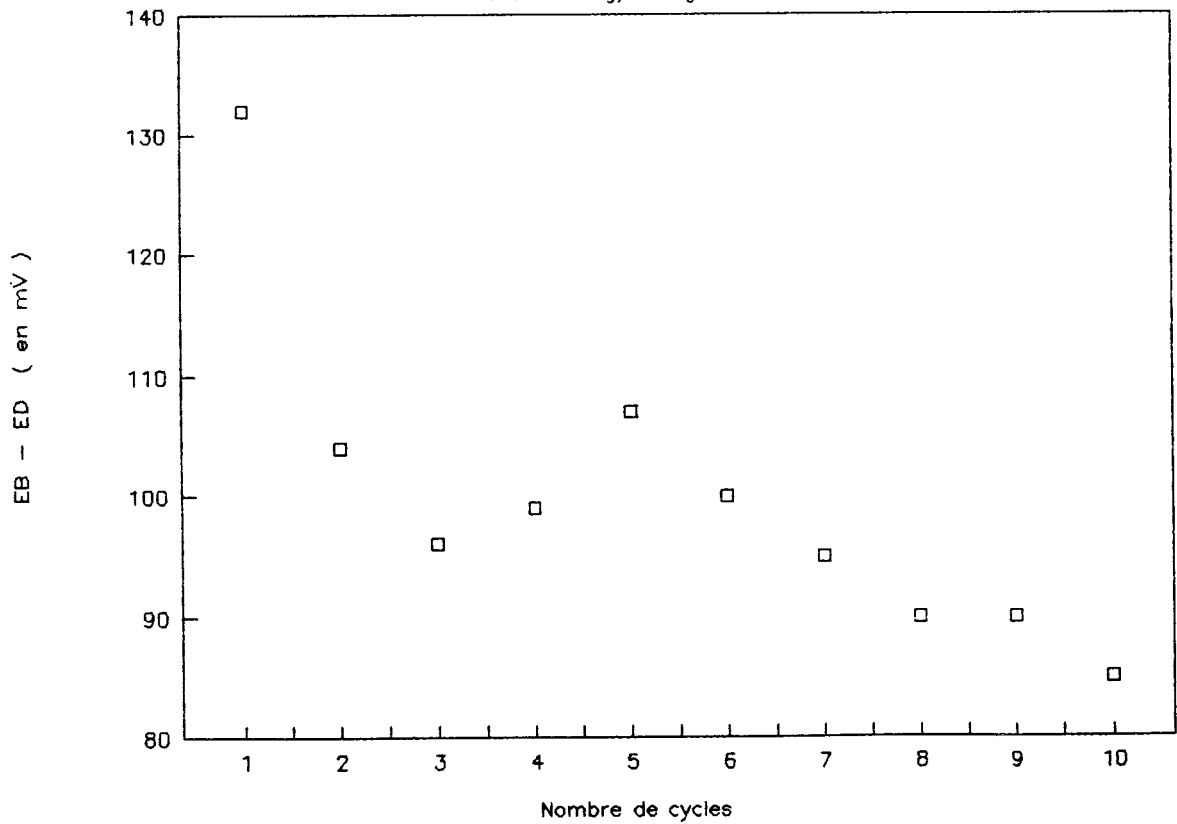


Figure N° 21B. Evolution de EB-ED

avec 30 mg/l de gélatine.



| Numéro de cycle | EB (V) | ED (V) | ΔE (mV) | Hauteur pré vague (mA) | Hauteur 2ème pic cathodique (mA) |
|-----------------|--------|--------|-----------------|------------------------------|--|
| 1 | 1,571 | 1,439 | 132 | 1,5 | - |
| 2 | 1,543 | " | 104 | " | 2,5 |
| 3 | 1,535 | " | 96 | " | 3 |
| 4 | 1,530 | 1,431 | 99 | " | 4 |
| 5 | 1,530 | 1,423 | 107 | 2 | 5 |
| 6 | 1,525 | 1,425 | 100 | 2,5 | 6,5 |
| 7 | 1,520 | " | 95 | 3 | 8 |
| 8 | 1,515 | " | 90 | 4 | 9 |
| 9 | 1,515 | " | 90 | 5,2 | 10 |
| 10 | 1,510 | " | 85 | 7 | 14 |

Tableau n° 8
Evolution des résultats de voltamétrie cyclique en fonction
du nombre de cycles consécutifs, pour un électrolyte
synthétique contenant 30 mg/l de gélatine.

Nous constatons une diminution du ΔE moins importante que précédemment. Le potentiel de courant nul ED diminue sensiblement alors qu'il était très stable dans la cas précédent. Ce phénomène est certainement à attribuer à l'existence du second pic cathodique, ce qui pose un problème de précision dans la détermination du ΔE . Cette question sera examinée ultérieurement. Le potentiel EB diminue régulièrement, ce qui confirme la nécessité d'un polissage de l'échantillon d'aluminium entre chaque cycle.

2 Essais préliminaires sur électrode tournante

L'utilisation d'une électrode tournante est la mise en oeuvre d'une méthode à convection forcée. L'électrode de travail et l'électrolyte sont en mouvement relatif. Ceci nous rapproche d'ailleurs des conditions d'électrolyse industrielles pour lesquelles un mouvement de la solution est constaté en raison de la température et surtout des dégagements gazeux: les bulles créées entraînent l'électrolyte vers la surface de la cellule, ce qui induit des mouvements de convection importants, dont la quantification est toutefois délicate. Lorsqu'il y a convection, ce qui est le cas lors de l'utilisation d'une électrode tournante à disque, les vitesses de transfert de matière à l'électrode sont beaucoup plus importantes que dans le cas de la simple diffusion. Pour des vitesses de rotation importantes, et pour une réaction à transfert électrochimique suffisamment lent, le phénomène de diffusion peut avoir une influence négligeable sur le processus électrochimique global. Cette simplification est mise à profit dans la suite de l'étude et nous rapproche par ailleurs du modèle des cuves d'électrolyse industrielles.

a) Choix d'une vitesse de rotation

L'électrode utilisée est un disque ayant une surface de $3,9\text{mm}^2$ qui a fait l'objet d'un polissage avant chaque essai.

Des essais de voltampérométrie cyclique sont effectués à différentes vitesses de rotation et les résultats principaux sont rassemblés dans le tableau n° 9. Les courbes correspondantes sont rassemblées sur les figures N° 22A et 22B.

| Vitesse de rotation t/m | ω^{-1} $\text{Rd}\cdot\text{s}^{-1}$ | $\sqrt{\omega}$ | ΔE mV | Pente $I_{\text{red}}^{-1}(E)$ $\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$ | Remarque |
|----------------------------|--|-----------------|------------------|--|-------------------------|
| 500 | 52,3 | 7,24 | 87 | 0,063 | Formation hydrogène |
| 1000 | 104,72 | 10,23 | 86 | 0,094 | |
| 1500 | 157,1 | 12,53 | 88 | 0,114 | " |
| 2000 | 209,4 | 14,47 | 92 | 0,142 | |
| 3000 | 314,16 | 17,72 | 92 | 0,157 | Arrachement du dépôt |
| 4000 | 418,9 | 20,47 | 86 | 0,157 | |

Tableau N° 9
Influence de la vitesse de rotation sur les résultats
principaux de votampérométrie cyclique.

La pente calculée correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe dans la partie qui suit le point de germination, en balayage cathodique. Si l'on considère les vitesses de rotation croissantes, la réduction de la surtension due à la diffusion peut être considérée comme complète lorsque la pente devient constante. Dans le cas présent, ceci est obtenu à partir de $3000\text{ t}\cdot\text{mn}^{-1}$.

Quelques problèmes sont par ailleurs rencontrés: formation importante de bulles d'hydrogène aux faibles vitesses de rotation et arrachement du dépôt aux vitesses très élevées. En ce qui concerne l'hydrogène, une éjection partielle est observée à partir de $2000\text{ t}\cdot\text{mn}^{-1}$; le problème subsiste toutefois pour une électrolyse de longue durée et ce point sera examiné ultérieurement.

L'ensemble des résultats obtenus et des observations effectuées nous conduit donc à adopter une vitesse de rotation de $3000\text{ t}\cdot\text{mn}^{-1}$ que nous conserverons pour toute la suite de l'étude.

Un dernier point à mentionner concerne l'absence de pré-vague sur toutes les courbes obtenues, y compris aux faibles vitesses de rotation ($500\text{ t}\cdot\text{mn}^{-1}$). La rotation de l'électrode favorise à ce point la diffusion des ions Zn^{++} que la décharge préliminaire des ions H^+ n'est plus observée.

Figure N° 22A. EB-ED en fonction de
la vitesse de rotation de l'électrode.

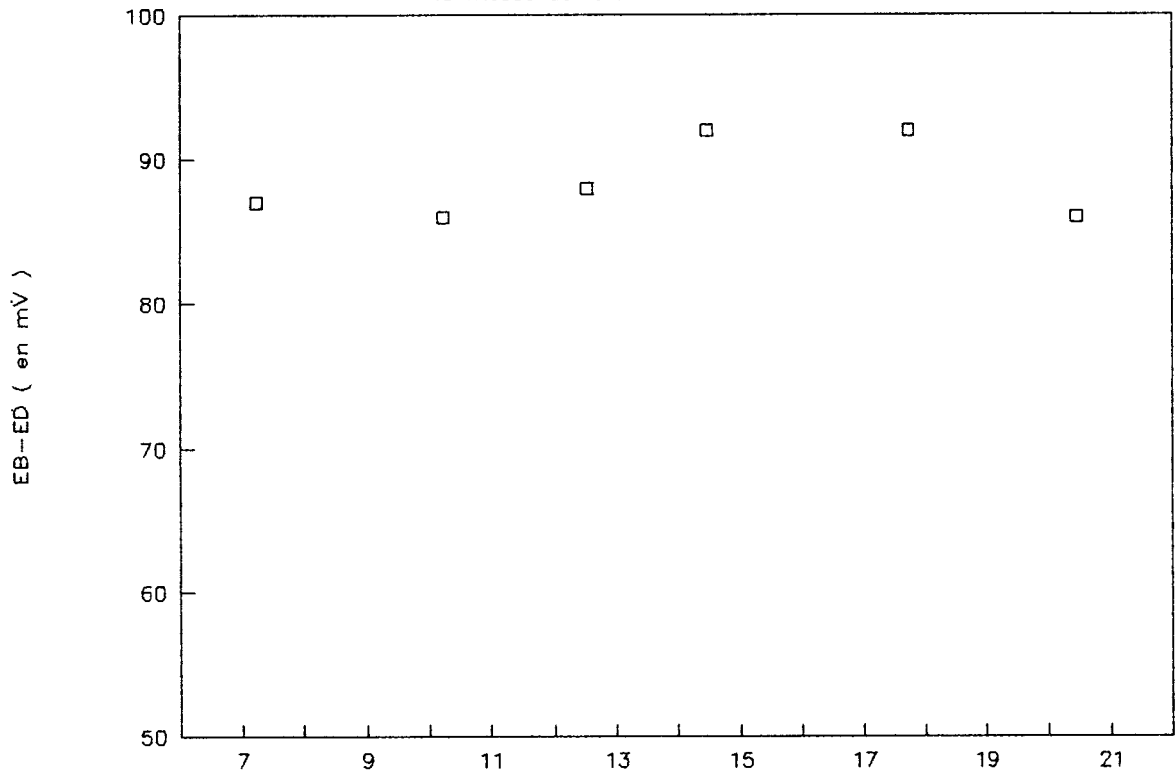
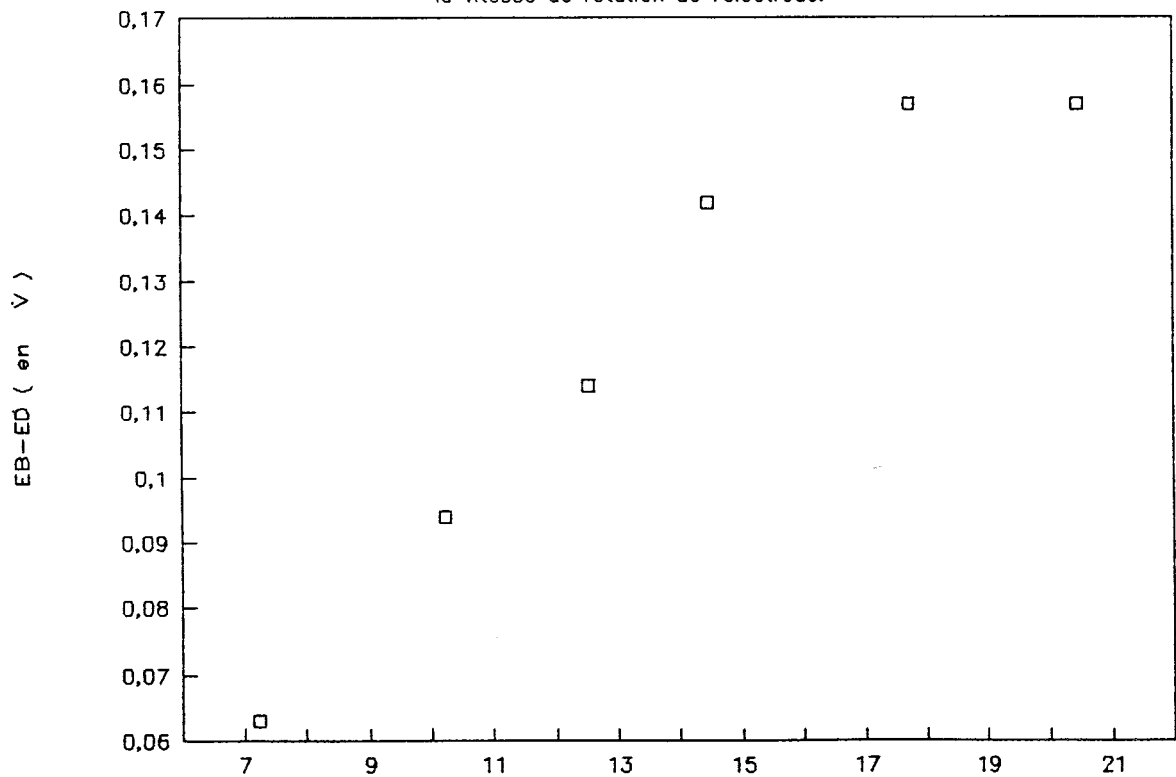


Figure N° 22B. Pente de $I=f(E)$ en fonc.
la vitesse de rotation de l'électrode.



b) Choix du type d'électrode

* Influence de la surface de l'électrode

Deux essais sont effectués avec des disques ayant des surfaces respectives de $3,9\text{mm}^2$ et de 15mm^2 . Les courbes obtenues sont représentées sur la figure N° 23. Nous ne constatons pas de différence par rapport aux paramètres habituellement suivis.

* Essai avec une électrode à anneau

A la vitesse de $3000\text{ t}\cdot\text{mn}^{-1}$, l'éjection de l'hydrogène n'est pas totale car les bulles qui se forment en position centrale subsistent, coalisent et finissent par recouvrir totalement la surface de l'électrode. Ce phénomène survient en général après 30 mn d'électrolyse.

Nous avons contourné cette difficulté en réalisant une électrode en forme d'anneau: comme il n'y a plus de formation d'hydrogène en position centrale, la totalité de ce gaz se trouve éjectée. La surface cathodique est alors comprise entre deux cercles concentriques de diamètre respectif 3,2 mm et 6 mm soit:

$$S = \frac{\pi \cdot (6)^2}{4} - \frac{\pi \cdot (3,2)^2}{4} = 20,22\text{ mm}^2$$

La partie centrale de l'électrode est obturée avec du téflon. Le porte électrode réalisé de manière à s'adapter aux moteurs TACUSSEL type cartocit est également en téflon.

Le schéma complet de l'électrode ainsi constituée est représenté sur la figure N° 24.

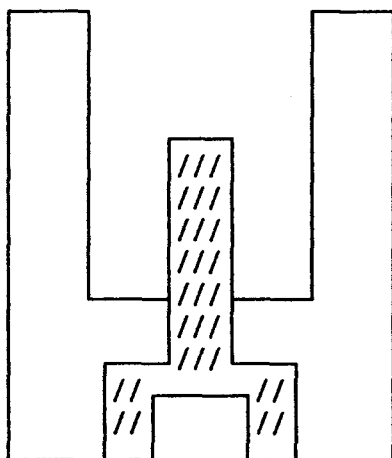


Figure N° 24

Coupe transversale de l'électrode réalisée. La partie hachurée est en aluminium, le support est en téflon.

Cette électrode est retenue pour la suite de l'étude.

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

INFLUENCE SURFACE ELECTRODE

Electrode de
3,9 mm²

Electrode de
15 mm²

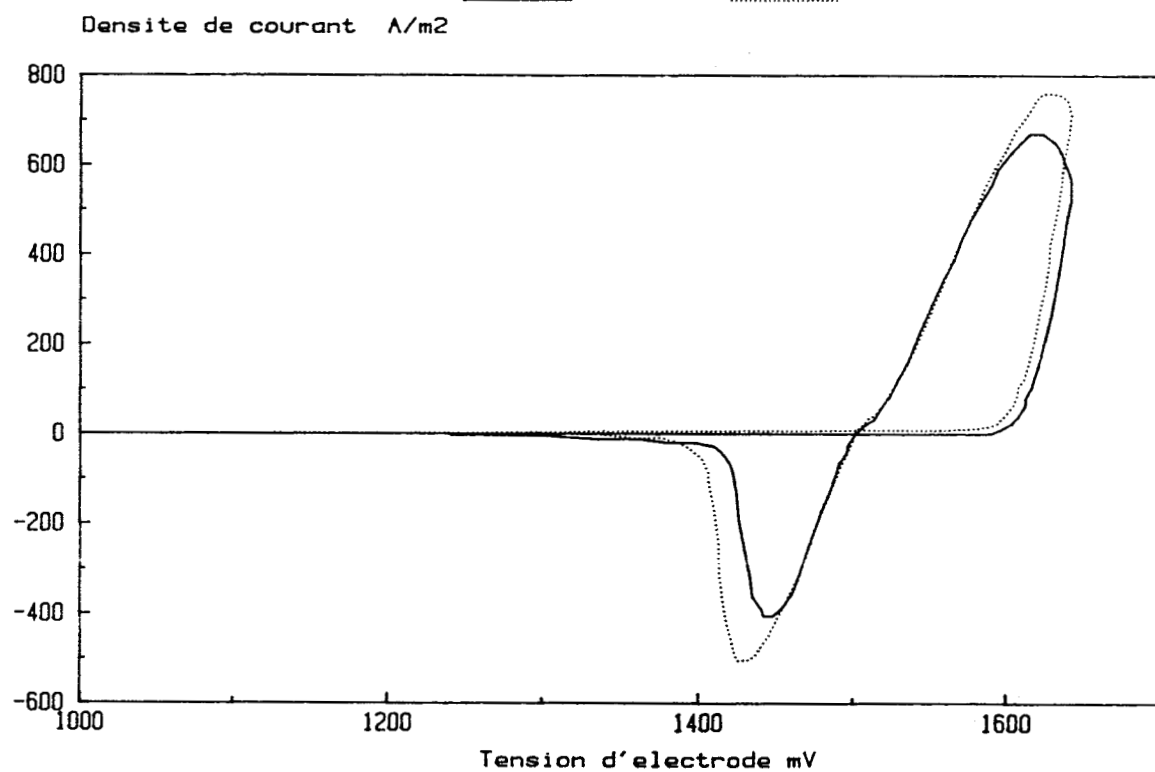


Figure N° 23.
Voltampérométrie cyclique sur électrode tournante,
influence de la surface de l'électrode.

D) CHOIX D'UN MONTAGE DE CELLULE

Il faut résoudre le problème du second pic cathodique observé au balayage retour dans le cas des cycles enchainés.

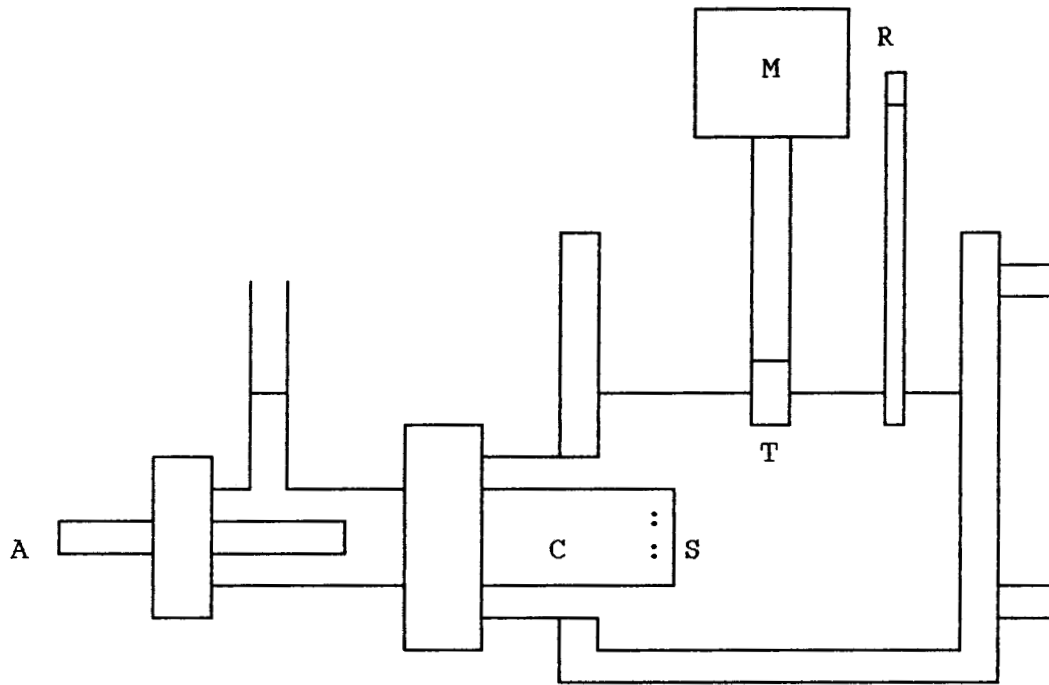
Si l'on admet que le phénomène est lié à la dégradation progressive de la gélatine par une éventuelle oxydation à l'anode, une solution simple consiste à séparer les deux compartiments anodique et cathodique.

Nous effectuons la manipulation en travaillant pour cette fois encore avec une électrode statique. La surface de l'électrode étant plus importante, la quantité de courant traversant la cellule est plus grande. Nous utilisons un acide de cellule synthétique auquel nous ajoutons 30mg de gélatine. Les courbes correspondantes sont rassemblées sur la figure N° 25. Elles nous permettent de constater l'absence de tout second pic cathodique.

Le montage de cellule avec séparateur en verre fritté sera donc utilisé dans la suite de l'étude, même si les quantités de courant traversant la cellule sont moins importantes lorsque l'on travaille avec une électrode tournante de surface réduite. Le schéma de l'installation définitive est représenté sur la figure N° 26.

E) REPRODUCTIVITE DE LA METHODE

Avec le montage et l'électrode précédemment définis, nous reproduisons plusieurs fois la même voltampérométrie cyclique de manière à estimer la reproductivité de la manipulation. Entre chaque cycle, nous effectuons un polissage de l'électrode mais l'électrolyte n'est pas renouvelé. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau n° 10.



- M : Moteur assurant la rotation de l'électrode.
 R : Electrode de référence.
 T : Electrode de travail (anneau d'aluminium).
 A : Electrode Auxiliaire en platine.
 C : Compartiment anodique contenant de l'électrolyte.
 S : Séparateur en verre fritté.

Figure N° 26
 Cellule d'électrolyse retenue pour la réalisation des études systématiques.

| N° du cycle | EB mV | $\Delta E = EB - ED$ mV |
|-------------|----------|----------------------------|
| 1 | 1545 | 75 |
| 2 | 1563 | 94 |
| 3 | 1554 | 87 |
| 4 | 1552 | 85 |
| 5 | 1548 | 78 |
| 6 | 1560 | 90 |
| 7 | 1555 | 87 |
| 8 | 1563 | 92 |
| 9 | 1557 | 86 |
| 10 | 1548 | 79 |
| 11 | 1550 | 82 |
| 12 | 1547 | 77 |
| 13 | 1552 | 85 |
| 14 | 1555 | 88 |
| 15 | 1559 | 91 |
| 16 | 1554 | 84 |
| 17 | 1557 | 86 |
| 18 | 1560 | 89 |
| 19 | 1552 | 78 |
| 20 | 1553 | 83 |

TABLEAU N° 10
Voltamétrie cyclique : reproductibilité de la méthode

L'exploitation statistique de ces mesures nous donne un ΔE moyen égal à Emoy = 85 mV avec un écart type de $\sigma = 5,6$ mV.

La méthode est donc reproductible mais pour une mesure unique il faut savoir qu'un écart de l'ordre de 10 mV entre la valeur mesurée et la valeur réelle peut survenir.

F) VERIFICATION DE LA SENSIBILITE DE LA METHODE AUX AJOUTS DE GELATINE

Ce contrôle est effectué en utilisant un électrolyte synthétique auquel nous ajoutons progressivement de la gélatine. Un polissage de l'électrode est effectué entre chaque voltamétrie cyclique, mais en raison de l'utilisation du séparateur nous conservons le même électrolyte. Les résultats sont reportés dans le tableau N° 11. La courbe représentant la variation de ΔE en fonction de la concentration en gélatine est donnée sur la figure N° 27.

| N° de cycle | gélatine (mg/l) | $\Delta E = EB - ED$ mV | EB mV |
|-------------|--------------------|----------------------------|----------|
| 1 | 0 | 75 | 1550 |
| 2 | 2 | 95 | 1576 |
| 3 | 10 | 112 | 1587 |
| 4 | 20 | 117 | 1592 |

Tableau N° 11

Voltampérométrie cyclique: sensibilité de la méthode aux ajouts de gélatine.

Les observations précédemment effectuées sur électrode du type disque et sans séparateur sont donc confirmées. Compte-tenu des améliorations apportées par ailleurs, par l'électrode à anneau et le séparateur, nous pouvons donc adopter définitivement ce montage pour la suite des travaux.

§4 Voltamétrie cyclique: essais systématiques.

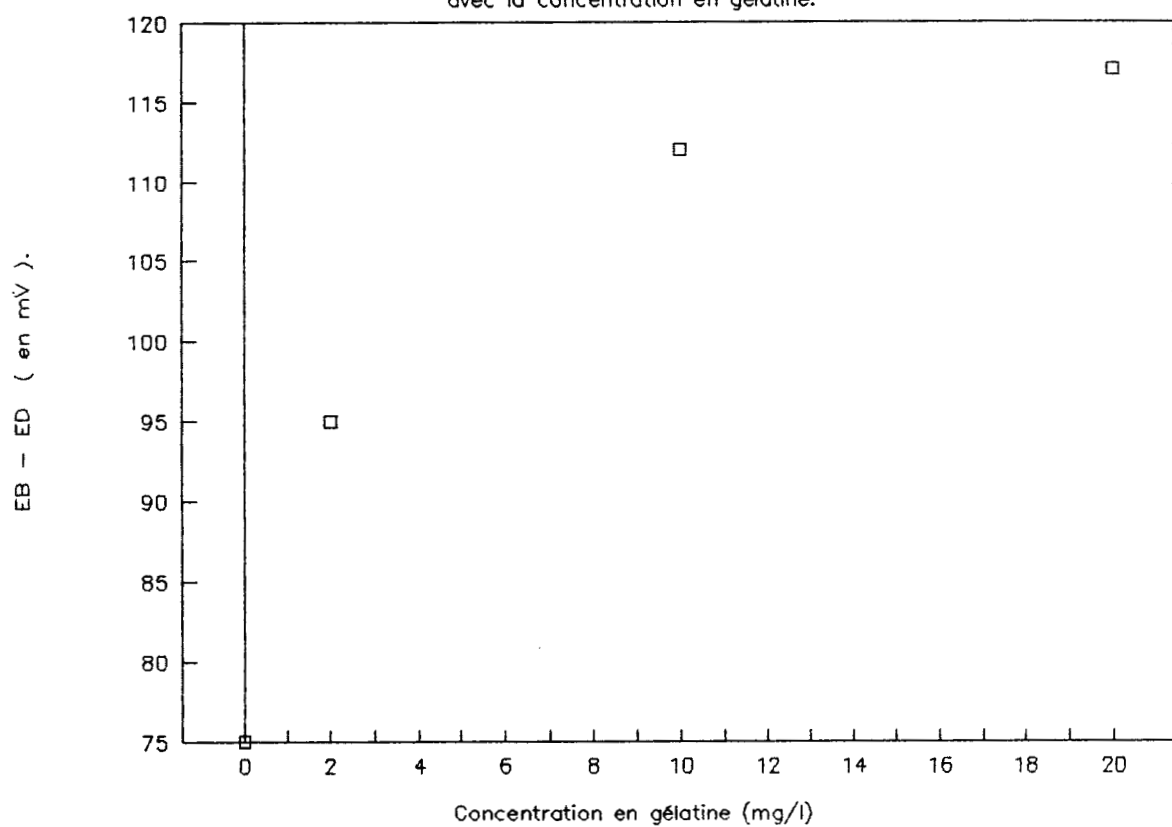
Nous effectuons une pré-étude avec des gammes de concentration en gélatine et antimoine très importantes par rapport aux conditions industrielles.

Gélatine : 0 à 40mg/l

Antimoine : 0 à 90µg/l

Les résultats obtenus en ce qui concerne le ΔE sont rassemblés dans le tableau n° 12.

Figure N° 27. Variation de EB-ED
avec la concentration en gélatine.

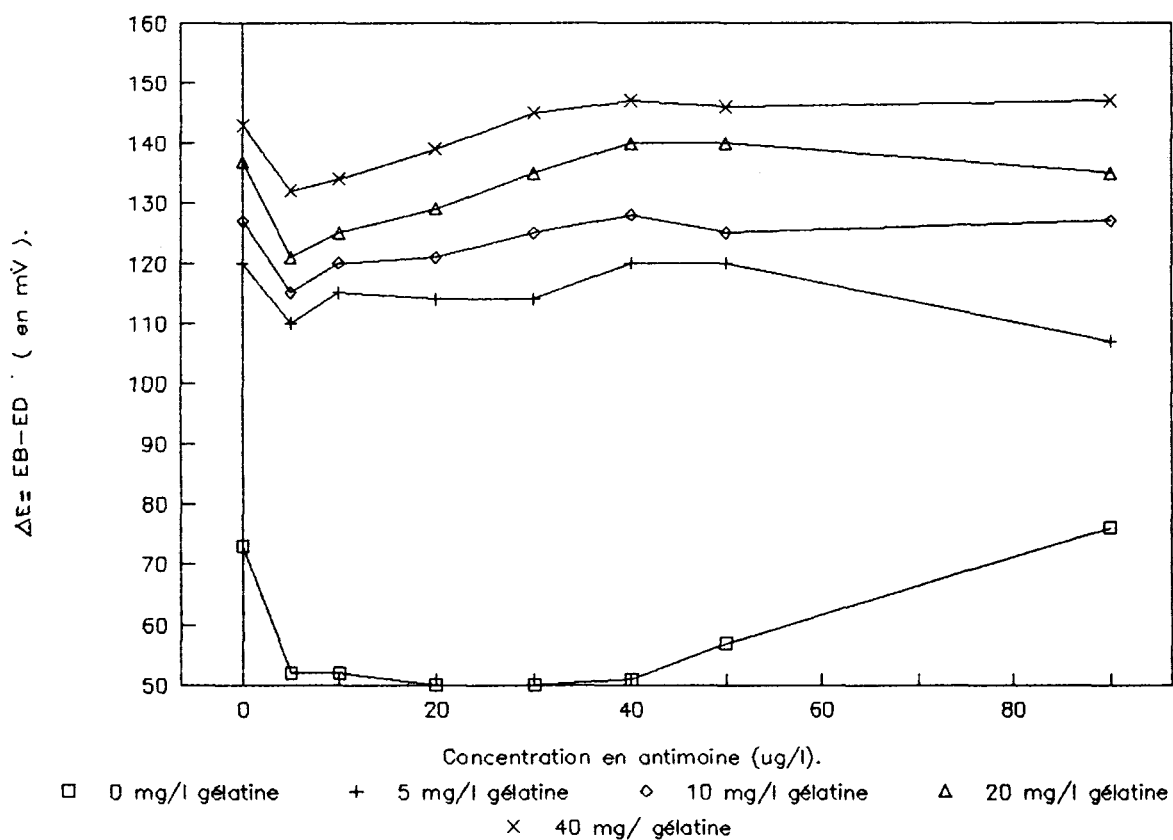


| | | Antimoine $\mu\text{g/l}$ | | | | | | | |
|---------------------------|----|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 90 |
| Gélatine mg/l | 0 | 73 | 52 | 52 | 50 | - | 51 | 57 | 76 |
| | 5 | 120 | 110 | 115 | 114 | - | 120 | - | 107 |
| | 10 | 127 | 115 | 120 | 121 | 125 | 128 | 125 | 127 |
| | 20 | 137 | 121 | 125 | 129 | 135 | 140 | - | 135 |
| | 40 | 143 | 132 | 134 | 139 | 145 | 147 | 146 | 147 |

Tableau N° 12
 Voltampérométrie cyclique: Influence de la gélatine et de
 l'antimoine aux fortes concentrations sur l'écart de
 potentiel $\Delta E = E_B - E_D$ exprimé en mV.

Les courbes correspondantes sont rassemblées sur la fig. N° 28.

Figure N° 28.



Nous constatons que la gélatine est à l'origine d'une augmentation de la surtension de germination et par conséquent du ΔE . La variation atteint 70 mV pour une solution ne contenant pas d'antimoine et 90 mV en présence de cet élément. D'une manière générale,

l'augmentation est déjà importante dès les faibles teneurs en gélatine (5 mg/l).

L'antimoine provoque dans un premier temps une diminution de l'écart de potentiel, ce dernier augmentant à nouveau après avoir présenté un minimum pour une valeur de la concentration en antimoine de l'ordre de 5 $\mu\text{g/l}$.

Il apparait donc que des phénomènes importants surviennent pour les basses teneurs (0 - 10 mg/l de gélatine et 0 - 10 $\mu\text{g/l}$ d'antimoine). Ceci justifie la réalisation d'essais systématiques pour ces concentrations, les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 13.

| | | Concentration en gélatine (mg/l) | | | | | |
|--|-----|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0 | 1 | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 |
| Concentration en Sb ($\mu\text{g/l}$) | 0 | 93.2 | 111.5 | 139.8 | 159.8 | 144.8 | 144.8 |
| | 1 | 93.2 | 113.2 | 126.5 | 141.5 | 139.8 | 143.2 |
| | 2,5 | 88.2 | 108.2 | 121.5 | 128.2 | 139.8 | 141.5 |
| | 5 | 83.2 | 108.2 | 111.5 | 113.2 | 131.5 | 128.2 |
| | 7,5 | 73.2 | 96.6 | 111.5 | 124.8 | 129.8 | 123.2 |
| | 10 | 71.6 | 106.6 | 109.5 | 121.5 | 126.5 | 131.5 |

Tableau N° 13
Voltampérométrie cyclique: Influence de la gélatine et de l'antimoine aux faibles concentrations sur l'écart de potentiel $\Delta E = E_B - E_D$ exprimé en mV.

Les courbes correspondantes sont rassemblées sur les figures N° 29-a à 29-b .

Nous confirmons bien que le ΔE augmente lorsque la concentration en gélatine croît. Le phénomène est d'ailleurs plus marqué lorsque la concentration en antimoine est nulle, la courbe présentant dans ce cas un maximum important pour une teneur égale à 5mg/l . Dans les autres cas, l'augmentation du ΔE est importante jusqu'à cette valeur, puis elle devient faible et parfois nulle.

Pour des concentrations en antimoine croissantes, la valeur du ΔE diminue

Aux faibles teneurs, il apparait donc que l'antimoine joue un rôle promoteur vis à vis de la nucléation en diminuant le potentiel d'apparition des premiers germes et le ΔE de 20 mV environ. La gélatine provoque un effet inverse.

Les résultats obtenus contribuent également à mettre en évidence des effets compensateurs de la gélatine et de l'antimoine vis à vis des phénomènes liés à l'électrodéposition du zinc et plus particulièrement de la nucléation.

Figure N° 29a.

INFLUENCE DE LA GELATINE

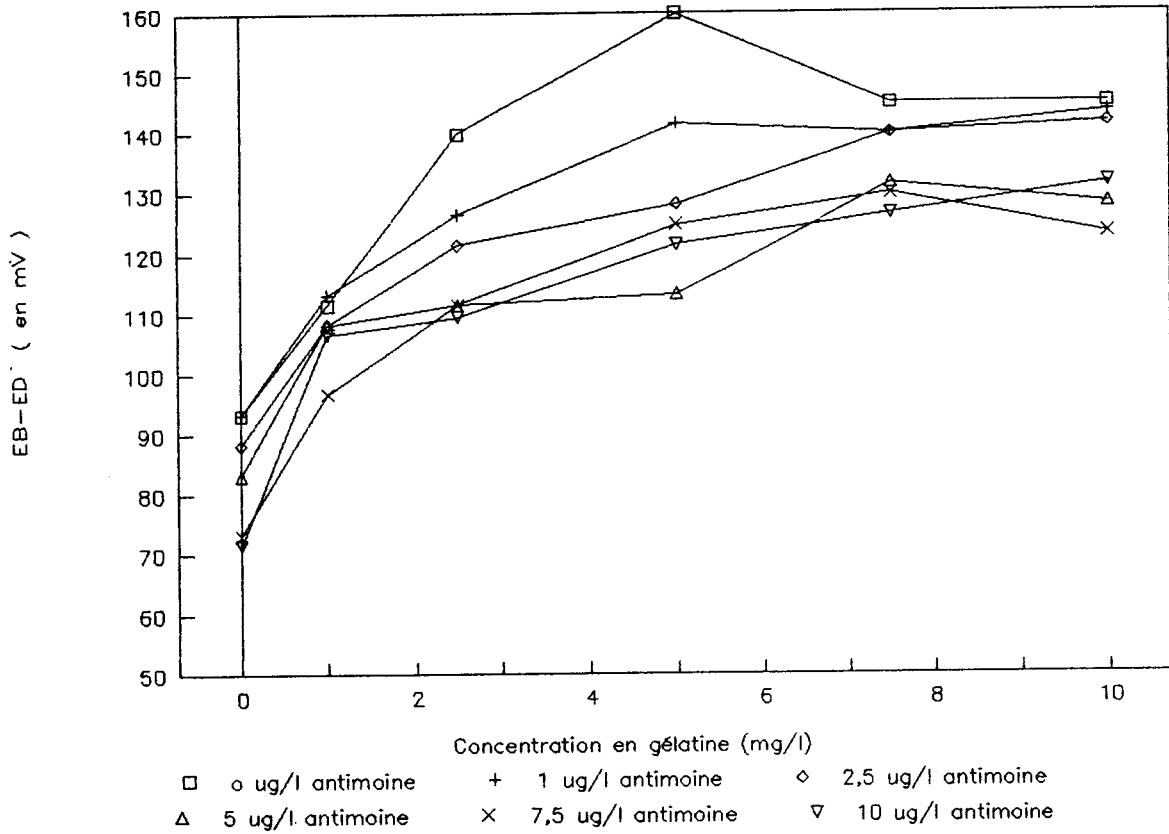
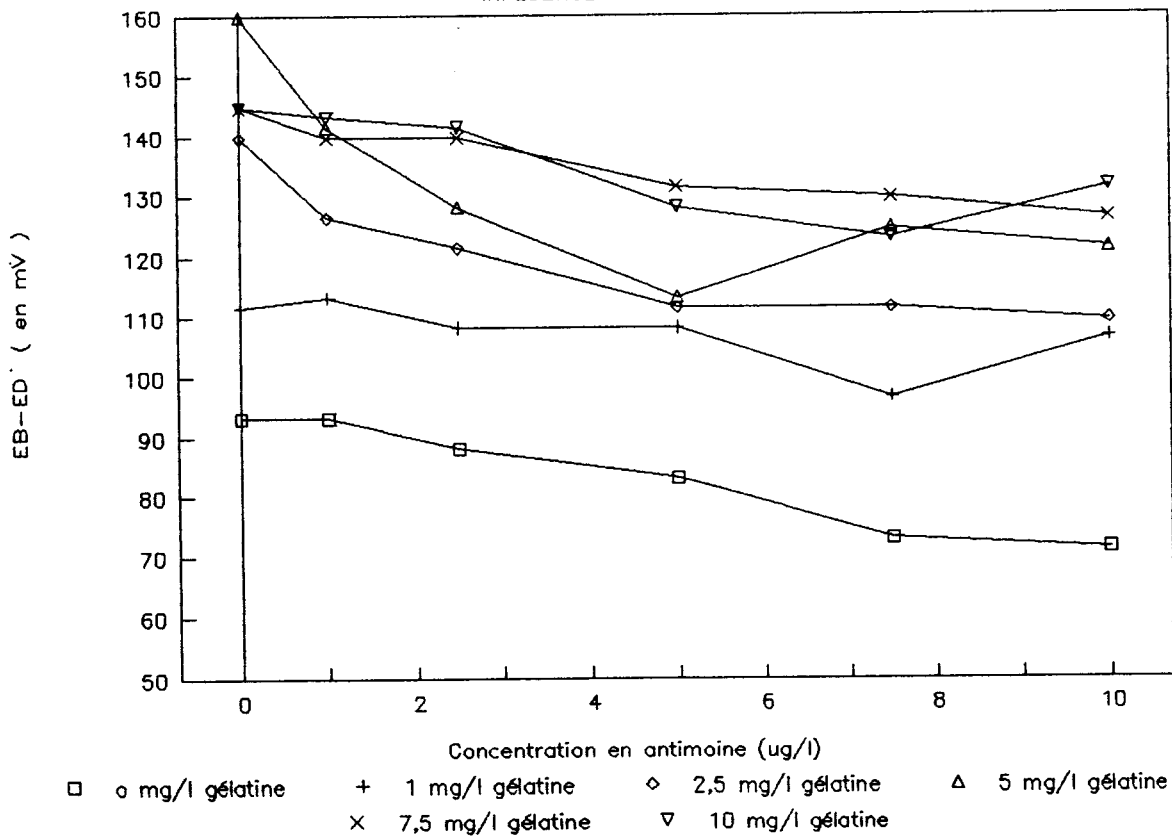


Figure N° 29b.

INFLUENCE DE L'ANTIMOINE



CHAPITRE 3 COURBES INTENSITE POTENTIEL

§1 Présentation de la méthode

Nous réalisons un montage à trois électrodes, identique à celui que nous avons mis en oeuvre pour la réalisation des voltamétries cycliques.

Le potentiostat est piloté par un générateur de rampe qui, à partir d'une valeur de potentiel pré-déterminée, fait évoluer ce dernier linéairement en fonction du temps. Le balayage ainsi réalisé est alors dirigé vers les potentiels plus positifs (balayage anodique) ou vers les potentiels plus négatifs (balayage cathodique).

Le courant est mesuré au moyen d'un microampèremètre et le tracé $i=f(E)$ peut ainsi être obtenu.

§2 Application de l'étude à l'électrodéposition du zinc

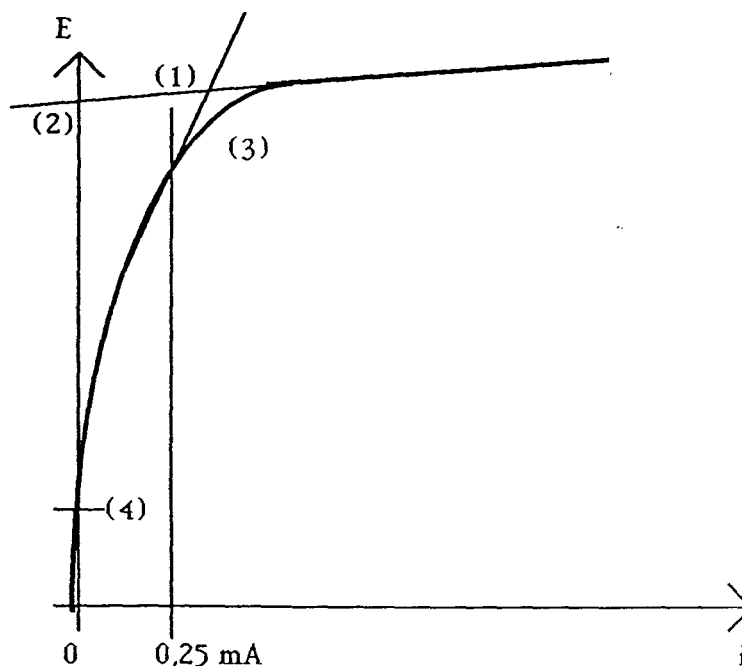
L'influence d'impuretés présentes sous forme de traces sur les courbes intensité potentiel a fait l'objet d'une étude particulière [23]. Les conditions opératoires concernant l'électrolyte sont toutefois sensiblement différentes (80 g/l H_2SO_4 , 125 g/l Zn, 30 °C) et la cathode utilisée est un alliage contenant, parmi d'autres éléments, 3,8% de Cuivre et 0,3% de Fer. La conséquence est l'apparition d'un courant de transition qui n'est pas observé sur aluminium pur. Ces réserves étant formulées, il faut retenir que l'antimoine déplace le potentiel de déposition du zinc vers les valeurs positives et qu'un additif organique différent de la gélatine (le b-Naphthol) présente un effet inverse.

D'autres manipulations décrites [24] sont réalisées dans un milieu pratiquement neutre sur le plan acide base : (Na_2SO_4 1M + $ZnSO_4$ 1,5M) ou dans un milieu chlorures (NH_4Cl 2,67M + $ZnCl_2$ xM) très différent du notre. Elles ont mis en évidence que l'initiation de la croissance de dépôts électrolytiques non compacts est étroitement liée à l'existence de courbes polarographiques particulières. Ces dernières présentent une branche où la résistance de polarisation est négative (courbe en forme de S) ou éventuellement nulle (courbe verticale). Les travaux sont également effectués sur électrode tournante, donc à l'abri de l'influence du transport de matière. Nous suivrons donc l'occurrence de telles courbes.

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons principalement la méthode afin de déterminer avec précision les potentiels de travail à retenir pour l'établissement des diagrammes d'impédance. Ces derniers seront présentés dans le chapitre suivant.

Les essais que nous effectuons portent soit sur de l'acide sulfurique seul auquel nous ajoutons de l'antimoine et de la gélatine, soit sur un électrolyte habituel (acide sulfurique et sulfate de zinc) avec les mêmes additifs.

A partir des courbes intensité potentiel, nous déterminons quatre valeurs de potentiel explicitées sur la figure N° 30.



E1: potentiel de l'intersection
des tangentes.
 E2: potentiel de l'intersection
de la tangente avec l'axe des potentiels.
 E3: potentiel à $I=0,25$ A
 E4: potentiel à $I=0$

Figure N° 30
 Valeurs de potentiel déterminées à partir des courbes
 intensité-potentiell.

§3 Réalisation de l'étude systématique

Nous utilisons exclusivement de l'électrolyte synthétique à la température de 37°C . Celui-ci est dégazé par barbotage d'azote avant chaque manipulation. La vitesse de balayage est de 100mV/mm vers les potentiels cathodiques à partir de -1000 mV .

A) COURBES COURANT-TENSION OBTENUES SUR ELECTROLYTE CONTENANT DE L'ACIDE SULFURIQUE SEUL

La concentration en acide est égale à 200g/l . Les quantités de gélatine et d'antimoine ajoutées ainsi que les potentiels obtenus sont rassemblés dans les tableaux N° 14 à N°17.

| | | Concentration en gélatine | | | | | | | | |
|---|-----|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0 | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 |
| C o n c e n t r a t i o n | 0 | 1564 | 1442 | 1528 | 1480 | 1548 | 1526 | 1532 | 1532 | 1540 |
| | 2,5 | 1544 | 1494 | 1526 | 1524 | 1542 | 1552 | 1540 | 1536 | 1502 |
| | 5 | 1616 | 1504 | 1532 | 1526 | 1564 | 1554 | 1540 | 1546 | 1492 |
| | 7,5 | 1616 | 1664 | 1528 | 1542 | 1555 | 1542 | 1536 | 1578 | 1526 |
| | 10 | 1548 | 1676 | 1512 | 1536 | 1542 | 1536 | 1528 | 1554 | 1504 |
| | 20 | 1464 | 1536 | 1528 | 1560 | 1540 | 1542 | 1536 | 1540 | 1548 |
| | 30 | 1568 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Sb | 40 | 1748 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 50 | 1770 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 100 | 1780 | - | - | - | - | - | - | - | - |

Tableau N°14
 Potentiel d'intersection de la tangente avec l'axe des potentiels, exprimé en mV, en fonction de la concentration en gélatine en mg/l et de la concentration en antimoine en µg/l.

| | | Concentration en gélatine | | | | | | | | |
|---|-----|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0 | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 |
| C o n c e n t r a t i o n | 0 | 1574 | 1332 | 1538 | 1490 | 1554 | 1532 | 1536 | 1538 | 1544 |
| | 2,5 | 1560 | 1498 | 1534 | 1532 | 1552 | 1562 | 1560 | 1544 | 1510 |
| | 5 | 1622 | 1516 | 1540 | 1534 | 1571 | 1562 | 1548 | 1556 | 1500 |
| | 7,5 | 1624 | 1676 | 1536 | 1552 | 1564 | 1552 | 1550 | 1590 | 1540 |
| | 10 | 1560 | 1694 | 1524 | 1548 | 1556 | 1544 | 1538 | 1570 | 1512 |
| | 20 | 1476 | 1552 | 1536 | 1572 | 1558 | 1548 | 1546 | 1556 | 1560 |
| | 30 | 1580 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Sb | 40 | 1768 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 50 | 1784 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 100 | 1788 | - | - | - | - | - | - | - | - |

Tableau N°15
 Potentiel d'intersection des tangentes, exprimé en mV, en fonction de la concentration en gélatine en mg/l et de la concentration en antimoine en µg/l.

| | | Concentration en gélatine | | | | | | | | |
|---|-----|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0 | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 |
| C o n c e n t r a t i o n | 0 | 1434 | 1332 | 1384 | 1370 | 1432 | 1418 | 1402 | 1420 | 1408 |
| | 2,5 | 1400 | 1374 | 1392 | 1398 | 1424 | 1432 | 1450 | 1438 | 1382 |
| | 5 | 1490 | 1378 | 1404 | 1408 | 1464 | 1418 | 1420 | 1456 | 1376 |
| | 7,5 | 1485 | 1464 | 1420 | 1422 | 1446 | 1430 | 1410 | 1466 | 1416 |
| | 10 | 1448 | 1436 | 1396 | 1452 | 1438 | 1406 | 1408 | 1468 | 1390 |
| | 20 | 1384 | 1416 | 1396 | 1492 | 1438 | 1420 | 1434 | 1452 | 1408 |
| | 30 | 1460 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Sb | 40 | 1590 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 50 | 1656 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 100 | 1632 | - | - | - | - | - | - | - | - |

Tableau N°16
Potentiel au courant $i = 0,25$ mA exprimé en mV, en fonction de la concentration en gélatine en mg/l et de la concentration en antimoine en $\mu\text{g/l}$.

| | | Concentration en gélatine | | | | | | | | |
|---|-----|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0 | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 |
| C o n c e n t r a t i o n | 0 | 1320 | 1256 | 1300 | 1300 | 1328 | 1320 | 1294 | 1316 | 1296 |
| | 2,5 | 1198 | 1306 | 1308 | 1316 | 1316 | 1326 | 1308 | 1320 | 1296 |
| | 5 | 1356 | 1300 | 1312 | 1328 | 1342 | 1320 | 1300 | 1340 | 1296 |
| | 7,5 | 1352 | 1336 | 1316 | 1332 | 1334 | 1320 | 1306 | 1344 | 1324 |
| | 10 | 1352 | 1240 | 1306 | 1336 | 1316 | 1302 | 1304 | 1342 | 1304 |
| | 20 | 1328 | 1312 | 1314 | 1334 | 1320 | 1300 | 1314 | 1284 | 1332 |
| | 30 | 1348 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Sb | 40 | 1356 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 50 | 1350 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 100 | 1400 | - | - | - | - | - | - | - | - |

Tableau N°17
Potentiel pour un courant nul, exprimé en mV, en fonction de la concentration en gélatine en mg/l et de la concentration en antimoine en $\mu\text{g/l}$.

Les courbes correspondantes sont rassemblées sur les figures N° 31-a à 31-d.

Nous constatons que des variations importantes des potentiels mesurés surviennent dès les faibles concentrations en gélatine et en antimoine. Quantitativement, les zones des faibles teneurs peuvent être définies comme suit: gélatine de 0 à 10mg/l, antimoine de 0 à 10 µg/l.

L'évolution du potentiel de dégagement de l'hydrogène en fonction de la concentration en gélatine montre tout d'abord un déplacement vers les potentiels anodiques jusqu'à une concentration de 2,5mg/l pour laquelle la courbe présente un maximum.

La pente de la courbe est alors inversée puis au delà de 10mg/l de gélatine, la valeur du potentiel se stabilise et devient constante. La surtension cathodique de dégagement d'hydrogène est donc diminuée pour les faibles teneurs en gélatine, le minimum étant obtenu pour une concentration voisine de 2,5mg/l, puis elle augmente à nouveau pour se stabiliser au delà de 10mg/l.

L'augmentation de la concentration en antimoine est à l'origine d'un léger déplacement du potentiel de dégagement de l'hydrogène vers les potentiels anodiques pour les fortes teneurs en gélatine.

B) COURBES COURANT-TENSION OBTENUES SUR L'ELECTROLYTE CONTENANT DE L'ACIDE SULFURIQUE ET DU ZINC.

Dans ce cas, l'électrodéposition du zinc et le dégagement d'hydrogène sont deux phénomènes concomitants. Les effets de l'antimoine et de la gélatine savèrent plus marqués.

La composition de l'électrolyte est la suivante:

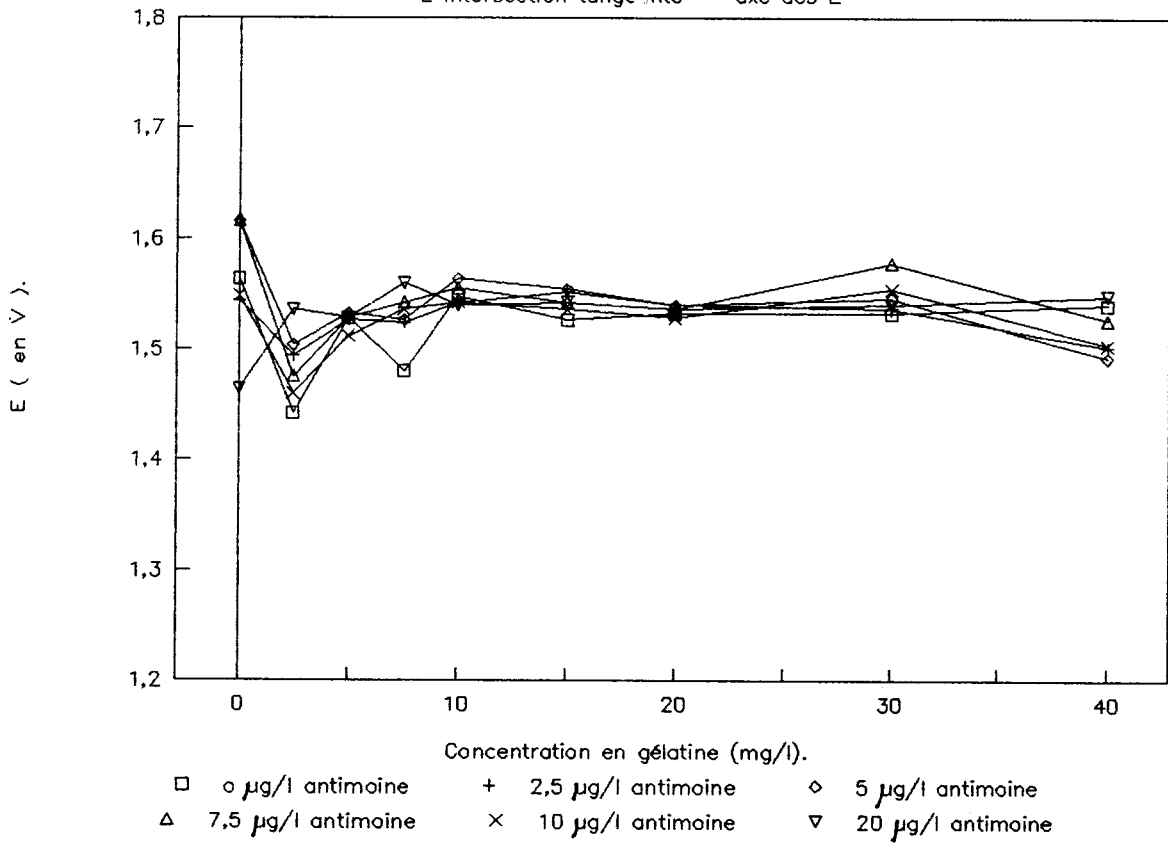
H₂SO₄ = 200g/l

Zn = 50g/l

Les quantités de gélatine et d'antimoine ajoutées ainsi que les potentiels obtenus sont rassemblés dans les tableaux N°18 à 20. Les courbes correspondantes sont rassemblées sur les figures N°32-a à 32-c.

Figure N° 31A. H₂SO₄ seul.

E intersection tangente — axe des E

Figure N° 31B. H₂SO₄ seul.

Potentiel d'intersection des tangentes

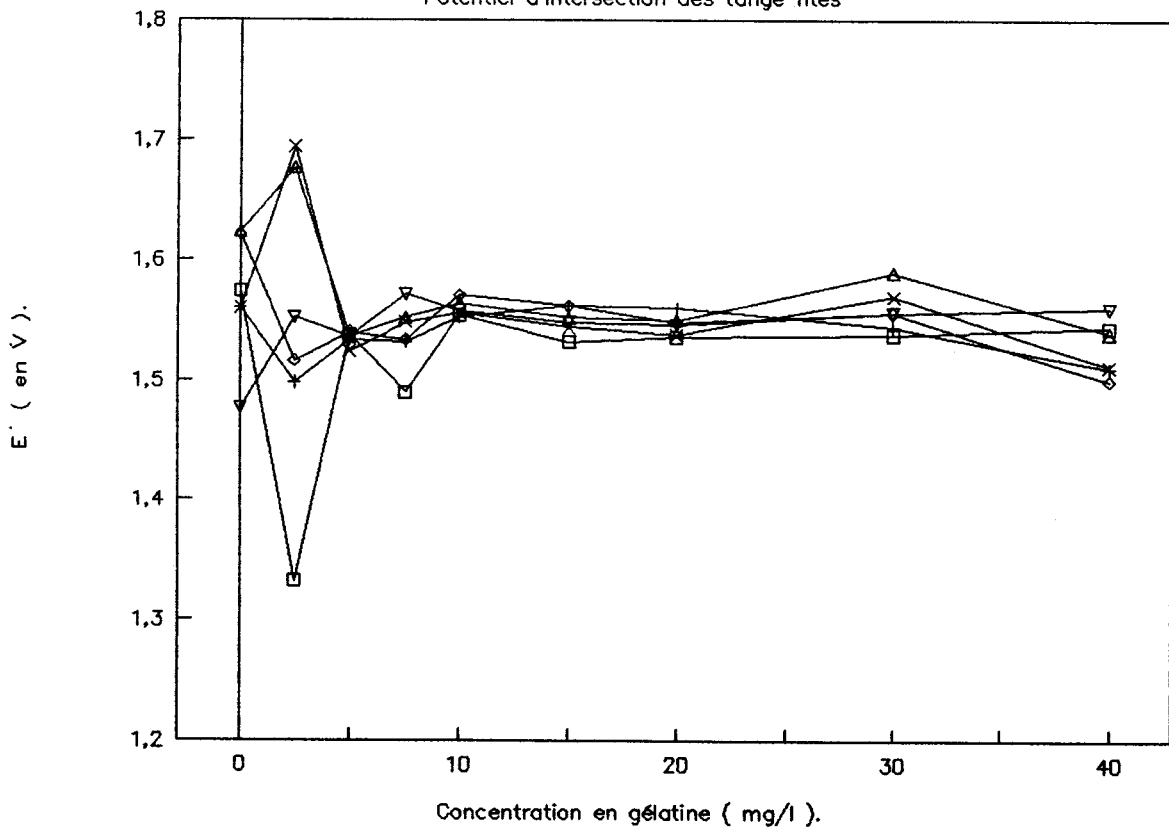
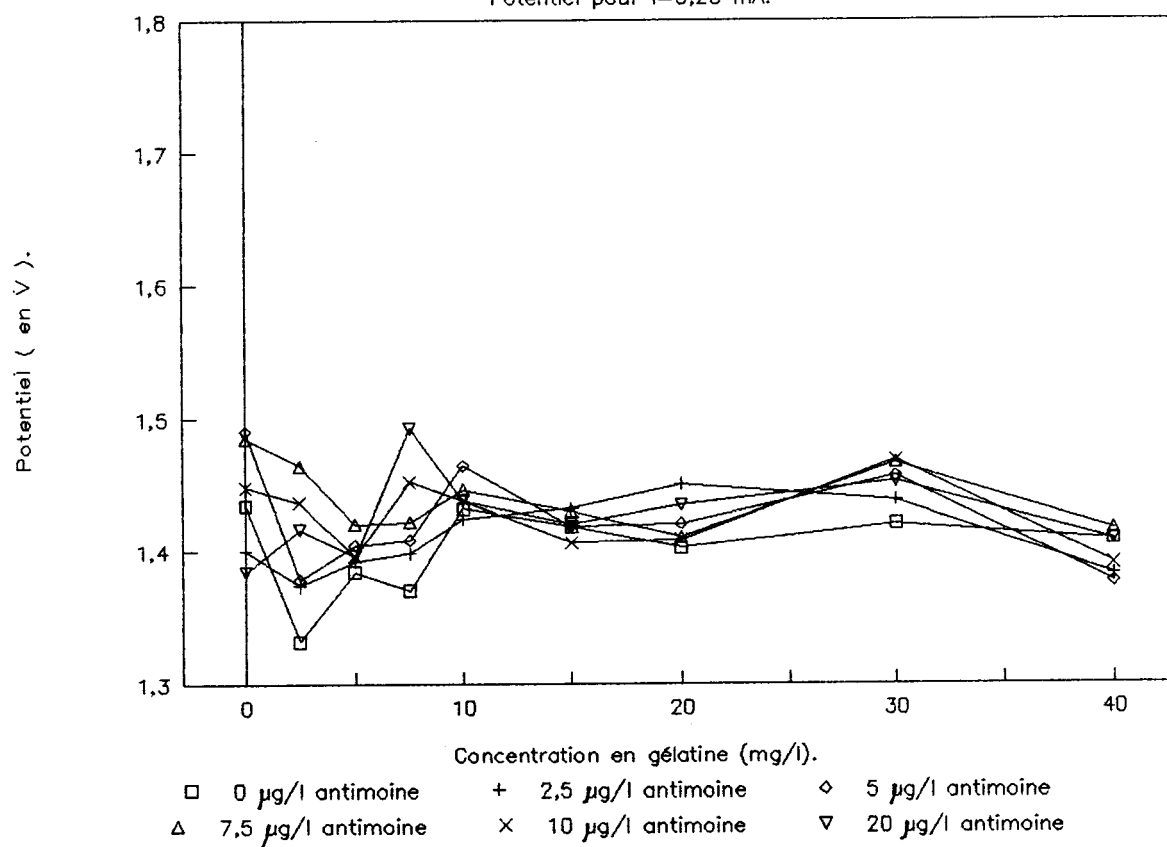
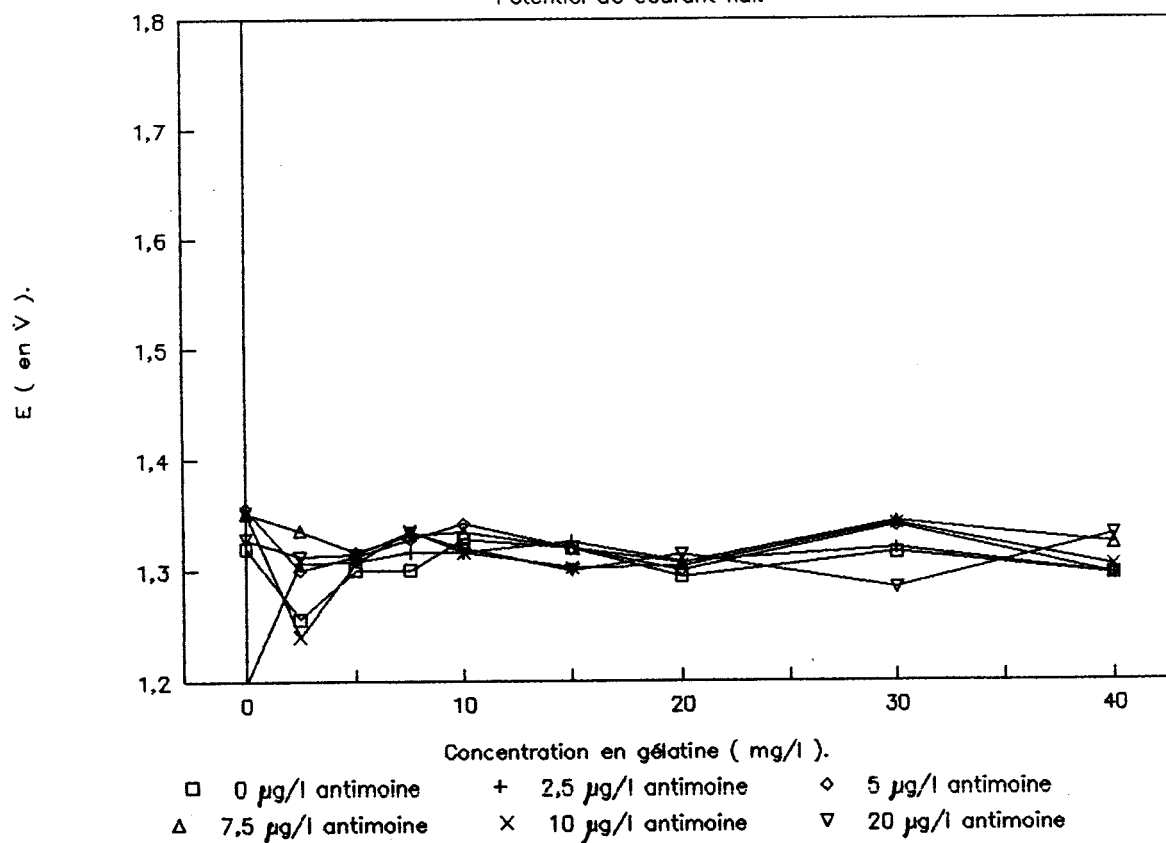


Figure N° 31C. H₂SO₄ seul.Potentiel pour $I=0,25$ mA.Figure N° 31D. H₂SO₄ seul.

Potentiel de courant nul.



| | | Concentration en gélatine | | | | | | | | |
|---|-----|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0 | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 |
| C o n c e n t r a t i o n | 0 | 1588 | 1596 | 1596 | 1608 | 1612 | 1616 | 1594 | 1632 | 1652 |
| | 2,5 | 1561 | 1588 | 1592 | 1604 | 1596 | 1604 | 1624 | 1628 | 1644 |
| | 5 | 1562 | 1584 | 1588 | 1598 | 1600 | 1604 | 1610 | 1616 | 1638 |
| | 7,5 | 1552 | 1570 | 1588 | 1590 | 1588 | 1602 | 1612 | 1618 | 1628 |
| | 10 | 1549 | 1572 | 1582 | 1590 | 1582 | 1592 | 1608 | 1616 | 1624 |
| | 20 | 1538 | 1564 | 1582 | 1578 | 1582 | 1594 | 1604 | 1612 | 1624 |
| Sb | 30 | 1540 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 40 | 1543 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 50 | 1538 | - | - | - | - | - | - | - | - |

Tableau N°18
Potentiel d'intersection de la tangente avec l'axe des
potentiels, exprimé en mV, en fonction de la concentration en
gélatine en mg/l et de la concentration en antimoine en µg/l.

| | | Concentration en gélatine | | | | | | | | |
|---|-----|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0 | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 |
| C o n c e n t r a t i o n | 0 | 1566 | 1580 | 1588 | 1606 | 1606 | 1608 | 1590 | 1612 | 1634 |
| | 2,5 | 1548 | 1580 | 1584 | 1600 | 1594 | 1592 | 1618 | 1620 | 1632 |
| | 5 | 1555 | 1572 | 1582 | 1594 | 1592 | 1594 | 1602 | 1606 | 1628 |
| | 7,5 | 1546 | 1556 | 1582 | 1584 | 1578 | 1596 | 1606 | 1614 | 1620 |
| | 10 | 1544 | 1560 | 1576 | 1584 | 1572 | 1588 | 1598 | 1610 | 1616 |
| | 20 | 1536 | 1556 | 1576 | 1570 | 1580 | 1590 | 1598 | 1606 | 1616 |
| Sb | 30 | 1536 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 40 | 1538 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 50 | 1532 | - | - | - | - | - | - | - | - |

Tableau N°19
Potentiel au courant $i = 0,25$ mA exprimé en mV, en fonction
de la concentration en gélatine en mg/l et de la
concentration en antimoine en µg/l.

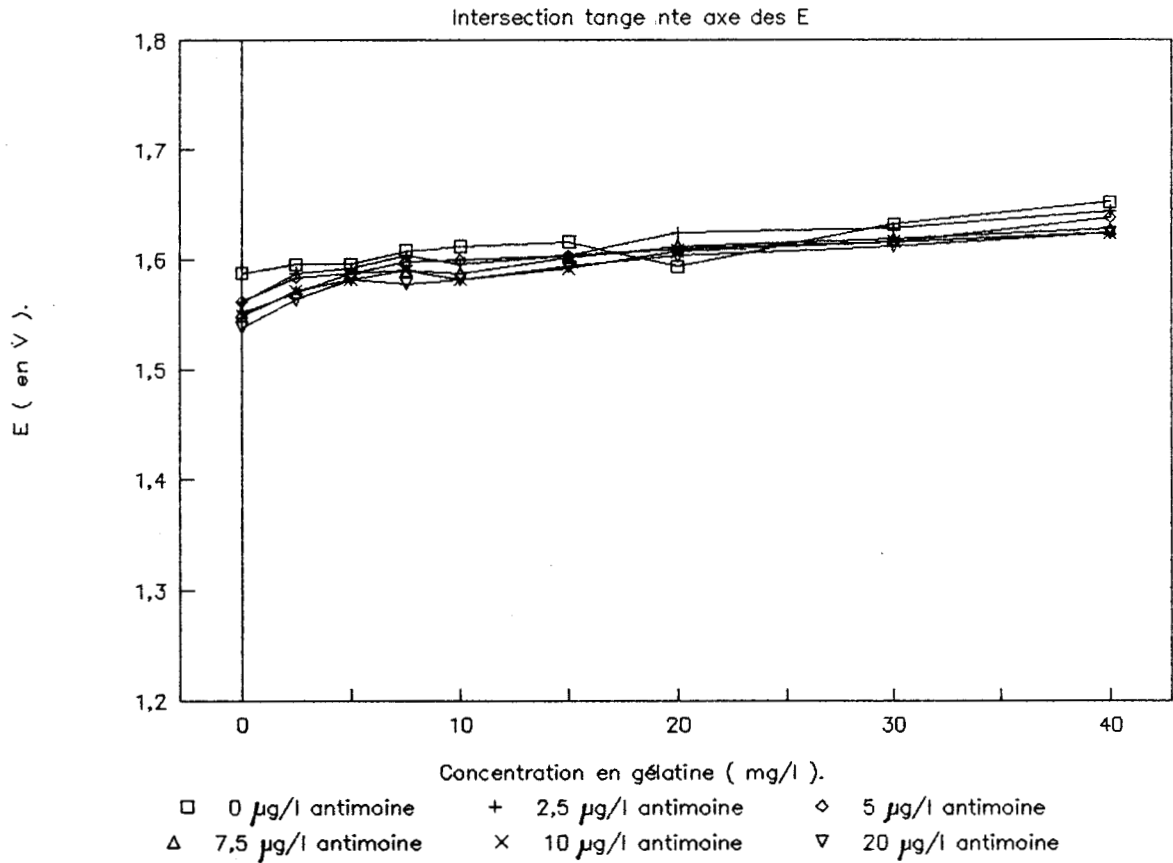
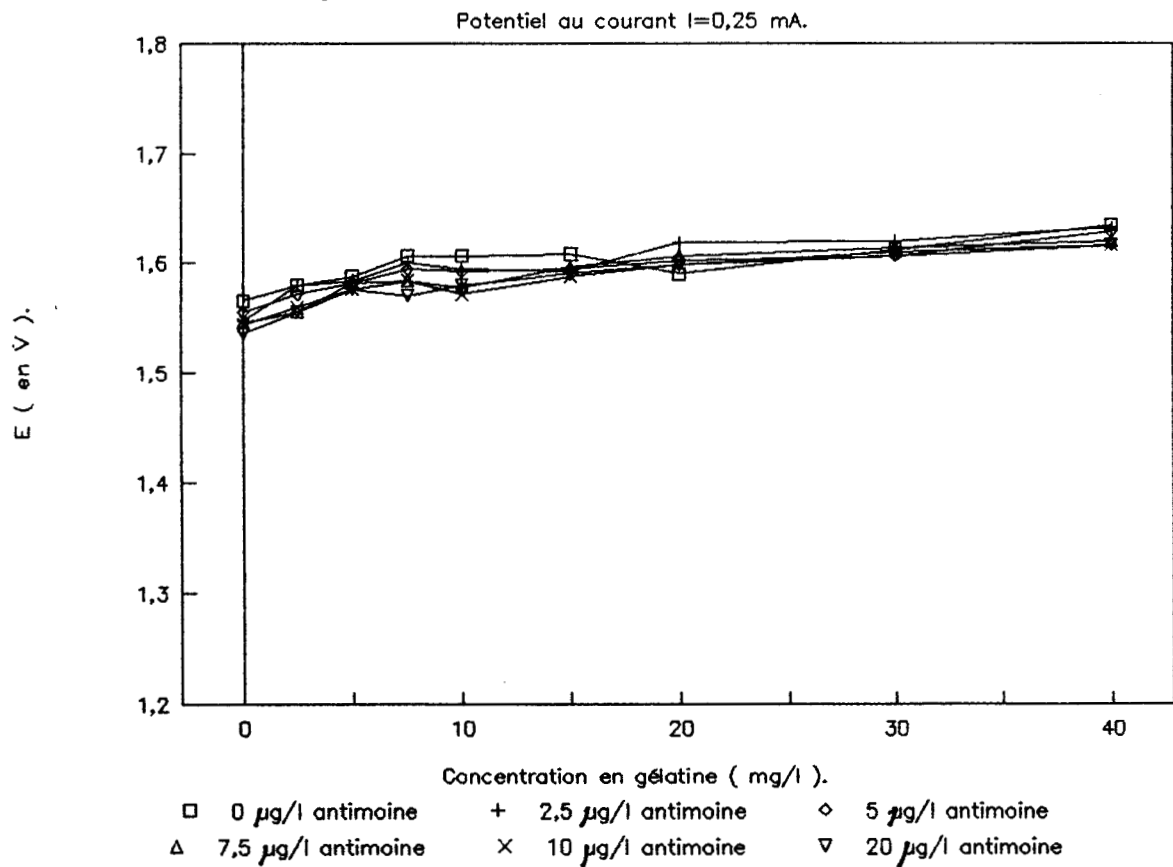
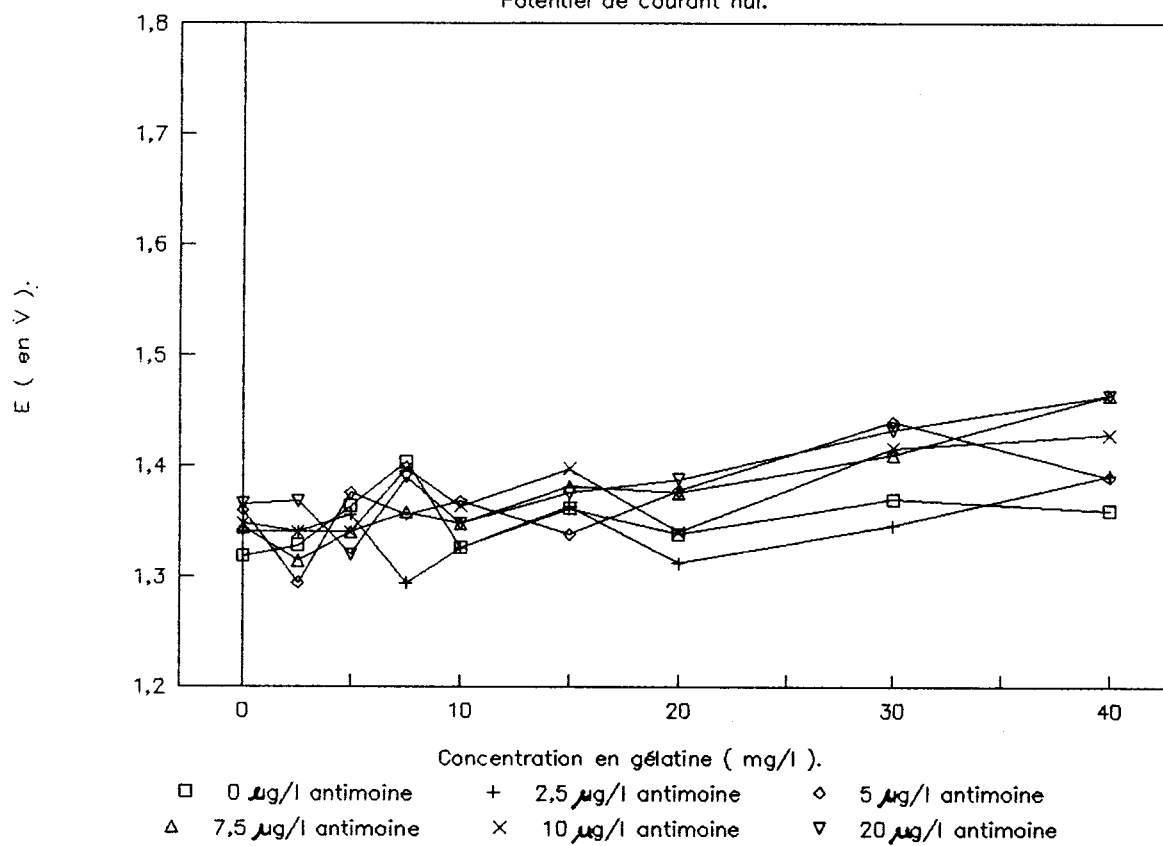
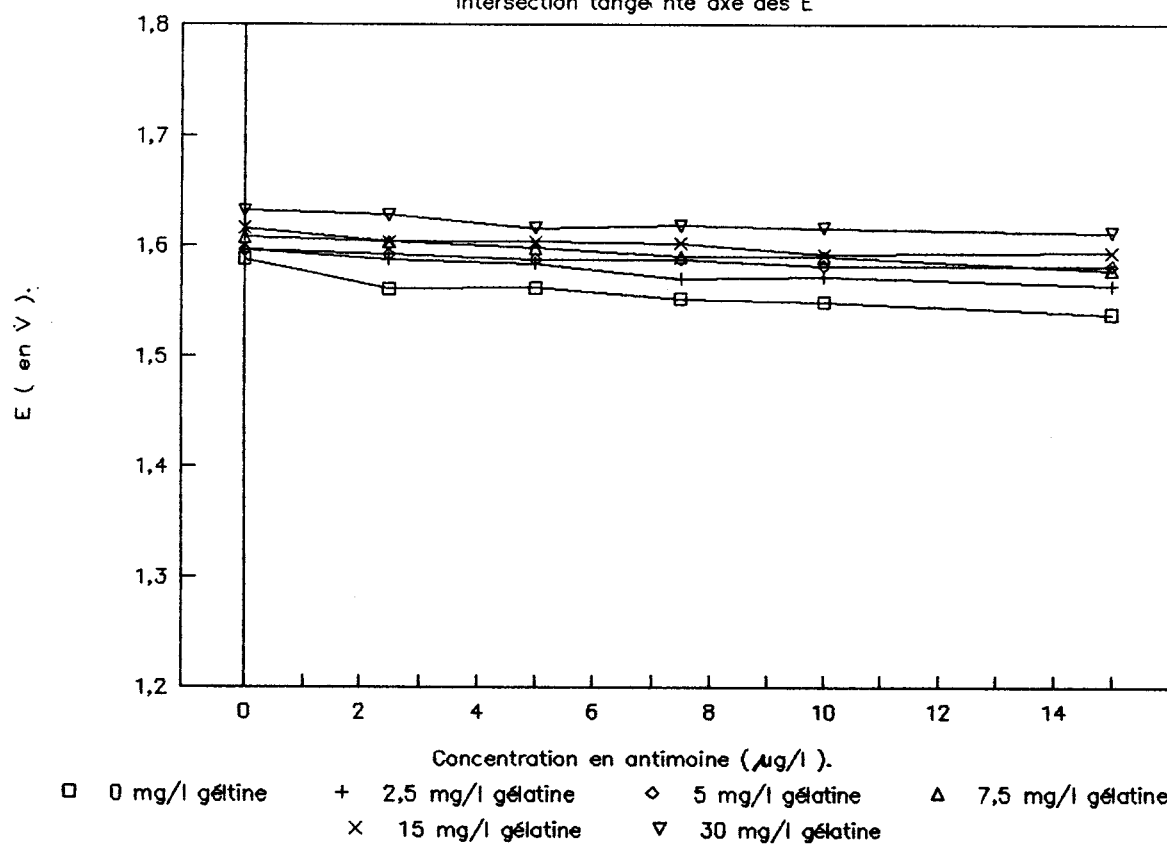
Figure N° 32A. H_2SO_4 et $ZnSO_4$.Figure N° 32B. H_2SO_4 et $ZnSO_4$.

Figure N° 32C. H₂SO₄ et ZNSO₄.

Potentiel de courant nul.

Figure N° 32d. H₂SO₄ et ZNSO₄.

Intersection tangente axe des E



Concentration en gélatine

| | | 0 | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 |
|------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Concentration en | 0 | 1318 | 1328 | 1364 | 1404 | 1326 | 1362 | 1338 | 1370 | 1360 |
| | 2,5 | 1340 | 1340 | 1356 | 1294 | 1326 | 1364 | 1312 | 1346 | 1392 |
| | 5 | 1360 | 1294 | 1376 | 1356 | 1368 | 1338 | 1378 | 1440 | 1390 |
| | 7,5 | 1344 | 1314 | 1340 | 1358 | 1348 | 1382 | 1376 | 1410 | 1464 |
| | 10 | 1348 | 1340 | 1340 | 1398 | 1364 | 1398 | 1340 | 1416 | 1428 |
| | 20 | 1366 | 1368 | 1320 | 1390 | 1348 | 1376 | 1388 | 1432 | 1464 |
| Sb | 30 | 1392 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 40 | 1344 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 50 | 1340 | - | - | - | - | - | - | - | - |

Tableau N°20

Potentiel pour un courant nul, exprimé en mV, en fonction de la concentration en gélatine en mg/l et de la concentration en antimoine en µg/l.

Pour une concentration en gélatine croissante, nous obtenons un déplacement vers les potentiels cathodiques de la vague de réduction du zinc et de l'hydrogène.

En revanche, nous observons l'effet inverse avec l'antimoine, mais d'une façon moins prononcée. L'antimoine agit donc comme dépolarisant et il déplace le potentiel de nucléation du zinc vers les valeurs moins négatives (moins anodiques).

C) INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous représentons sur les mêmes graphiques le potentiel de la vague de réduction en fonction de la concentration en gélatine et en antimoine pour les électrolytes dépourvus de zinc et pour ceux qui contiennent 50 g/l de cet élément. L'examen de ces courbes nous permet de comparer les potentiels correspondant d'une part à la réduction de l'hydrogène seul, et d'autre part à la concomitance des réactions de réduction de l'hydrogène et du zinc.

Il apparaît tout d'abord que le potentiel de la vague de réduction du zinc avec l'hydrogène est supérieur à celui de l'hydrogène seul. D'autre part, lorsque la concentration en gélatine de l'électrolyte augmente, la différence de ces valeurs de potentiel s'accroît.

Il semble que nous assistons à une augmentation des surtensions de dégagement d'hydrogène et d'électrodéposition du zinc.

Une augmentation de la surtension de l'hydrogène défavorise la décharge (simultanée) des ions H^+ , ce qui contribue à améliorer le rendement de l'électrodéposition. En revanche, l'augmentation de la surtension de réduction des ions Zn^{++} provoque l'effet inverse.

Il semble que le second phénomène soit ici le plus important car les variations relatives des surtensions observées sont beaucoup plus

importantes que dans le cas de l'hydrogène, dont le potentiel normal se trouve beaucoup plus éloigné.

Globalement, il faut donc craindre une incidence négative de la gélatine sur le rendement d'électrodéposition du zinc.

Pour une augmentation de la teneur en antimoine de l'électrolyte, nous constatons une baisse de la surtension de décharge des ions Zn^{++} . Comme dans le cas des voltamétries cycliques, nous constatons donc un effet inverse à celui de la gélatine. Toutefois, il n'y a pas de variations nettes de l'écart entre les deux types de potentiel de vague de réduction (hydrogène seul et zinc avec hydrogène).

CHAPITRE 4 REALISATION DE DIAGRAMMES D'IMPEDANCE

§1 Présentation de la méthode

A) GENERALITES

Les processus pouvant survenir à l'interface entre une électrode métallique et un électrolyte sont nombreux. Dans le cas particulier d'une électrocristallisation, les phénomènes suivants peuvent être considérés:

- * Transfert de charges
- * Diffusion d'espèces chimiques
- * Adsorption-Désorption d'additifs
- * Adsorption-Désorption d'impuretés
- * Adsorption-Désorption d'intermédiaires réactionnels
- * Formation et/ou évolution de sites de croissance
- * Formation et/ou évolution de sites réactionnels secondaires (dégagement H₂ par exemple)
- * Formation et diffusion d'intermédiaires réactionnels
- * Réactions chimiques de surface principalement

Les deux méthodes que nous avons mis en oeuvre jusqu'à présent (voltamétrie cyclique et courbes de polarisation), donnent une vision globale de ces phénomènes. Le courant mesuré est la somme algébrique des courants partiels dus aux différentes réactions électrochimiques survenant au voisinage de l'interface. Il n'est pas possible de quantifier l'importance relative d'une réaction particulière. De même, la résistance de polarisation ($R_p = \frac{d\epsilon}{di}$) résulte de plusieurs composantes. Elle rassemble en effet principalement les contributions de la résistance de l'électrolyte, de la diffusion, et du transfert de charges. Seul le rendement Faradique de l'électrolyse peut être facilement obtenu mais il présente lui-même un caractère global; il constitue tout au plus une information complémentaire.

La mesure de l'impédance de l'électrode peut permettre de dépasser ce niveau de connaissance et d'engager une analyse plus détaillée des mécanismes réactionnels [25][26]. Elle peut en effet fournir des indications concernant l'importance relative des différentes réactions et les phénomènes du type adsorption-désorption mentionnés précédemment.

B) PRINCIPE DE LA MESURE

Un potentiel par rapport à une électrode de référence ou un courant continu est imposé à l'électrode. Une perturbation sinusoïdale

relativement faible de la tension ou du courant est surimposée, elle peut s'écrire sous la forme $\Delta E \sin wt$ ou $\Delta I \sin wt$, w désignant la pulsation du signal.

Une réponse en courant électrique ou en potentiel de l'électrode se trouve induite, elle peut s'écrire $\Delta I \sin(wt + \Phi)$ dans le cas du potentiel contrôlé ou $\Delta E \sin(wt + \Phi)$ dans le cas du contrôle de l'intensité.

Cette réponse est en générale déphasée par rapport au signal surimposé, le phénomène varie en fonction de la pulsation et il peut être analysé et interprété.

Dans ce qui suivra nous parlerons principalement de la fréquence exprimée en hertz. Elle est liée à la pulsation par la relation $w = 2\pi f$.

L'examen de la réponse peut être effectué au moyen d'un oscilloscope ou, aux basses fréquences, d'un enregistreur X-Y. Une représentation classique du phénomène est rappelée sur la figure N° 34, pour laquelle un signal sinusoidal de faible amplitude (relative) est surimposé à un potentiel fixe.

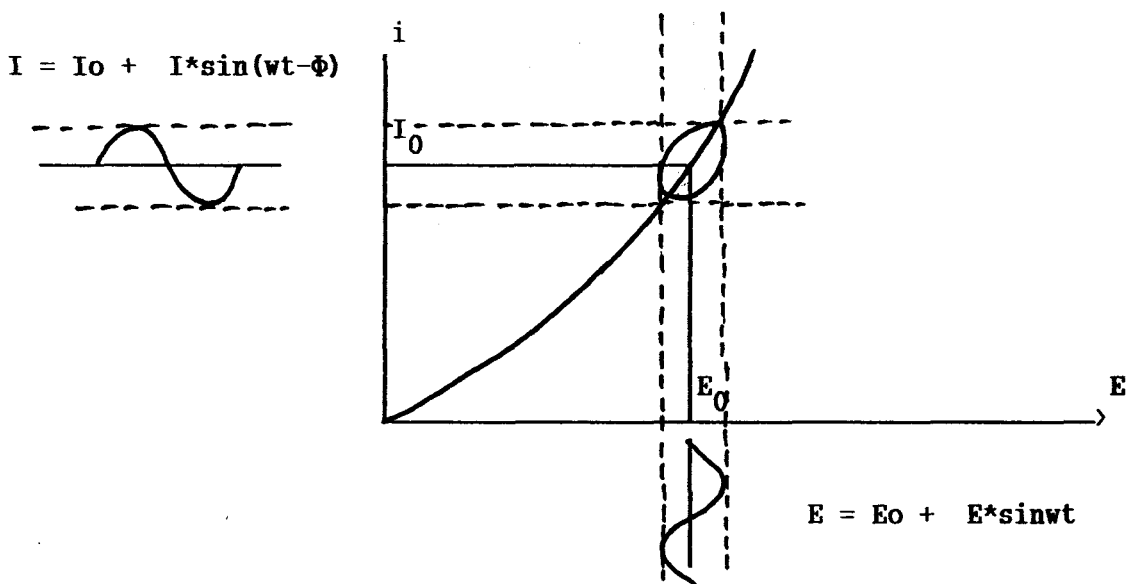


Figure N° 33.

Représentation du phénomène correspondant à la superposition d'une perturbation sinusoidale de faible amplitude.

Une figure ou ellipse de Lissajous est alors observée.

En pratique, afin principalement de gagner du temps dans la réalisation de balayages en fréquences étendues et comprenant de nombreux points, il est maintenant fait appel à des équipements modernes avec potentiostat, générateur de signaux et analyseur de fonction de transfert pilotés par micro-ordinateur. Ce dernier élément apporte également les avantages qui lui sont propres en matière de gestion des résultats (représentations graphiques, calculs, fichiers...).

Généralement le système analysé n'est pas linéaire, c'est-à-dire que les relations entre l'amplitude du signal sinusoidal et l'amplitude de la perturbation observée ne sont pas linéaires. Les causes de ce comportement peuvent être multiples. A titre d'exemple, nous

mentionnerons le transfert de charges qui obéit (au moins approximativement) à la loi exponentielle de Tafel exposée en détail dans l'Introduction consacrée aux bases théoriques :

$$I = I_0 \cdot \exp\left[\frac{\alpha n F}{RT} \cdot \Delta E\right]$$

Le comportement d'un système non linéaire peut toutefois être examiné au voisinage d'un point de fonctionnement connu. L'estimation ainsi réalisée est appelée linéarisation du système au voisinage du point de fonctionnement, la condition nécessaire à cette approximation étant que la perturbation et la réponse observée soient de faible amplitude.

Dans ces conditions, l'impédance peut être définie par son module $|Z|$ et le déphasage Φ entre les deux signaux.

En coordonnées cartésiennes et dans le plan complexe nous pouvons écrire les relations suivantes:

$$|Z| = E / I$$

$$Z = Z_r + j Z_i$$

$$Z_r = |Z| \cdot \cos \Phi$$

$$Z_i = |Z| \cdot \sin \Phi$$

$$\Phi = \text{Arctang}(Z_i / Z_r)$$

Avec $J = \sqrt{-1}$, Z_i désignant la partie imaginaire de l'impédance et Z_r la partie réelle. En prenant l'axe des ordonnées pour axe imaginaire, et l'axe des abscisses pour axe réel, nous obtenons la représentation vectorielle de l'impédance de la figure N° 34.

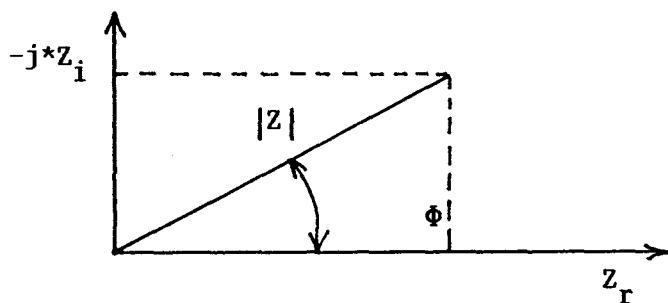


Figure N° 34
Représentation vectorielle de l'impédance dans le plan de NYQUIST.

Pour des conditions électrochimiques définies et faisant varier la fréquence du signal surimposé, on obtient ainsi une courbe dans le plan complexe encore appelé diagramme de NYQUIST.

Deux autres types de courbes sont également utilisés:

* Courbe $\text{Log } |Z| = f(\log f)$

* Courbe $\Phi = f(\log f)$

Ces représentations sont dites de BODE.

C) MESURES D'IMPEDANCE ET MECANISMES REACTIONNELS

Indépendamment des mesures d'impédance qui sont effectuées avec un équipement approprié, il est possible d'établir des modèles électriques encore appelés circuits électriques équivalents afin de tenter de simuler, par le calcul, le comportement réel de l'électrode étudiée. Cette technique a souvent pour limite la complexité et la multiplicité des mécanismes mis en oeuvre. Nous allons ici la résumer dans les cas les plus simples.

Transfert de charges seul, sans diffusion.

Le courant total traversant l'interface est la somme des contributions du processus de transfert de charges et de la capacité de la double couche. Par ailleurs, le courant total traverse également l'électrolyte qui oppose une résistance. Ce raisonnement peut se traduire sous forme du circuit électrique équivalent représenté sur la figure N° 35.

R_t = résistance de
transferts de charges
 R_s = résistance de
l'électrolyte
 C_d = Capacité de la double
couche électrochimique

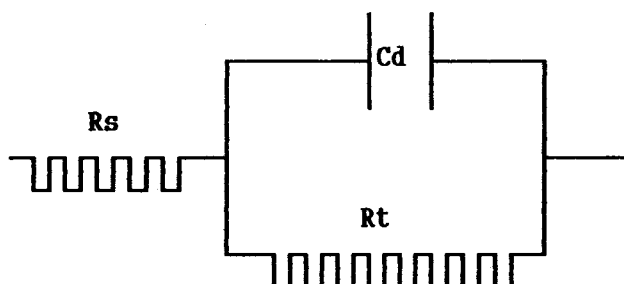
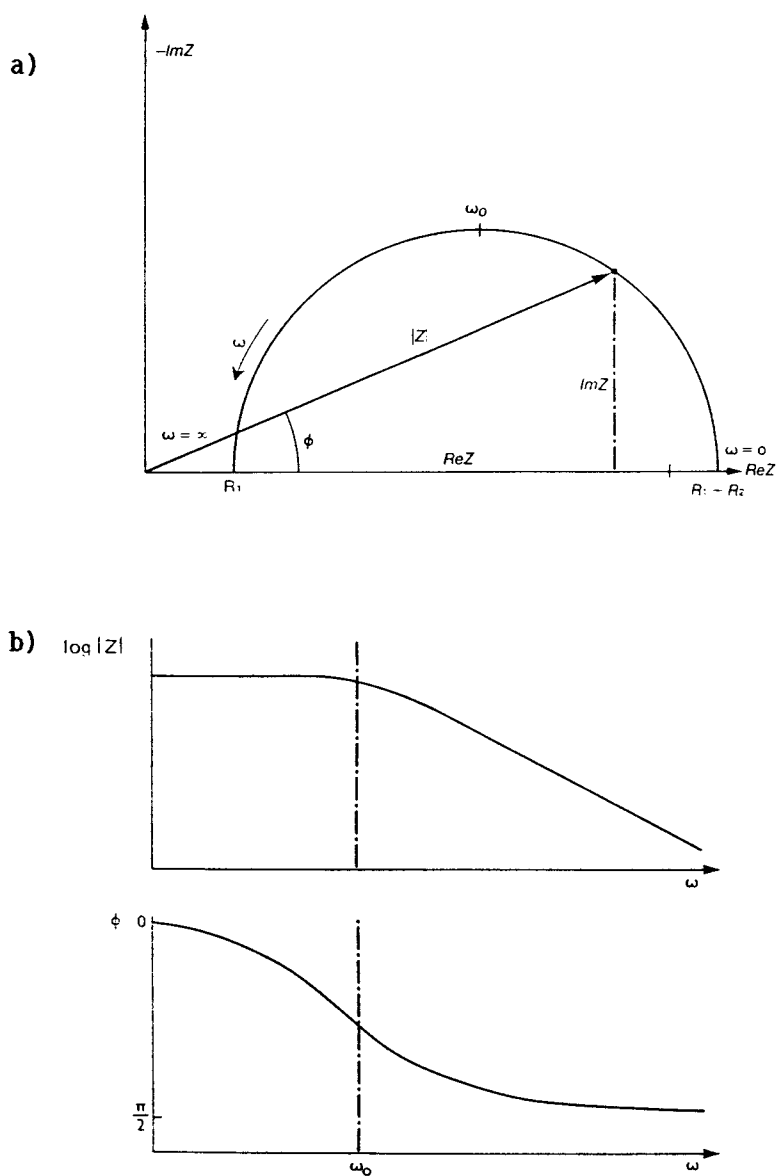


Figure N° 35
Circuit électrique équivalent à une électrode.

Les diagrammes d'impédance correspondants, obtenus en faisant varier la fréquence (donc la pulsation), sont représentés sur la figure N° 36. Le maximum du cercle capacitif correspond à la résonance du circuit R_tC_d . Nous pouvons donc écrire $\omega_0 = 1/R_tC_d$.



(a) diagramme de NYQUIST

(b) diagramme de BODE

Figure N° 36
Représentations de l'impédance d'une cellule électrochimique.

§2 Réalisation des mesures .

A MATERIEL MIS EN OEUVRE .

Nous utilisons la même cellule d'électrolyse et la même électrode tournante que pour les essais précédemment décrits. Il est procédé à un dégazage des solutions dans tous les cas.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un équipement électronique TACUSSEL dit "Z computer", piloté par un calculateur HEWLETT-PACKARD auquel est connectée une table traçante. Les résultats sont ainsi fournis sous forme numérique et également sous forme de courbes plus rapidement interprétables.

B CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES.

Pour chaque composition en gélatine et en antimoine de l'électrolyte, deux séries de mesures sont effectuées:

- * l'une avant électrodéposition du zinc.
- * L'autre pendant l'électrodéposition du zinc.

Le matériel TACUSSEL utilisé permet de travailler uniquement à potentiel contrôlé. Avant l'électrocristallisation du zinc, nous avons utilisé les résultats des courbes intensité potentiel en nous plaçant au potentiel moyen entre le point de courant nul et l'intersection de la tangente à la courbe avec l'axe des abscisses. Pour effectuer les mesures pendant l'électrocristallisation, nous imposons le potentiel qui pour la composition de l'électrolyte considérée donne une même valeur de l'intensité et que nous avons choisi égale à $0,81 \cdot 10^{-2}$ A, ce qui correspond sensiblement aux conditions industrielles.

Pour l'établissement des diagrammes d'impédance, la fréquence est balayée de 10^3 à 10^{-2} Hz avant l'électrodéposition et de 10^5 à 10^{-2} Hz pendant l'électrodéposition du zinc. Cette différence de gamme de fréquence est due au déplacement de la capacité de double couche donc de la fréquence f_{\max} pour laquelle le maximum de demi-cercle capacitif est observé. Pendant l'électrodéposition, f_{\max} est compris entre $5 \cdot 10^3$ Hz et $2 \cdot 10^3$ Hz. Avant l'électrodéposition, f_{\max} est compris entre 10 Hz et 5 Hz.

C) ESSAIS PRELIMINAIRES ET OPTIMISATION DE LA METHODE DE MESURE.

Les essais préliminaires d'impédancemétrie sont menés parallèlement à d'autres techniques décrites dans les chapitres précédents. C'est la raison pour laquelle des considérations communes et parfois déjà formulées apparaissent dans ce paragraphe.

Les premiers diagrammes sont établis sur une électrode à disque présentant l'inconvénient du dégagement d'hydrogène non maîtrisé qui conduit parfois à un recouvrement de l'électrode. Toutefois, dans le but d'effectuer une description complète des travaux, nous choisissons de mentionner tous les essais réalisés.

Deux exemples de courbes obtenues sont représentés sur les figures N° 37 et 38. Dans le premier cas, seule une boucle capacitive est observée; dans le second cas un arc de cercle inductif est également constaté. Les conditions opératoires ainsi que les principaux résultats obtenus dans chacun des cas sont rassemblés dans les tableaux n°21-a à 21-c.

Les conséquences sur les conditions opératoires retenues pour la suite de l'étude peuvent maintenant être décrites.

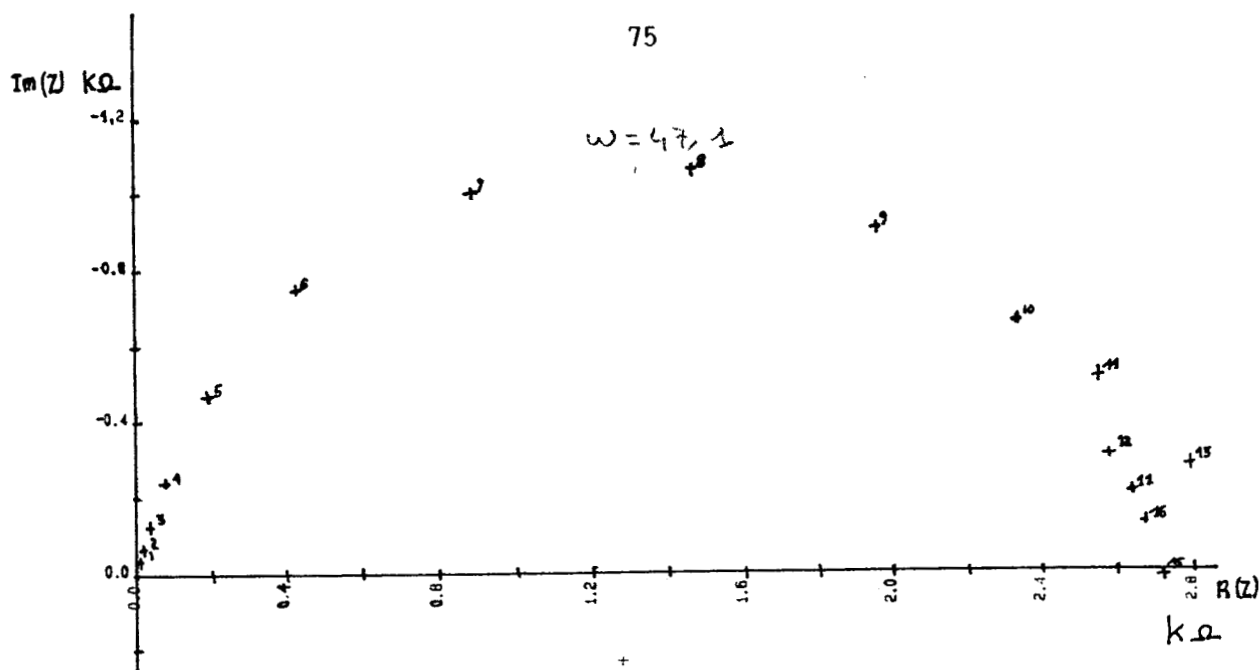


Figure N° 37.

Exemple de diagramme d'impédance obtenu dans le plan de NYQUIST, pour un électrolyte contenant H_2SO_4 , $ZnSO_4$, et 5 $\mu g/l$ d'antimoine. Les mesures sont effectuées avant le potentiel de germination.

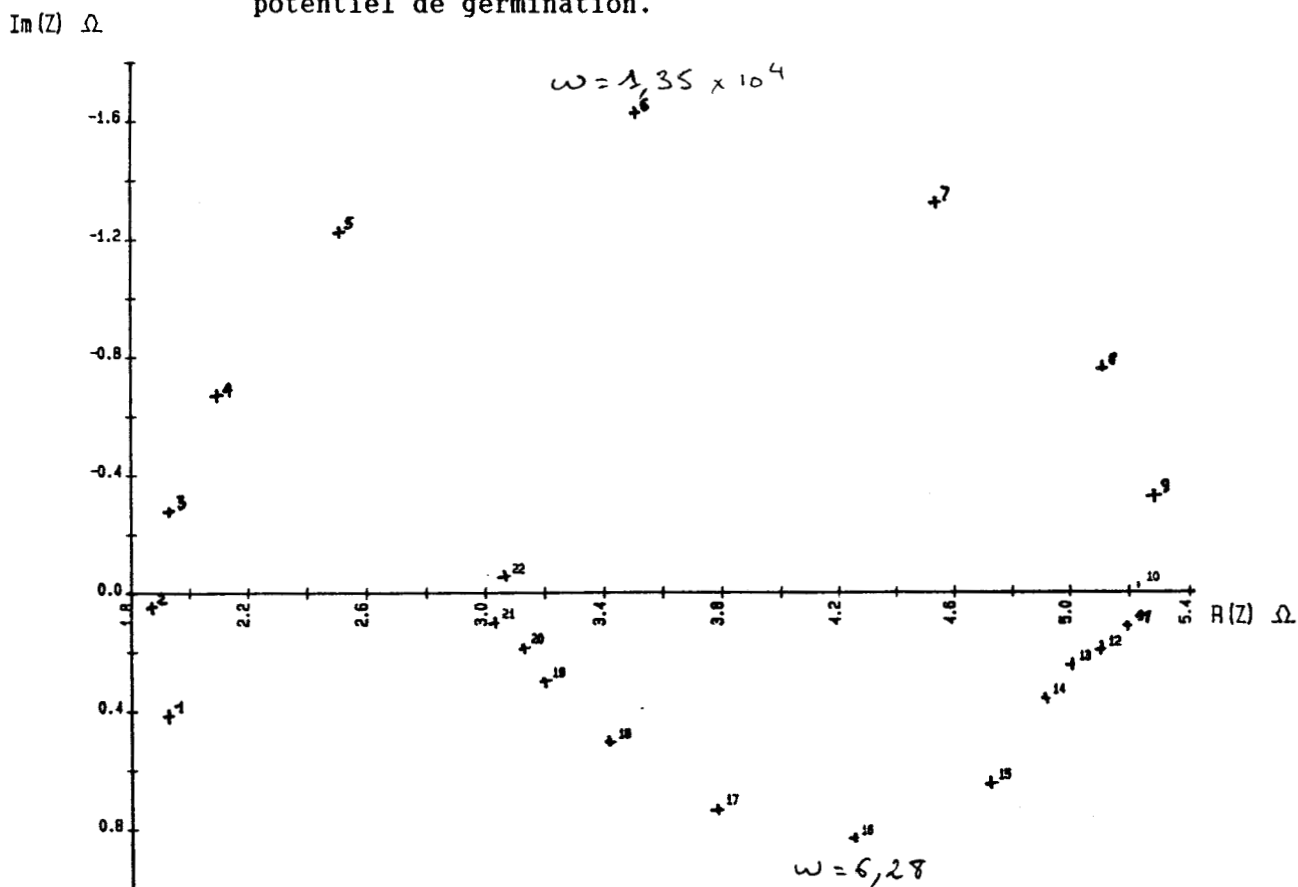


Figure N° 38.

Exemple de diagramme d'impédance obtenu dans le plan de NYQUIST, pour un électrolyte contenant H_2SO_4 , $ZnSO_4$, et 40 mg/l de gélatine. Les mesures sont effectuées en régime d'électrocristallisation.

* Nous observons une différence assez importante des résistances de transfert en fonction de la température, nous retenons donc la valeur de 37°C pour la suite des mesures d'impédance, cette condition étant par ailleurs respectée pour les autres méthodes utilisées.

* Il importe de prendre garde à la stabilité du courant qui est parfois anodique et cathodique pendant le déroulement d'un même essai, lorsque le potentiel de travail n'est pas judicieusement choisi. Cette constatation justifie en grande partie l'établissement des courbes polarographiques ayant fait l'objet du chapitre précédent. Le phénomène semble être fréquent lorsque le courant de départ est très faible et il est également accentué en présence de gélatine comme le montrent les essais n° 18, 29 et 30.

* L'électrode à anneau est bien nécessaire à la réalisation des essais. La durée totale d'un cycle de mesures étant en moyenne de 20 mn, il importe d'assurer l'expulsion de l'hydrogène produit pendant l'électrolyse.

* Les essais n° 54, 55, 61 et 63 sont effectués avec un condensateur dans le but d'éliminer les perturbations radio, les électrodes et les liaisons électriques pouvant jouer un rôle d'antenne non négligeable. Nous n'observons pas d'amélioration du tracé des courbes, les résultats de l'essai n°63 étant par exemple inexploitable pour la détermination de la résistance de transfert.

* Un polissage de l'échantillon après chaque essai s'avère nécessaire. Ceci est mis en évidence par l'essai n° 74 qui a été volontairement effectué sans polissage préalable ; celui-ci ne présente pas de reproductibilité avec les mesures déjà réalisées dans les mêmes conditions.

* Afin d'éliminer les perturbations éventuelles provenant de champs électriques dus par exemple à des moteurs électriques fonctionnant dans l'environnement du laboratoire, nous effectuons des mesures avec une cage de FARADAY reliée à la terre. Nous n'observons pas d'amélioration notable des tracés de courbe. L'utilisation d'un tapis de sol métallique de plusieurs mètres carrés également relié à la terre conduit à un résultat identique. Ces deux équipements n'ont donc pas été utilisés pour la suite de l'étude.

* L'essai numéro 77 est effectué en modifiant les conditions électriques de mesure. Le nombre de sinusoïdes utilisées est doublé et le E d'origine est porté de 10 mV à 20 mV. une amélioration très importante du tracé est observée dans ce cas et une double boucle inductive peut être observée aux basses fréquences.

| Numero d'essai | T | Zn | Rot. w | Sb | Gel. | E | Rt | I |
|-------------------|----|----|-----------|----|------|-------|-------|----------------------|
| 1 | 19 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1250 | 707 | $1.8 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 19 | 0 | 314 | 0 | 0 | -1250 | 3720 | $2.1 \cdot 10^{-4}$ |
| 3 | 19 | 0 | 314 | 0 | 0 | -1400 | 728 | $2.0 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | 19 | 0 | 314 | 0 | 0 | -1400 | - | - |
| 5 | 19 | 0 | 314 | 5 | 0 | -1400 | 809 | $8.0 \cdot 10^{-5}$ |
| 6 | 19 | 0 | 0 | 5 | 0 | -1400 | 364 | $-2.0 \cdot 10^{-5}$ |
| 7 | 37 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1250 | 134 | $-8.0 \cdot 10^{-5}$ |
| 8 | 37 | 0 | 314 | 0 | 0 | -1250 | 10,9 | $-9.0 \cdot 10^{-6}$ |
| 9 | 37 | 0 | 314 | 0 | 0 | -1100 | 30,9 | $-3.0 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 37 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1100 | 20,2 | $-2.5 \cdot 10^{-4}$ |
| 11 | 37 | 0 | 314 | 0 | 0 | -1075 | 115,2 | $1.8 \cdot 10^{-5}$ |
| 12 | 37 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1075 | 1981 | $3.6 \cdot 10^{-5}$ |
| 13 | 37 | 0 | 314 | 5 | 0 | -1250 | 87,7 | $-1.3 \cdot 10^{-4}$ |
| 14 | 37 | 0 | 314 | 10 | 0 | -1250 | 91 | $-1.2 \cdot 10^{-4}$ |
| 15 | 37 | 0 | 314 | 50 | 0 | -1250 | 148,2 | $-1.8 \cdot 10^{-4}$ |
| 16 | 37 | 0 | 314 | 0 | 10 | -1250 | 47,5 | $-4.4 \cdot 10^{-4}$ |
| 17 | 37 | 0 | 314 | 0 | 20 | -1250 | 145,4 | $-1.3 \cdot 10^{-4}$ |
| 18 | 37 | 0 | 314 | 0 | 60 | -1250 | 161,7 | $3.8 \cdot 10^{-5}$ |
| 21 | 37 | 50 | 314 | 0 | 0 | -1400 | 246,7 | $9.2 \cdot 10^{-5}$ |
| 22 | 37 | 50 | 314 | 0 | 0 | -1400 | 218,4 | $8.4 \cdot 10^{-5}$ |
| 23 | 37 | 50 | 314 | 0 | 0 | -1500 | - | $-1.2 \cdot 10^{-4}$ |
| 24 | 37 | 50 | 314 | 0 | 10 | -1400 | 20,6 | $2.5 \cdot 10^{-4}$ |
| 25 | 37 | 50 | 314 | 0 | 10 | -1500 | 87,7 | $-1.2 \cdot 10^{-4}$ |
| 26 | 37 | 50 | 314 | 0 | 10 | -1450 | 220,4 | $-2.2 \cdot 10^{-5}$ |
| 27 | 37 | 50 | 314 | 0 | 20 | -1450 | 273 | $9.0 \cdot 10^{-6}$ |

Tableau N° 21-a

Impédancemétrie: résultats des essais préliminaires.

Température T en °C, conc. Zn^{++} en g/l, vitesse de rotation w en $rad \cdot s^{-1}$, conc. gélatine en mg/l, conc. Sb en $\mu g/l$, potentiel E en mV, Rt en $\Omega \cdot cm^2$, intensité en A.

| Numero d'essai | T | Zn | Rot. w | Sb | Gel. | E | RT | I |
|-------------------|----|----|-----------|----|------|-------|-------|----------------------|
| 28 | 37 | 50 | 314 | 0 | 60 | -1450 | 285 | $-7.0 \cdot 10^{-6}$ |
| 29 | 37 | 50 | 314 | 5 | 60 | -1450 | 329,6 | $4.0 \cdot 10^{-6}$ |
| 30 | 37 | 50 | 314 | 20 | 60 | -1450 | 360 | $-1.2 \cdot 10^{-5}$ |
| 31 | 37 | 50 | 314 | 5 | 0 | -1450 | 228,5 | $-9.0 \cdot 10^{-5}$ |
| 32 | 37 | 50 | 314 | 10 | 0 | -1450 | 436,7 | $-5.0 \cdot 10^{-5}$ |
| 33 | 37 | 50 | 314 | 50 | 0 | -1450 | 128 | $-1.2 \cdot 10^{-5}$ |
| 34 | 37 | 50 | 314 | 50 | 10 | -1450 | 163,4 | $-6.5 \cdot 10^{-5}$ |
| 35 | 37 | 50 | 314 | 50 | 20 | -1450 | 204,2 | $-7.0 \cdot 10^{-5}$ |
| 36 | 37 | 50 | 314 | 50 | 60 | -1450 | 267 | $-8.0 \cdot 10^{-5}$ |
| 39 | 37 | 0 | 314 | 0 | 0 | -1400 | 105,1 | $-2.0 \cdot 10^{-4}$ |
| 40 | 37 | 0 | 314 | 0 | 0 | -1450 | 147,6 | $-9.5 \cdot 10^{-5}$ |
| 41 | 37 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1200 | 319,5 | $-3.4 \cdot 10^{-2}$ |
| 42 | 37 | 50 | 0 | 0 | 0 | -1200 | 1,01 | $-1.3 \cdot 10^{-2}$ |
| 43 | 37 | 50 | 0 | 5 | 0 | -1200 | 0,61 | $-3.6 \cdot 10^{-2}$ |
| 44 | 37 | 50 | 0 | 10 | 0 | -1200 | 0,28 | $-9.0 \cdot 10^{-2}$ |
| 45 | 37 | 50 | 314 | 0 | 0 | -1250 | - | $-6.0 \cdot 10^{-5}$ |
| 46 | 37 | 50 | 314 | 0 | 0 | -1300 | - | $-3.0 \cdot 10^{-5}$ |
| 47 | 37 | 50 | 0 | 0 | 0 | -1150 | - | $-3.5 \cdot 10^{-2}$ |
| 48 | 37 | 50 | 0 | 0 | 0 | -1100 | - | $-7.5 \cdot 10^{-2}$ |
| 49 | 37 | 50 | 314 | 5 | 0 | -1400 | 0,40 | $-5.0 \cdot 10^{-5}$ |
| 50 | 37 | 50 | 0 | 5 | 0 | -1100 | - | $-8.0 \cdot 10^{-2}$ |
| 51 | 37 | 50 | 0 | 5 | 10 | -1000 | 0,30 | $-5.2 \cdot 10^{-2}$ |
| 52 | 37 | 50 | 0 | 5 | 10 | -950 | 0,12 | $-2.7 \cdot 10^{-2}$ |
| 53 | 37 | 0 | 314 | 0 | 0 | -1440 | 30 | $-7.9 \cdot 10^{-4}$ |
| 54 | 37 | 0 | 314 | 0 | 0 | -1440 | 36,8 | $-4.5 \cdot 10^{-4}$ |

Tableau N° 21-b

Impédancemétrie: résultats des essais préliminaires.
 Température T en °C, conc. Zn++ en g/l, vitesse de rotation
 w en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$, conc. gélatine en mg/l, conc. Sb en $\mu\text{g/l}$,
 potentiel E en mV, Rt en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, intensité en A.

| Numero d'essai | T °C | Zn g/l | Rot. Rds ⁻¹ | Sb µg/l | Gel. mg/l | E mV | RT ₃ Ω*10 ³ | I A |
|-------------------|---------|-----------|---------------------------|------------|--------------|---------|--------------------------------------|-----------------------|
| 55 | 37 | 0 | 314 | 0 | 0 | -1440 | 28,3 | -1.4*10 ⁻³ |
| 56 | 37 | 0 | 314 | 0 | 2.5 | -1350 | 68,7 | -1.6*10 ⁻⁴ |
| 57 | 37 | 0 | 314 | 0 | 5 | -1350 | 36,4 | -5.8*10 ⁻⁴ |
| 58 | 37 | 0 | 314 | 0 | 7.5 | -1350 | 38,4 | -5.6*10 ⁻⁴ |
| 59 | 37 | 0 | 314 | 0 | 10 | -1350 | 41,4 | -4.4*10 ⁻⁴ |
| 60 | 37 | 0 | 314 | 0 | 15 | -1420 | 27,9 | -6.2*10 ⁻⁴ |
| 61 | 37 | 0 | 314 | 0 | 15 | -1420 | 29,9 | -6.8*10 ⁻⁴ |
| 62 | 37 | 50 | 314 | 0 | 0 | -1450 | 252,7 | -1.6*10 ⁻⁴ |
| 63 | 37 | 50 | 314 | 0 | 0 | -1450 | - | -4.9*10 ⁻⁵ |
| 64 | 37 | 50 | 314 | 0 | 0 | -1450 | 444,8 | -1.1*10 ⁻⁴ |
| 65 | 37 | 50 | 314 | 0 | 0 | -1450 | 525,7 | -1.5*10 ⁻⁵ |
| 66 | 37 | 50 | 314 | 0 | 1 | -1460 | 465 | -1.6*10 ⁻⁵ |
| 67 | 37 | 50 | 314 | 0 | 2 | -1460 | ? | ? |
| 68 | 37 | 50 | 314 | 0 | 2 | -1460 | 384,2 | -2.6*10 ⁻⁵ |
| 69 | 37 | 50 | 314 | 0 | 3 | -1465 | 444,8 | -2.2*10 ⁻⁶ |
| 70 | 37 | 50 | 314 | 0 | 4 | -1470 | 499,4 | -5.2*10 ⁻⁶ |
| 71 | 37 | 50 | 314 | 0 | 5 | -1480 | 545,9 | -2.0*10 ⁻⁵ |
| 72 | 37 | 50 | 314 | 0 | 7.5 | -1506 | 404,4 | -5.7*10 ⁻⁵ |
| 73 | 37 | 50 | 314 | 0 | 10 | -1506 | 364 | -2.9*10 ⁻⁵ |
| 74 | 37 | 50 | 314 | 0 | 15 | -1489 | 910 | -2.9*10 ⁻⁵ |
| 75 | 37 | 50 | 314 | 0 | 15 | -1489 | 404 | -4.1*10 ⁻⁵ |
| 76 | 37 | 50 | 314 | 0 | 20 | -1489 | 394 | -3.0*10 ⁻⁵ |
| 77 | 37 | 50 | 314 | 0 | 40 | -1600 | 0,69 | -1.6*10 ⁻² |

Tableau N° 21-c

Impédancemétrie: résultats des essais préliminaires.

Température T en °C, conc. Zn⁺⁺ en g/l, vitesse de rotation w en rad*s⁻¹, conc. gélatine en mg/l, conc. Sb en µg/l, potentiel E en mV, Rt en Ω*cm², intensité en A.

En raison de l'amélioration apportée par l'augmentation de l'amplitude du signal sinusoïdal imposé, nous examinons plus particulièrement l'influence de ce paramètre. Pour ce faire, nous suivons alors les moyennes des incertitudes des différents points dûes aux bruits de fond rapportées aux intensités recueillies. Les résultats obtenus sont les suivants :

| | | | |
|-------|------|------|------|
| De mV | 10 | 20 | 30 |
| DI/I | 0.71 | 0.49 | 0.28 |

Il s'avère donc préférable de travailler avec un potentiel crête à crête de 30 mV. Une valeur supérieure risquerait d'imposer une perturbation à l'électrode et au phénomène électrochimique.

§ 3 Réalisation de l'étude systématique et résultats

Pour chacune des compositions de l'électrolyte, nous effectuons les opérations suivantes:

1) Après polissage de l'électrode dans les conditions habituelles nous établissons le potentiel cathodique désiré pendant 10 minutes de manière à atteindre le régime stationnaire ou quasi-stationnaire dans le cas de l'électrodéposition. Le diagramme d'impédance est ensuite obtenu en balayant la gamme de fréquence nécessaire (10^5 Hz à 10^{-2} Hz ou 10^3 Hz à 10^{-2} Hz) à raison de trois points par décade.

2) Nous réalisons le tracé des diagrammes de NYQUIST et de BODE. Quelques courbes caractéristiques dans le plan de NYQUIST sont présentées sur les figures N° 39-a à 39-c.

3) A partir du diagramme de NYQUIST, nous déterminons dans chaque cas la valeur de la résistance de transfert R_t et éventuellement, quand elle ne devient pas négligeable, celle de l'électrolyte R_s .

4) Nous déterminons également la fréquence f_{max} correspondant au maximum du cercle capacitif en nous aidant si nécessaire du diagramme de BODE, la courbe représentant l'argument de l'impédance Z en fonction du logarithme de la fréquence présentant un point d'inflexion pour f_{max} .

5) Nous calculons enfin la capacité de double couche C_d en utilisant la relation précédemment introduite.

$$C_d = 1/(\omega_{max} \cdot R_t) = 1/(2\pi \cdot f_{max} \cdot R_t)$$

Les résultats ainsi obtenus pour les mesures effectuées pendant et avant l'électrodéposition du zinc sont respectivement rassemblés dans les tableaux n°22 et n°23. Dans le cas des essais effectués avant la vague de réduction du zinc la résistance de transferts de charges, comparée à la résistance de l'électrolyte, devient très importante. C'est la raison pour laquelle la valeur de R_t (transfert de charges) apparaît seule dans les résultats.

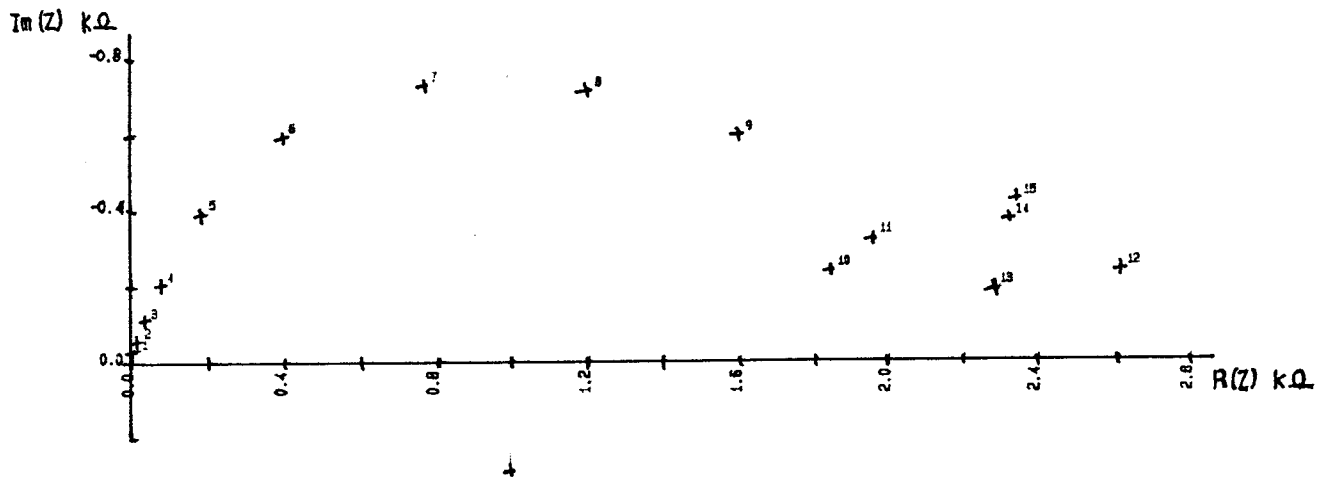


Figure N° 39A.

Diagramme d'impédance obtenu pour un électrolyte contenant H_2SO_4 , ZnSO_4 , et $7,5 \mu\text{g/l}$ d'antimoine. Les mesures sont effectuées avant le potentiel de germination ($-1,45 \text{ V/ESS}$).

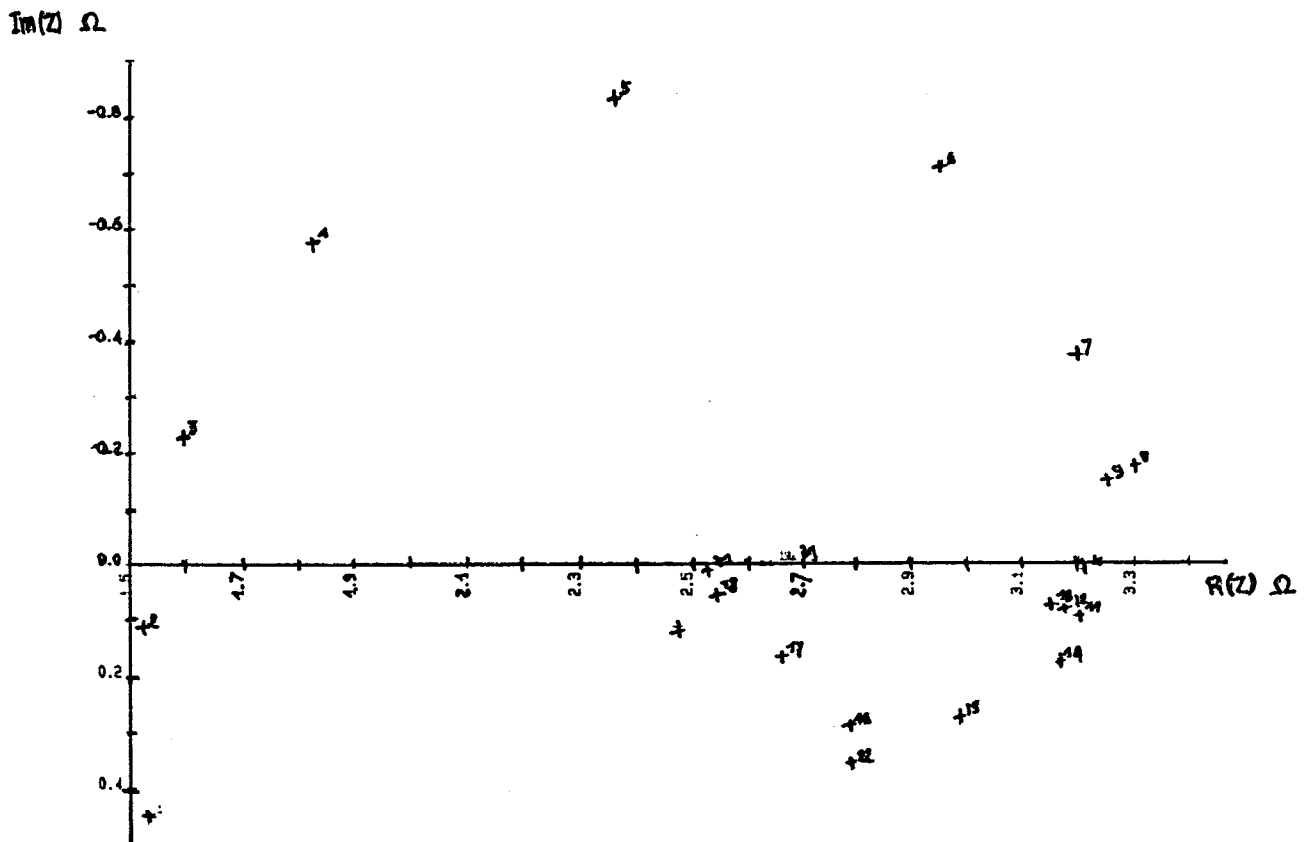


Figure N° 39B.

Diagramme d'impédance obtenu pour un électrolyte contenant H_2SO_4 , ZnSO_4 , $7,5 \mu\text{g/l}$ d'antimoine et 30 mg/l de gélatine. Les mesures sont effectuées en régime d'électrocristallisation.

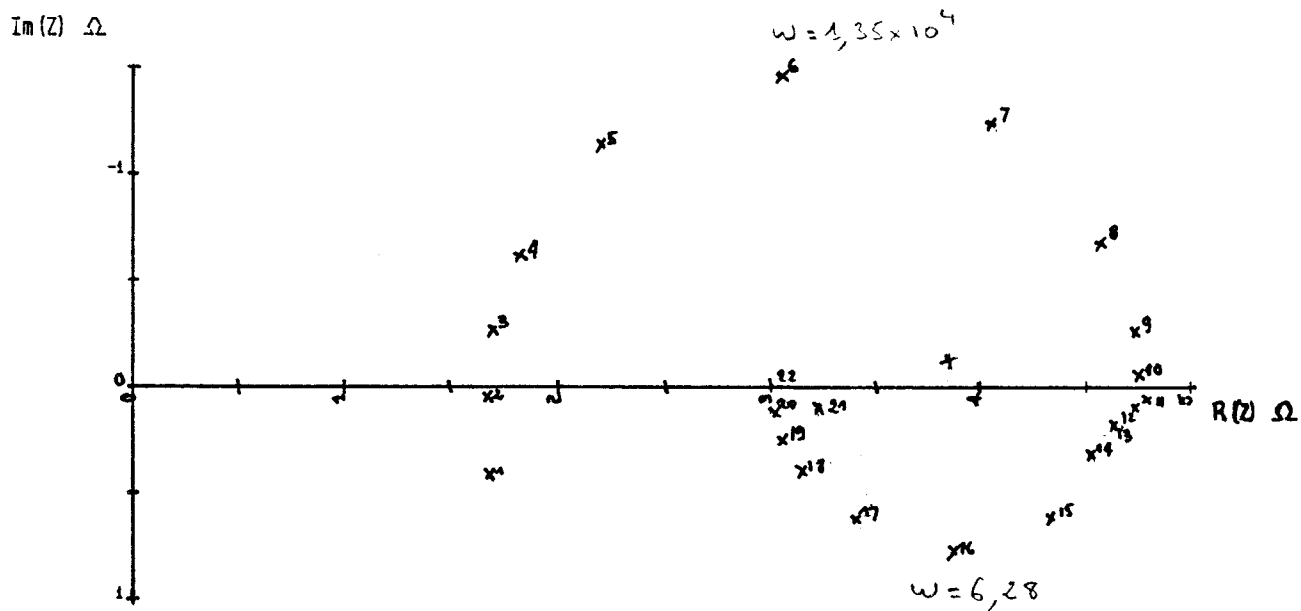


Figure N° 39C.

Diagramme d'impédance obtenu pour un électrolyte contenant H_2SO_4 , ZnSO_4 , 2,5 $\mu\text{g/l}$ d'antimoine et 40 mg/l de gélatine. Les mesures sont effectuées en régime d'électrocristallisation.

| | | | Concentration en Antimoine ($\mu\text{g/l}$) | | | | | | |
|--|-----|----|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 0 | 1.25 | 2.5 | 3.75 | 5 | 7.5 | 10 |
| Concentration en Antimoine ($\mu\text{g/l}$) | 0 | Rt | 0,358 | 0,364 | 0,277 | 0,202 | 0,194 | 0,155 | 0,169 |
| | | Rs | 0,443 | 0,384 | 0,364 | 0,317 | 0,437 | 0,384 | 0,325 |
| | | Cd | 211,6 | 175,6 | 157,3 | 168,1 | 241,3 | 196,3 | 199,3 |
| | 1 | Rt | 0,497 | 0,428 | 0,378 | 0,331 | 0,232 | 0,315 | 0,335 |
| | | Rs | 0,453 | 0,548 | 0,319 | 0,625 | 0,360 | 0,568 | 0,453 |
| | | Cd | 82,6 | 93,7 | 127,6 | 168,1 | 199,3 | 180,0 | 168,1 |
| | 2 | Rt | 0,457 | 0,439 | 0,465 | 0,390 | 0,315 | 0,307 | 0,263 |
| | | Rs | 0,556 | 0,487 | 0,328 | 0,514 | 0,433 | 0,562 | 0,404 |
| | | Cd | 187,9 | 75,6 | 110,3 | 127,6 | 224,0 | 235,4 | 151,3 |
| | 3 | Rt | 0,546 | 0,451 | 0,560 | 0,388 | 0,299 | 0,576 | 0,241 |
| | | Rs | 0,336 | 0,528 | 0,328 | 0,465 | 0,319 | 0,338 | 0,364 |
| | | Cd | 96,9 | 76,2 | 103,8 | 102,4 | 221,6 | 59,8 | 205,2 |
| | 4 | Rt | 0,463 | 0,400 | 0,639 | 0,420 | 0,449 | 0,594 | - |
| | | Rs | 0,475 | 0,319 | 0,339 | 0,451 | 0,523 | 0,368 | - |
| | | Cd | 159,7 | 79,6 | 75,2 | 176,1 | 201,3 | 127,6 | - |
| | 5 | Rt | 0,608 | 0,400 | 0,588 | 0,566 | 0,338 | 0,255 | 0,303 |
| | | Rs | 0,479 | 0,344 | 0,344 | 0,606 | 0,325 | 0,295 | 0,335 |
| | | Cd | 100,4 | 95,4 | 120,2 | 117,2 | 131,0 | 83,1 | 145,4 |
| | 7.5 | Rt | 0,621 | 0,522 | 0,696 | 0,677 | 0,244 | 0,461 | 0,279 |
| | | Rs | 0,491 | 0,342 | 0,321 | 0,526 | 0,334 | 0,295 | 0,327 |
| | | Cd | 75,7 | 73,7 | 106,3 | 137,5 | 211,7 | 90,0 | 123,6 |
| | 10 | Rt | 0,586 | 0,475 | 0,647 | 0,617 | 0,360 | 0,647 | 0,445 |
| | | Rs | 0,475 | 0,323 | 0,339 | 0,420 | 0,360 | 0,370 | 0,414 |
| | | Cd | 129,1 | 79,6 | 117,2 | 120,2 | 205,2 | 101,9 | 111,8 |
| | 15 | Rt | 0,663 | 0,586 | 0,540 | 0,728 | 0,661 | 0,515 | 0,606 |
| | | Rs | 0,485 | 0,425 | 0,368 | 0,603 | 0,325 | 0,380 | 0,491 |
| | | Cd | 114,2 | 91,0 | 104,8 | 132,5 | 155,3 | 95,9 | 125,6 |
| | 20 | Rt | 0,603 | 0,643 | 0,590 | 0,689 | 0,542 | 0,471 | 0,655 |
| | | Rs | 0,408 | 0,416 | 0,338 | 0,469 | 0,362 | 0,297 | 0,412 |
| | | Cd | 130,6 | 114,2 | 119,7 | 131,0 | 140,0 | 96,4 | 131,0 |
| | 25 | Rt | 0,750 | 0,606 | 0,572 | 0,679 | 0,493 | 0,350 | 0,681 |
| | | Rs | 0,514 | 0,330 | 0,334 | 0,467 | 0,332 | 0,311 | 0,633 |
| | | Cd | 156,8 | 91,0 | 129,6 | 114,2 | 155,8 | 98,9 | 119,7 |
| | 30 | Rt | 0,534 | 0,544 | 0,596 | 0,592 | 0,471 | 0,380 | 0,514 |
| | | Rs | 0,433 | 0,394 | 0,340 | 0,503 | 0,309 | 0,309 | 0,540 |
| | | Cd | 144,4 | 98,4 | 124,1 | 131,0 | 146,9 | 94,9 | 111,3 |
| | 40 | Rt | 0,687 | 0,475 | 0,623 | 0,621 | 0,766 | 0,317 | - |
| | | Rs | 0,623 | 0,315 | 0,340 | 0,516 | 0,623 | 0,313 | - |
| | | Cd | 210,2 | 99,4 | 132,0 | 125,6 | 153,8 | 110,3 | - |

Tableau N°22

Valeurs de la résistance de transfert de charges R_t en Ωcm^2 , de la résistance de la solution R_s en Ωcm et de la capacité de double couche C_d en $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ en régime d'électrocristallisation et pour différents teneurs en gélatine et en antimoine.

| | | | Concentration en Antimoine ($\mu\text{g/l}$) | | | | | | |
|---|-----|---------------------------------|--|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| | | | 0 | 1.25 | 2.5 | 3.75 | 5 | 7.5 | 10 |
| C o n c e n t r a t i o n e n g é l a t i n e (mg/l) | 0 | Rt Ω Cd μF | 445 - | 410 48,6 | 465 37,8 | 414 42,6 | 516 114,7 | 402 140,4 | 647 45,5 |
| | 1 | Rt Cd | 344 61,8 | 481 44,0 | 497 37,8 | 370 48,9 | 449 122,6 | 417 136,9 | 623 39,4 |
| | 2 | Rt Cd | 475 70,7 | 450 42,9 | 566 44,1 | 386 56,3 | 339 125,1 | 416 138,9 | 635 41,8 |
| | 3 | Rt Cd | 598 66,2 | 505 41,9 | 544 44,5 | 426 67,7 | 436 131,0 | 251 90,5 | 534 45,9 |
| | 4 | Rt Cd | 453 53,9 | 491 40,5 | 483 53,4 | 491 64,8 | 520 157,3 | 475 11,8 | 662 36,4 |
| | 5 | Rt Cd | 427 49,4 | 643 41,4 | 556 50,9 | 578 59,8 | 579 121,6 | 543 10,7 | 693 41,7 |
| | 7,5 | Rt Cd | 413 38,5 | 584 40,0 | 457 48,7 | 380 52,8 | 477 12,3 | 586 115,2 | 273 44,8 |
| | 10 | Rt Cd | 413 50,9 | 572 38,6 | 536 39,6 | 323 48,9 | 493 99,9 | 607 127,6 | 495 91,5 |
| | 15 | Rt Cd | 408 64,7 | 505 42,5 | 481 41,8 | 414 69,7 | 566 102,8 | 445 106,3 | 387 41,1 |
| | 20 | Rt Cd | 414 162,2 | 607 35,7 | 214 41,3 | 235 36,6 | 516 131,0 | - - | 463 41,4 |
| | 25 | Rt Cd | 404 136,9 | 540 39,8 | 263 39,1 | 145 54,9 | 348 151,3 | 374 40,4 | 413 41,3 |
| | 30 | Rt Cd | 414 133,0 | 453 45,2 | 511 40,2 | 132 55,8 | 511 120,6 | 267 35,1 | 245 - |
| | 40 | Rt Cd | 513 114,7 | 526 43,2 | - - | 505 60,3 | 154 115,2 | 271 36,7 | - - |

Tableau N°23

Valeurs de la résistance de transferts de charges R_t en Ωcm^2 et de la capacité de double couche C_d en $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$, avant le régime d'électrocristallisation et pour différents teneurs en gélatine et en antimoine.

Nous effectuons par ailleurs les représentations graphiques suivantes:

* Evolution de R_t en fonction de la concentration en antimoine aux différents teneurs en gélatine. Les courbes correspondantes sont représentées sur les figures N° 40-a à 40-d.

* Evolution de R_t en fonction de la concentration en gélatine à différents teneurs en antimoine (figure N° 41-a et 41-b).

Figure N°40A. Rt avec l'antimoine.

En régime d'électrocristallisation.

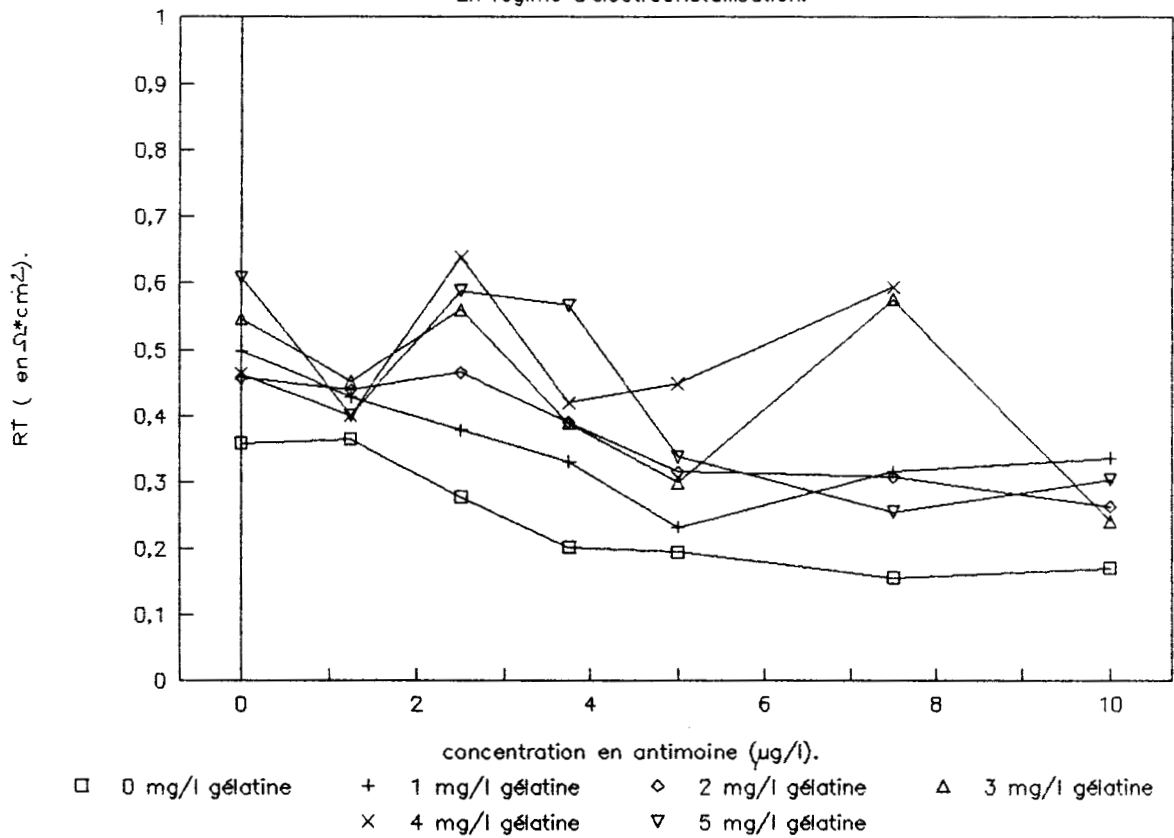


Figure N°40B. Rt avec l'antimoine.

En régime d'électrocristallisation.

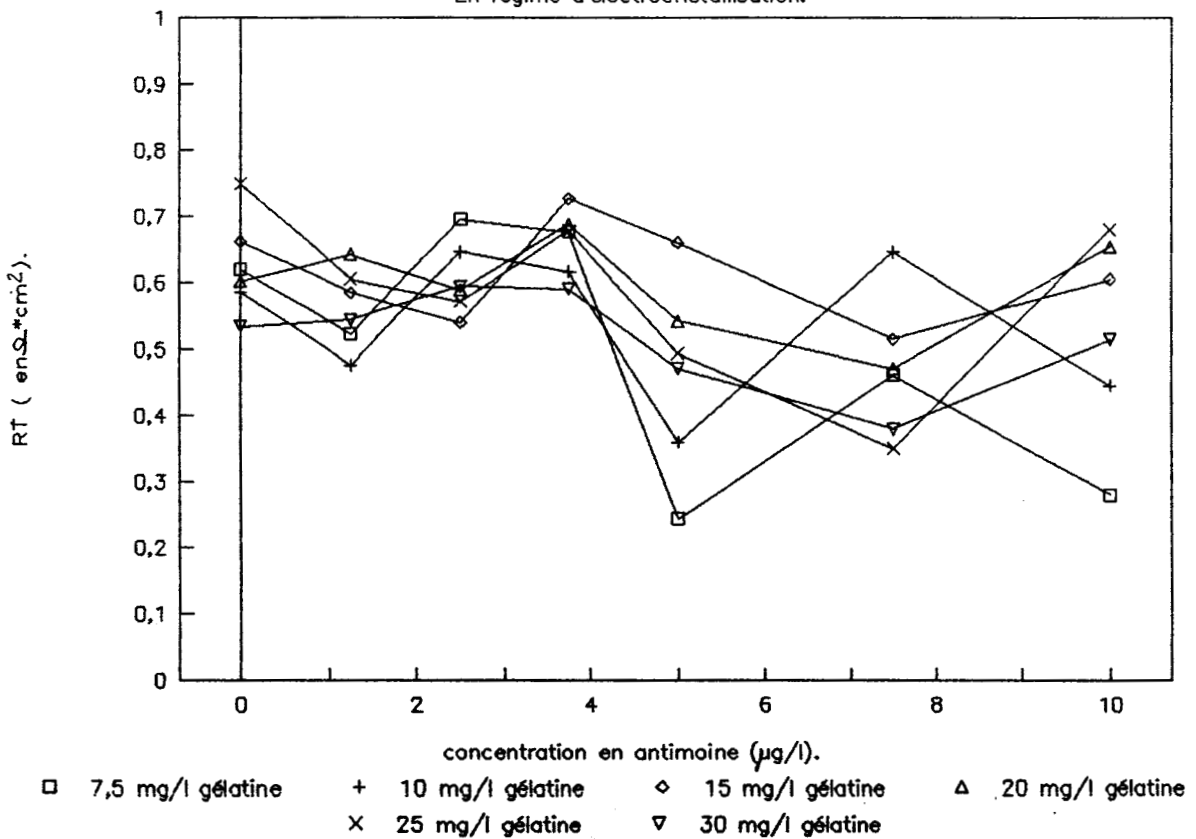


Figure N° 40C. Rt avec l'antimoine
avant l'électrocristallisation.

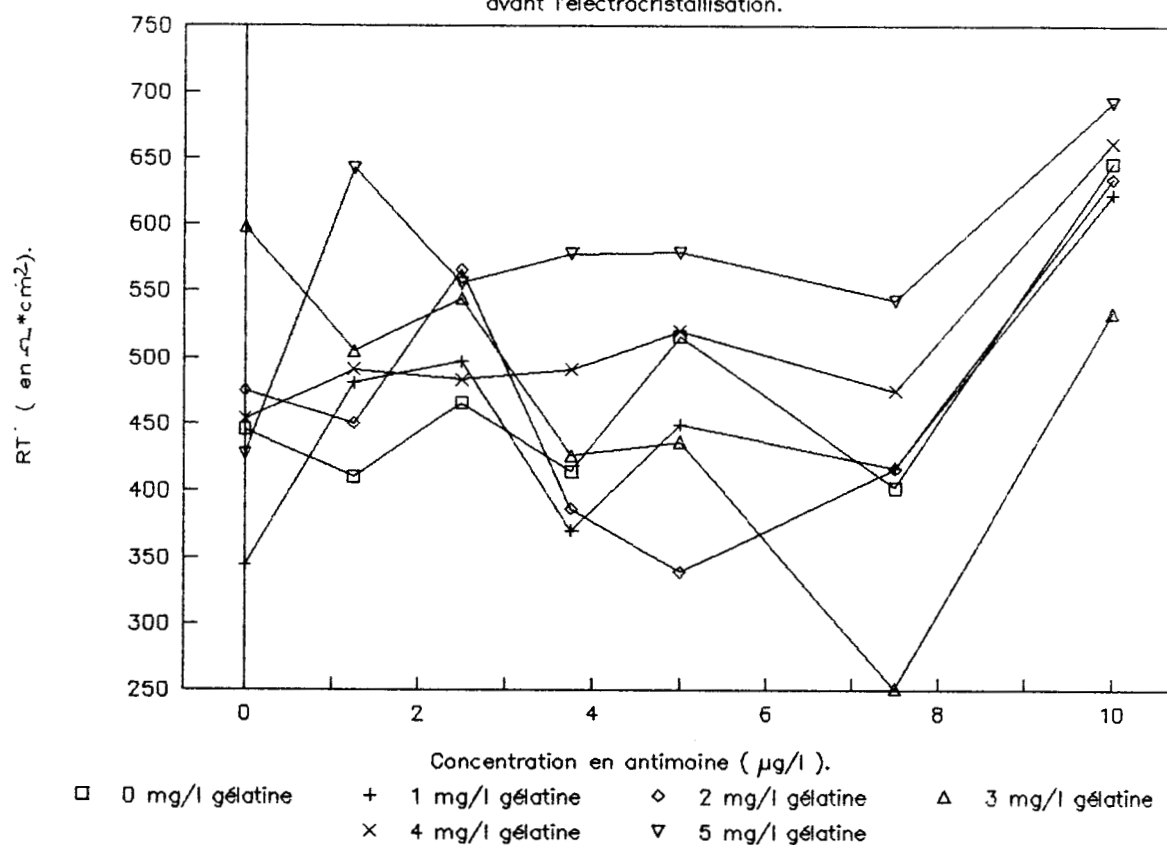


Figure N° 40D. Rt avec l'antimoine
avant l'électrocristallisation.

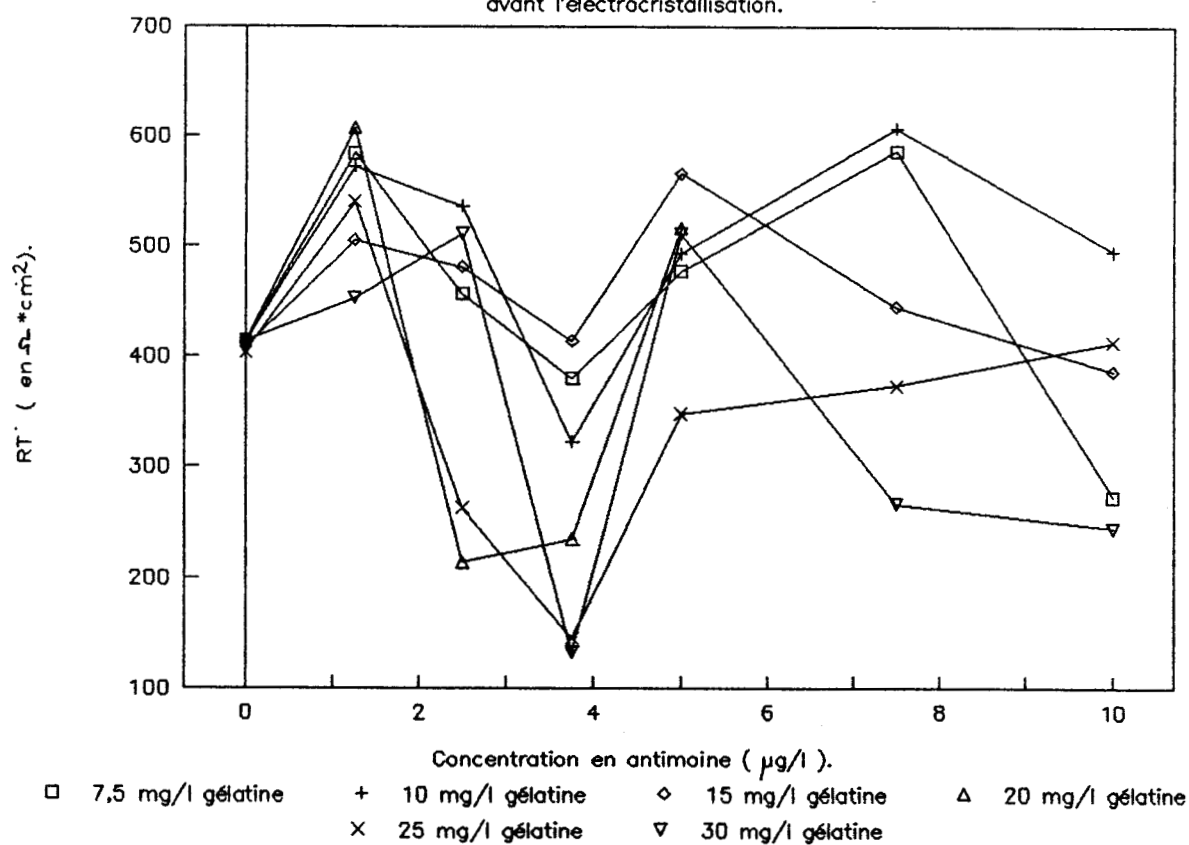


Figure N°41A. Rt avec la gélatine.

En régime d'électrocristallisation.

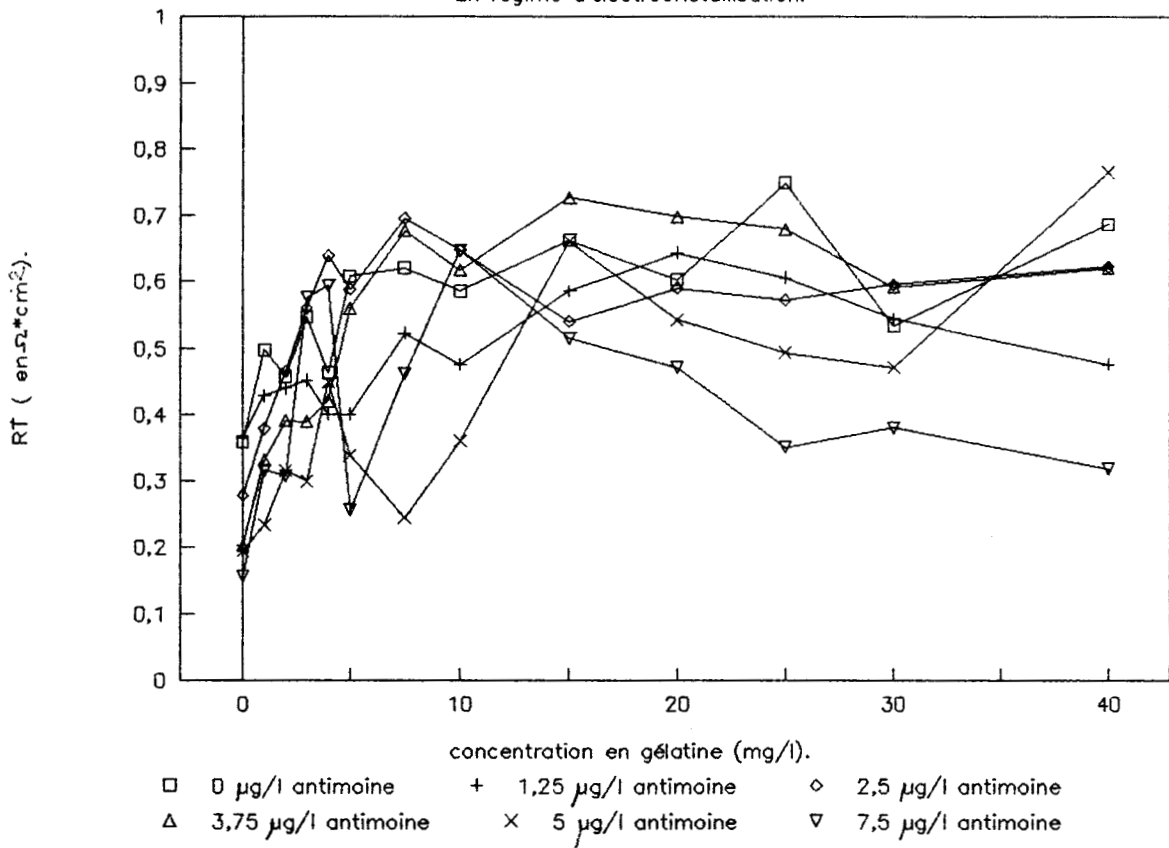


Figure N° 41B. Rt avec la gélatine

avant l'électrocristallisation.

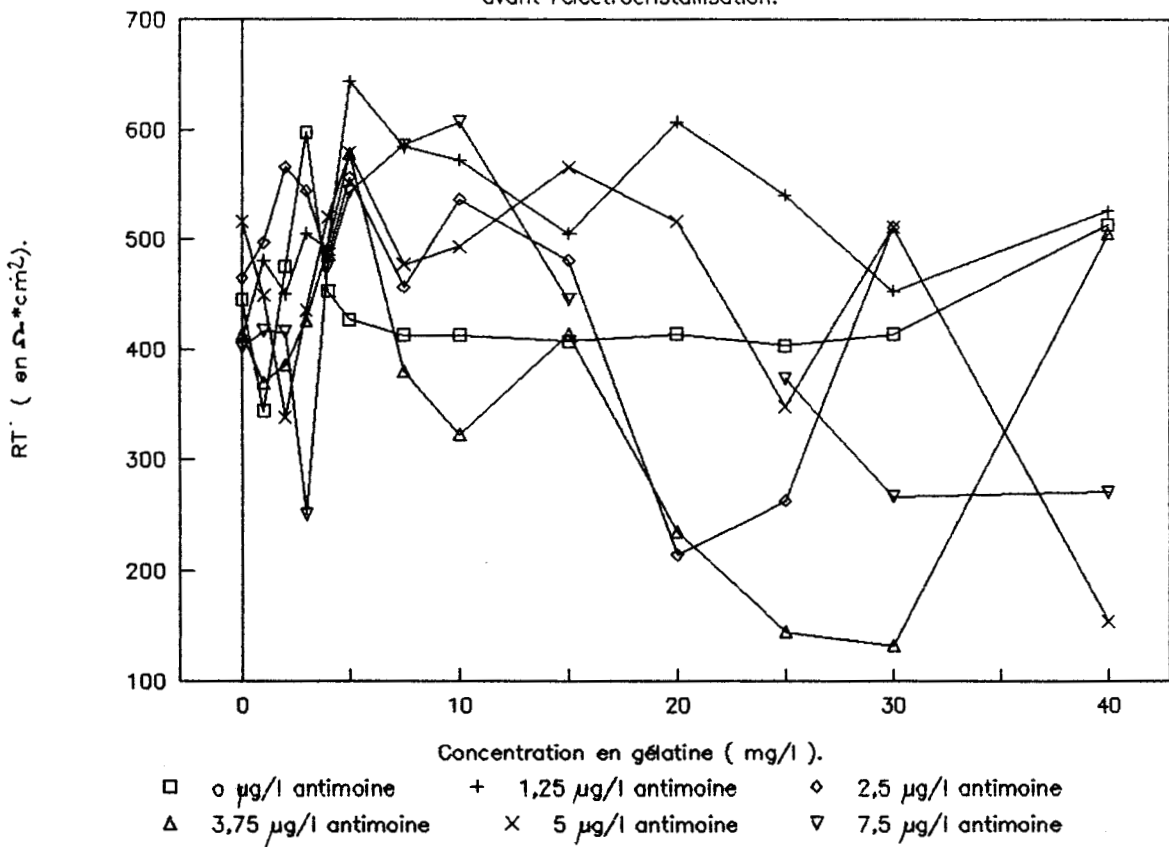


Figure N°42A. Cd avec la gélatine.

En régime d'électrocrystallisation.

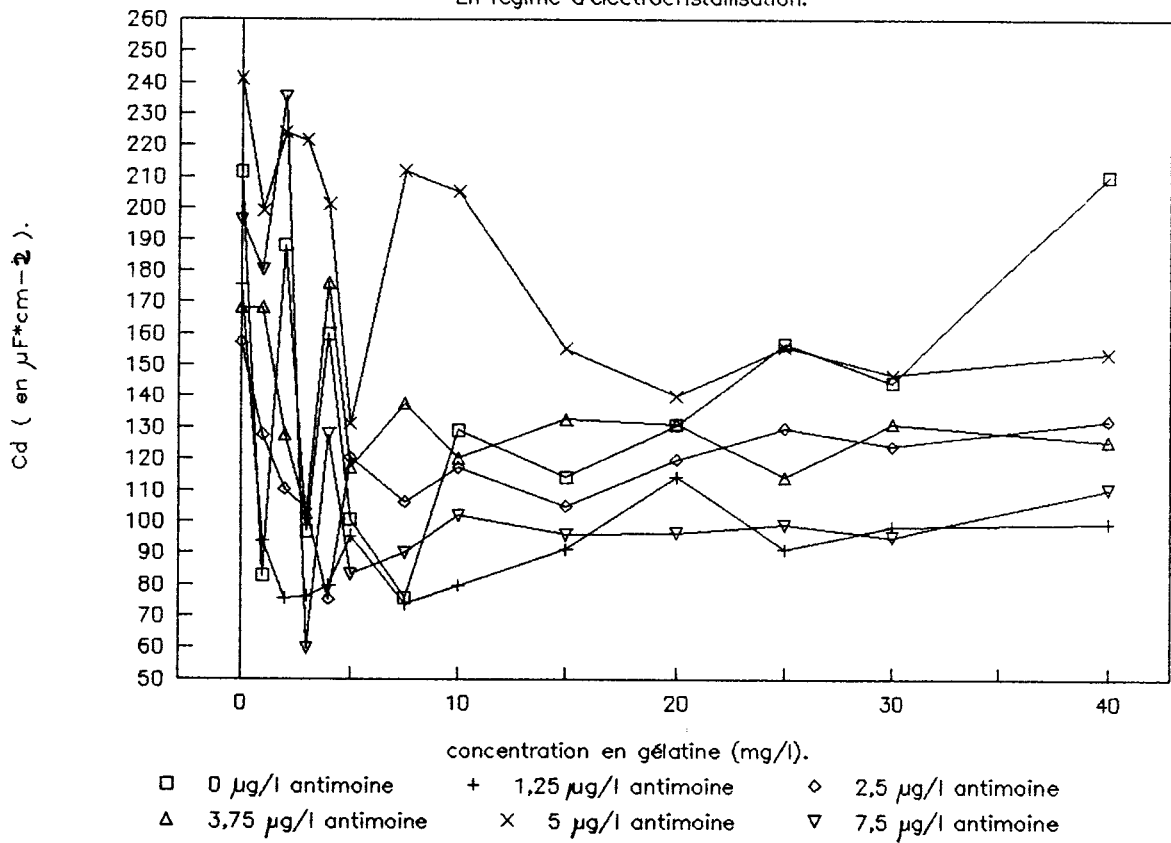
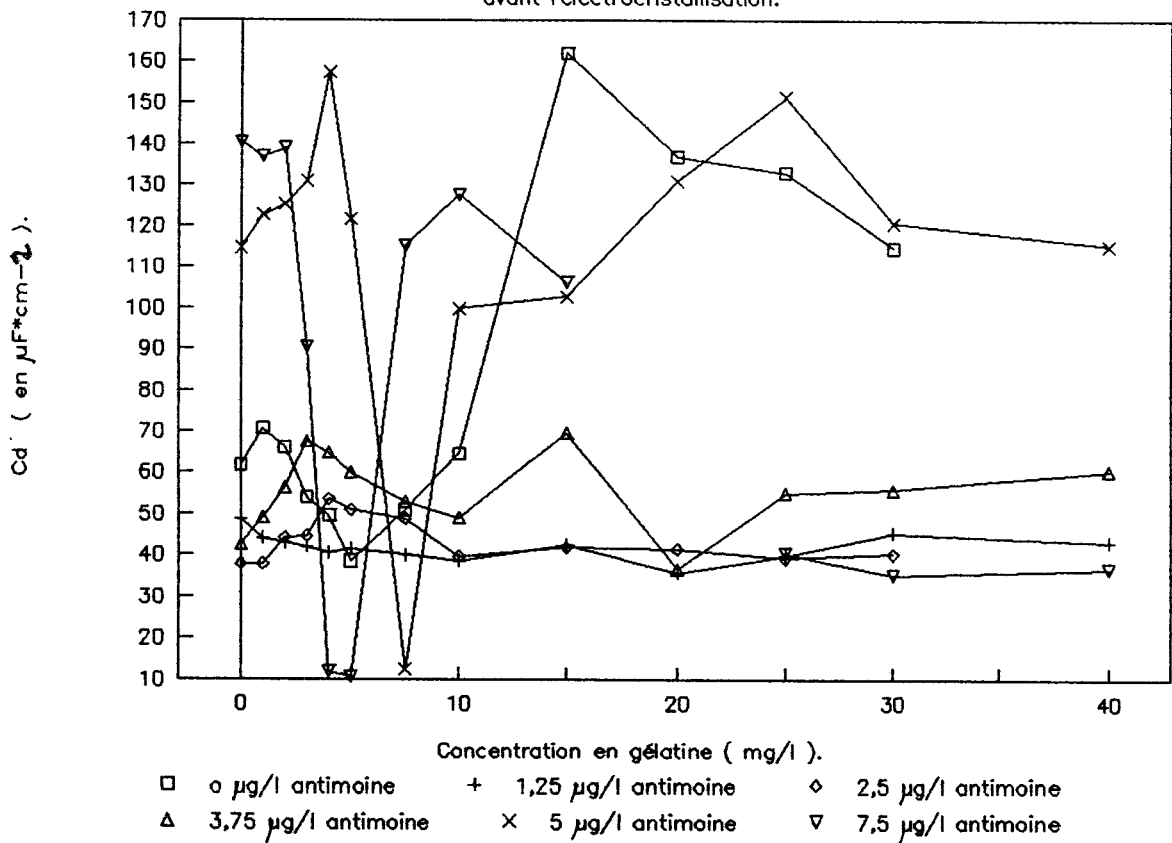


Figure N° 42B. Cd avec la gélatine

avant l'électrocrystallisation.



* Evolution de la capacité de double couche Cd en fonction de la concentration en gélatine à différents teneurs en antimoine (figures 42-a et 42-b).

§ 4 Interprétation des résultats

A) Résistance de transfert de charges

Pendant l'électrodéposition du zinc, la résistance de transfert de charges R_t est environ mille fois inférieure à la valeur observée avant l'électrodéposition.

En raison des potentiels normaux des couples Zn^{++}/Zn et H^+/H_2 , nous pouvons considérer que le faible courant mesuré avant l'électrodéposition du zinc est dû à la réduction des ions H^+ sur le substrat aluminium. La valeur de la résistance de transfert de charges correspondante renseigne donc sur la vitesse de cette réaction. Bien entendu, il serait très intéressant de disposer de cette mesure sur le substrat zinc. Mais en raison de l'attaque acide qui survient, l'électrode devient très instable, non stationnaire et d'une durée de vie limitée. Ces conditions rendent donc illusoire toute tentative de détermination de la résistance de transfert de charges dans ces conditions.

Une résistance de transfert de charges plus élevée correspond à une cinétique de transfert électronique plus lente de l'espèce considérée dans le cas d'une polarisation cathodique. L'évolution des résistances de transfert de charges avec les concentrations en gélatine et en antimoine nous permet donc de suivre l'influence de ces deux composants sur la cinétique de l'électrodéposition du zinc et la réduction de l'hydrogène. Les résistances de transfert de charges avant et pendant l'électrodéposition du zinc varient en sens contraire l'une par rapport à l'autre en fonction de l'augmentation de la concentration en gélatine. Nous constatons une diminution dans le premier cas et une augmentation dans le second. Le transfert électronique de la réduction des ions H^+ se trouverait donc favorisé au détriment de l'électrodéposition du zinc. Le phénomène est inversé avec l'augmentation de la concentration en antimoine: la résistance de transfert de charges au cours de l'électrodéposition diminue, ce qui revient à dire que la réduction des ions H^+ serait favorisée.

Ces résultats sont en accord avec les observations effectuées à la suite de l'étude polarographique et des voltamétries cycliques mais ce point sera exposé plus largement dans notre chapitre consacré à la convergence des résultats.

B) Capacité de double couche électrochimique.

L'adsorption de molécules organiques à l'interface métal-électrolyte a généralement pour conséquence un blocage partiel de l'électrode qui justifie une diminution de la capacité de double couche [27]. Cette diminution a été observée dans le cas de l'électrocristallisation du nickel.

En fonction du type de composé utilisé, l'effet est plus ou moins net. A partir d'une certaine concentration de l'adjuvant dans l'électrolyte, une saturation est éventuellement observée, et la capacité

se stabilise en tendant asymptotiquement vers une valeur minimum. Les mesures de capacité de double couche, permettent alors de calculer un taux théorique de recouvrement θ dont l'expression est la suivante :

$$\theta = (C_0 - C) / (C_0 - C_{\text{sat}})$$

Avec C_0 = Capacité sans additif organique.

C_{sat} = Capacité à la saturation en additif organique.

C = Capacité pour laquelle θ est calculé.

L'application de cette méthode à notre étude, en régime d'électrodéposition du zinc, fait apparaître la difficulté de déterminer une capacité de saturation en gélatine. En effet, dans de nombreux cas, la capacité de double couche diminue tout d'abord avec l'augmentation de la concentration en gélatine, mais elle augmente à nouveau ultérieurement. Il est possible que ce phénomène soit lié au comportement hydrodynamique de l'électrode, une sursaturation en molécules organiques éventuellement agglomérées ayant pour conséquence une expulsion due à la vitesse de rotation de l'électrode. C'est la raison pour laquelle nous effectuons les calculs en retenant pour valeur de C_{sat} la valeur minimum de la capacité obtenue pour chacune des conditions de concentration en antimoine. Les résultats correspondants sont rassemblés dans le tableau numéro 24.

En l'absence d'antimoine, un taux de recouvrement important est observé dès que la gélatine est introduite en quantité très faible (1mg/l). Ce phénomène tend à s'atténuer dès que l'antimoine est également présent dans le milieu. Il semble par ailleurs que le taux de recouvrement augmente de moins en moins rapidement avec la teneur en gélatine, à mesure que la concentration en antimoine est plus importante. Cette observation est toutefois perturbée par les variations brutales parfois constatées d'une mesure à l'autre, et dont l'origine est peut être le comportement hydrodynamique de l'électrode déjà évoqué précédemment.

| | | Concentration en Antimoine (µg/l) | | | | | | | |
|---|-----|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | 0 | 1.25 | 2.5 | 3.75 | 5 | 7.5 | 10 | |
| C o n c e n t r a t i o n e n g é l a t i o n (mg/l) | 0 | Cd µF | 42.8 | 35.5 | 31.8 | 34. | 48.8 | 39.7 | 40.3 |
| | | θ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | 1 | Cd | 16.7 | 18.95 | 25.8 | 34.0 | 40.3 | 36.4 | 34.0 |
| | | θ | 0.95 | 0.80 | 0.36 | 0.0 | 0.38 | 0.11 | 0.35 |
| | 2 | Cd | 38.0 | 15.3 | 22.3 | 25.8 | 45.3 | 47.6 | 30.6 |
| | | θ | 0.17 | 0.98 | 0.57 | 0.61 | 0.16 | <0 | 0.549 |
| | 3 | Cd | 19.6 | 15.4 | 21. | <u>20.7</u> | 44.8 | <u>12.1</u> | 41.5 |
| | | θ | 0.84 | 0.97 | 0.65 | 1.00 | 0.18 | 1.00 | <0 |
| | 4 | Cd | 32.3 | 16.1 | <u>15.2</u> | 35.6 | 40.7 | 25.8 | – |
| | | θ | 0.38 | 0.94 | 1.00 | <0 | 0.36 | 0.50 | – |
| | 5 | Cd | 20.3 | 19.3 | 24.3 | 23.7 | <u>26.5</u> | 16.8 | 29.4 |
| | | θ | 0.81 | 0.78 | 0.45 | 0.77 | 1.00 | 0.83 | 0.61 |
| | 7.5 | Cd | <u>15.3</u> | <u>14.9</u> | 21.5 | 27.8 | 42.8 | 18.2 | 25.0 |
| | | θ | 1.00 | 1.00 | 0.62 | 0.46 | 0.23 | 0.78 | 0.86 |
| | 10 | Cd | 26.1 | 16.1 | 23.7 | 24.3 | 41.5 | 20.6 | 22.6 |
| | | θ | 0.61 | 0.94 | 0.48 | 0.73 | 0.33 | 0.69 | 0.99 |
| | 15 | Cd | 23.1 | 18.4 | 21.2 | 26.8 | 31.4 | 19.4 | 25.4 |
| | | θ | 0.72 | 0.83 | 0.64 | 0.54 | 0.78 | 0.73 | 0.84 |
| | 20 | Cd | 26.4 | 23.1 | 24.2 | 26.5 | 28.3 | 19.5 | 26.5 |
| | | θ | 0.59 | 0.60 | 0.46 | 0.56 | 0.92 | 0.73 | 0.77 |
| | 30 | Cd | 29.2 | 19.9 | 25.1 | 26.5 | 29.7 | 19.2 | <u>22.5</u> |
| | | θ | 0.49 | 0.75 | 0.40 | 0.56 | 0.86 | 0.74 | 1.00 |
| | 40 | Cd | 42.5 | 20.1 | 26.7 | 25.4 | 31.1 | 22.3 | – |
| | | θ | 0.01 | 0.75 | 0.01 | 0.65 | 0.79 | 0.63 | |

Tableau N° 24

Valeurs de la capacité de double couche (Cd) et du taux de recouvrement θ pour des mesures effectuées en régime d'électrocristallisation du zinc.

CHAPITRE 5 DETERMINATION DES RENDEMENTS FARADIQUES

§ 1 Présentation de la méthode

Une électrolyse est réalisée pendant un temps donné sous une intensité constante et déterminée avec précision. En fin d'essai, une pesée est effectuée et la masse de métal obtenue est divisée par la masse théorique correspondant à la quantité de courant ayant traversé la cellule. Cette dernière est en fait calculée en appliquant la loi de FARADAY.

Des essais de ce type sont décrits dans la littérature. Les impuretés minérales sont souvent étudiées [38][39][40], seules ou par couples en raison du phénomène de synergie parfois observé. D'autres contributions concernent plus particulièrement l'influence des composés organique. En présence de nickel, le rendement faradique de l'électroextraction du zinc peut être amélioré par addition de 2-butène-1,4diol également connu comme inhibiteur de corrosion[37]. Les effets de la gélatine et de l'antimoine sont également étudiés sur électrode statique [36]. Un électrolyte prélevé sur site industriel est utilisé, il contient donc un nombre important d'impuretés sous forme de traces. La gélatine seule réduit modérément le rendement de courant, l'antimoine est à l'origine de diminutions beaucoup plus rapides et importantes.

§ 2 Mise en oeuvre dans le cadre de notre étude

Nous utilisons la même cellule d'électrolyse que pour les essais précédents. L'alimentation électrique est pourvue au moyen d'un générateur imposant un courant constant. Les conditions opératoires sont les suivantes:

- * Température = 37°C
- * Vitesse de rotation 3000T/m
- * Surface de l'électrode = 0,202 cm²
- * Densité de courant $i = 0,04 \text{ A/cm}^2$
- * Intensité $I = 8,08 \cdot 10^{-3} \text{ A}$

En fin d'électrolyse, l'électrode est sortie de la cellule sous polarisation cathodique, aussi rapidement que possible, de manière à limiter au maximum le phénomène de redissolution par attaque acide. L'électrode est alors rincée à l'eau puis à l'alcool avant d'être séchée à l'étuve.

Le rendement faradique se calcule alors en effectuant le rapport de la masse de zinc déposée sur la masse de zinc correspondant à la qualité de courant ayant traversé la cellule pendant l'électrolyse.

En prenant pour valeur du Faraday $1 F = 96500 \text{ coulombs}$ nous obtenons:

$$\text{Rdt \%} = 100 * \frac{m}{(I * t / (2 * 96500)) * MZn}$$

avec:

m = masse de Zinc obtenue exprimée en grammes

M_{Zn} = masse atomique du zinc

t = temps d'électrolyse en exprimé en secondes

$$\text{Rdt } \% = 100 * \frac{m}{t * (8.08 * 10^{-3} * 0.5 * 65.37) / 96500}$$

§ 2 Reproductibilité de la méthode

En raison de nombreux facteurs d'imprécision pouvant affecter cette détermination (erreurs de pesée, arrachement éventuel de certaines parties du dépôt de zinc du à la vitesse de rotation), nous avons effectué un test de reproductibilité en réalisant trente fois la manipulation sur un électrolyte sans additif.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau n° 25. Ils sont représentés sous forme d'histogrammes sur la figure N° 43.

| Numéro d'essai | Rendement % | Numéro d'essai | Rendement % | Numéro d'essai | Rendement % |
|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|
| 1 | 84.26 | 13 | 84.26 | 25 | 82.62 |
| 2 | 87.43 | 14 | 82.04 | 26 | 88.60 |
| 3 | 79.46 | 15 | 87.31 | 27 | 85.32 |
| 4 | 81.80 | 16 | 86.02 | 28 | 86.26 |
| 5 | 79.34 | 17 | 83.33 | 29 | 87.78 |
| 6 | 82.86 | 18 | 79.46 | 30 | 84.85 |
| 7 | 82.04 | 19 | 82.86 | 31 | 83.56 |
| 8 | 82.39 | 20 | 85.32 | 32 | 85.08 |
| 9 | 93.64 | 21 | 83.56 | 33 | 83.09 |
| 10 | 83.44 | 22 | 75.60 | 34 | 84.50 |
| 11 | 80.63 | 23 | 84.26 | 35 | 84.03 |
| 12 | 80.63 | 24 | 84.73 | 36 | 85.32 |

Tableau N° 25

Détermination des rendements de courant : reproductibilité de la méthode de mesure.

Les rendements varient entre 75.6% et 93.64% . La moyenne est égale à $\text{Rdt} = 83.76\%$ et l'écart type est égal à $\sigma = 3.74\%$

L'histogramme nous permet de conclure que l'ensemble des résultats obtenus est distribué suivant une loi normale: il n'y a donc pas de problème de mesure particulier. Toutefois, l'écart type est de

l'ordre de 4% de rendement, ce qui est assez important par rapport aux variations des résultats industriels moyens généralement obtenus. Il est en effet très rare de constater un rendement hors de la fourchette allant de 88% à 94%, ce qui représente une étendue de seulement 6%. Il faudra tenir compte de ceci pour l'interprétation ultérieure des résultats.

§ 3 Influence de l'antimoine et de la gélatine sur le rendement de courant.

Trois séries d'essais systématiques avec des teneurs en antimoine croissantes sont effectuées. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau N° 25. Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure N° 44.

| | Sb ug/l | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|------------------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Gélatine mg/l | | | | | | | | | |
| 0 | | 92.6 | 91.5 | 90.4 | 90.9 | 82.1 | 75.6 | 54.8 | 42.4 |
| 10 | | 83.7 | 88.6 | 84.1 | 82.8 | 71.1 | 66.2 | 50.2 | 25.2 |
| 40 | | 81.2 | 89.5 | 84.2 | 76.4 | 66.2 | 65.2 | 46.1 | 10.0 |

Tableau n° 25
Rendements de courant pour différentes concentrations en gélatine et en antimoine.

Pour un électrolyte ne contenant pas de gélatine, une augmentation de la teneur en antimoine conduit à une diminution du rendement de courant. Avec une concentration de 10 mg/l de gélatine, le rendement de courant augmente tout d'abord pour les faibles concentrations en antimoine. Une valeur maximum, voisine du résultat obtenu sans additif organique est observée pour une concentration en antimoine de l'ordre de 5 µg/l. Une diminution du rendement est ensuite observée et le résultat est toujours inférieur à ce qui est obtenu pour un électrolyte sans gélatine. Les mêmes phénomènes sont observés avec une concentration en gélatine de 40 mg/l, un maximum de rendement de courant est également observé pour environ 5 µg/l d'antimoine, la diminution ultérieure étant toutefois plus marquée que dans les cas précédents. Le dernier point, obtenu pour 100 µg/l d'antimoine, correspond à un rendement de courant de 10% et nous avons par ailleurs constaté que le recouvrement de la cathode est alors très incomplet.

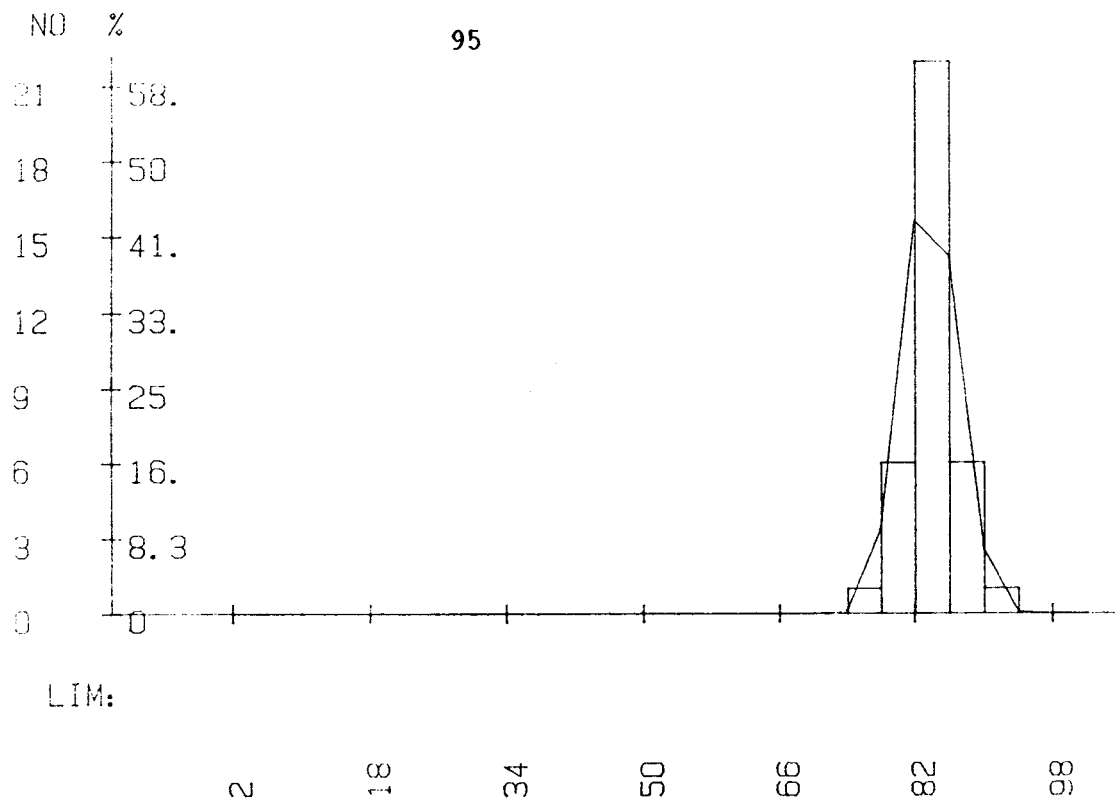


Figure N° 43
Reproductibilité de la détermination du rendement de courant.
Représentations des résultats sous forme d'histogramme.

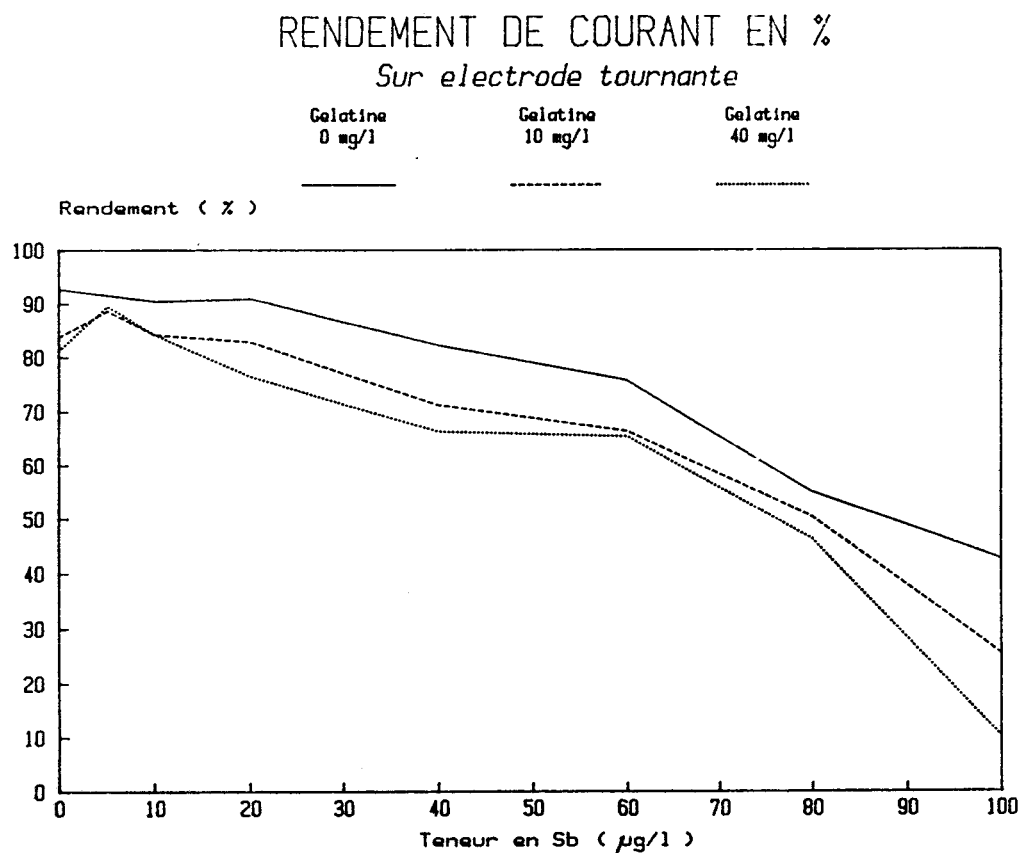


Figure N° 44.
Influence de la concentration en antimoine sur le rendement
de courant, pour des concentrations en gélatine différentes.

CHAPITRE 6 CONVERGENCE DES RESULTATS ET ESSAIS COMPLEMENTAIRES

§ 1 Confrontation des différents résultats.

Dans le présent paragraphe, nous proposons un examen simultané de tous les résultats déjà obtenus dans le but de vérifier la cohérence des interprétations effectuées jusqu'à présent. Par ailleurs, cette démarche peut nous aider à mieux comprendre les différents phénomènes mis en oeuvre.

* Influence de la gélatine seule :

Les essais de voltamétrie cyclique (en régime dynamique) permettent de mettre en évidence une augmentation de la surtension de germination de 80 mV à 140 mV. Les courbes polarographiques établies montrent que la gélatine conduit à une augmentation des surtensions de dégagement de l'hydrogène et d'électrodéposition du zinc. La variation étant plus importante pour la seconde réaction électrochimique citée, il faut attendre une incidence négative sur le rendement de courant. L'impédancemétrie nous apprend que la résistance de transfert de charges liée à l'électrodéposition augmente avec des concentrations en gélatine croissantes alors que cette même résistance mesurée avant électrolyse (hydrogène seul) diminue. Enfin, les déterminations de rendements de courant confirment nettement la diminution de ce paramètre tel que le laissent prévoir les techniques précédentes.

* Influence de l'antimoine seul :

Les essais de voltamétrie cyclique mettent en évidence une diminution de la surtension de germination de 80 mV à 60 mV . Les courbes polarographiques font apparaître une diminution de la surtension de déposition du métal. L'impédancemétrie révèle une diminution de la résistance de transfert de charges en régime d'électrocristallisation. Nous constatons donc à nouveau une concordance des résultats qui varient en sens opposé par rapport à ce que nous observons dans le cas de la gélatine. L'incidence de l'antimoine seul sur le rendement de courant est très faible de 0 à 20 µg/l puis elle devient défavorable, des résultats très médiocres pouvant être observés aux fortes teneurs.

* Influence de l'antimoine et de la gélatine :

Cette situation correspond mieux à la réalité. En effet, comme nous l'avons déjà précisé dans de précédents chapitres, les deux composés sont toujours présents en quantité variable dans un électrolyte industriel. La voltamétrie cyclique montre que les tendances précédemment évoquées restent en grande partie vérifiées une particularité survenant toutefois pour l'antimoine: il provoque dans un premier temps une diminution de l'écart de potentiel , ce dernier augmentant à nouveau, mais plus faiblement, pour des concentrations supérieures à 5 µg/l. Par ailleurs, pour un électrolyte contenant de la gélatine, il existe une concentration en antimoine pour laquelle l'écart de potentiel redevient comparable à celui d'une solution sans additif. Il semble que l'on puisse parler ici d'effet compensateur. Les résistances de transfert de charges déduites des diagrammes obtenus par impédancemétrie présentent des

tendances similaires avec toutefois une précision ne permettant plus des conclusions certaines. L'effet compensateur est par contre clairement mis en évidence par les rendements de courant d'électrodéposition et ceci plus particulièrement aux faibles teneurs en antimoine (5 $\mu\text{g/l}$) .

Le fait de travailler à un potentiel imposé pour l'établissement des diagrammes d'impédance peut expliquer le manque de précision parfois constaté. Par ailleurs, nous n'observons que rarement la ou les boucles inductives qui apparaissent aux basses fréquences. Ceci peut s'expliquer, au moins en partie, par une instabilité du courant qui perturbe alors les mesures et les résultats. Malheureusement, le matériel TACUSSEL utilisé ne permet pas la réalisation d'essais galvanostatiques. Nous avons donc sollicité un autre laboratoire plus particulièrement équipé pour les études concernant l'électrodéposition afin d'effectuer quelques manipulations complémentaires et de confirmation.

Nous constatons enfin que pour les points correspondant à un optimum du processus d'électrocristallisation, nous observons des coefficients de recouvrement (définis et calculés précédemment à partir des capacités de double couche) voisins de 0,2. les valeurs les plus caractéristiques sont rassemblées dans le tableau N° 26.

| Antimoine ($\mu\text{g/l}$) | Gélatine (mg/l) | Rt en Ωcm^2 | θ |
|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------|
| 5 | 3 | 0,299 | 0,18 |
| 5 | 7,5 | 0,334 | 0,23 |

Tableau N° 26
Coefficients de recouvrement correspondants aux conditions d'électrocristallisation les plus favorables.

§ 2 Essais complémentaires à intensité contrôlée

Ces essais sont effectués dans les Laboratoires du C.N.R.S. . Les mesures peuvent alors être réalisées avec un équipement SOLARTRON de SCHLUMBERGER plus particulièrement destiné à l'étude de l'électrodéposition à intensité constante. La conception diffère sensiblement du matériel TACUSSEL en ceci que le générateur de courant et l'analyseur de réponse en fréquence sont deux appareils distincts. L'analyseur est en fait utilisé dans d'autres domaines techniques et plus particulièrement en électronique. L'ensemble des équipements est également piloté par un micro-ordinateur qui permet l'obtention automatique des résultats de mesures et des tracés de courbes.

Nous utilisons la même cellule électrochimique que pour tous les essais précédents, avec un bain thermostaté permettant également de travailler à 37°C . Un polissage de l'électrode est effectué entre chaque manipulation et une pré-électrolyse de 10 minutes est réalisée avant chaque cycle de mesure.

Les conditions opératoires se rapportant à chaque essai et les principaux résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau N° 27.

| Numéro de l'essai | Gélatine mg/l | Sb ug/l | RT Ohm/cm ² | E initial mv | E final mV |
|-------------------|---------------|---------|------------------------|--------------|------------|
| 1 | 0 | 0 | 0.91 | | |
| 2 | 0 | 0 | 1.26 | | |
| 3 | 0 | 0 | 0.76 | | |
| 4 | 5 | 0 | 1.04 | | |
| 5 | 10 | 0 | 1.09 | | |
| 6 | 20 | 0 | 1.21 | | |
| 7 | 40 | 0 | 1.28 | 1568 | |
| 8 | 0 | 0 | 0.90 | 1527 | |
| 9 | 10 | 5 | 1.12 | 1555 | 1544 |
| 10 | 10 | 10 | 1.01 | 1538 | |
| 11 | 10 | 20 | 0.99 | 1535 | |
| 12 | 10 | 40 | 0.93 | 1535 | |
| 13 | 10 | 60 | 0.9 | 1528 | |
| 14 | 10 | 100 | 0.89 | 1528 | |
| 15 | 40 | 100 | ind. | 1490 | |
| 16 | 40 | 5 | 1.3 | 1570 | |
| 17 | 40 | 10 | 1.27 | 1558 | 1559 |
| 18 | 40 | 20 | 1.25 | 1555 | 1556 |
| 19 | 40 | 40 | 1.2 | 1558 | 1563 |
| 20 | 40 | 60 | 1.2 | 1551 | 1550 |

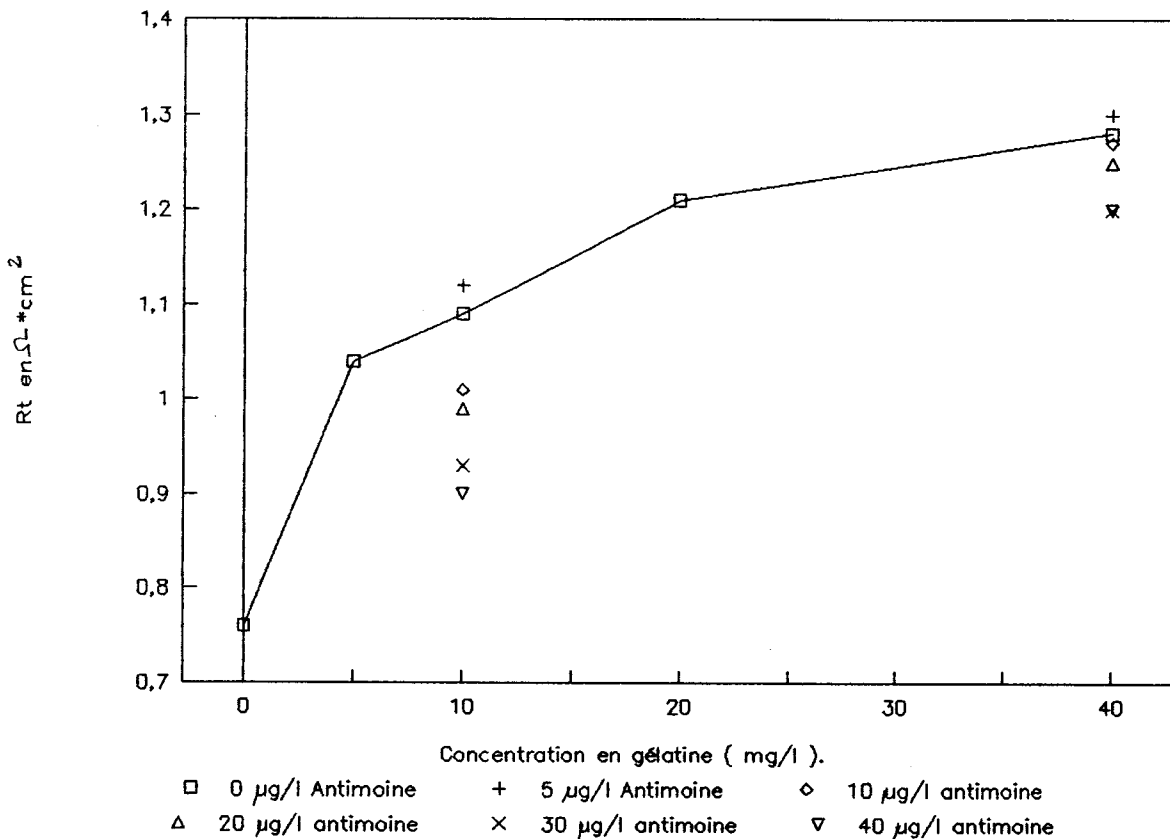
Tableau N° 27
Résultats des essais complémentaires d'impédancemétrie
réalisés à intensité contrôlée.

Il apparait que la boucle inductive signalée précédemment est observée d'une manière beaucoup plus régulière dès que la gélatine est présente à raison de 10 mg/l dans l'électrolyte. Son amplitude augmente avec la concentration en additif organique.

La courbe représentant les variations de la résistance de transfert de charges en fonction de la teneur en gélatine pour un électrolyte sans antimoine est représentée sur la figure N° 45. Nous constatons bien une augmentation du paramètre mesuré avec la concentration en gélatine, le phénomène étant plus régulier que précédemment. Nous avons reporté sur la même courbe les points correspondants à des concentrations en antimoine déterminées; nous

constatons que d'une manière générale, exception faite des points correspondant à une concentration de 5 $\mu\text{g/l}$, la résistance de transfert de charges se trouve diminuée par rapport à une mesure effectuée en l'absence d'antimoine. Les variations sont par ailleurs plus marquées pour les faibles concentrations en gélatine (10 mg/l) ce qui confirme bien à nouveau l'effet compensateur des deux produits. Nous représentons également, sur une même courbe, l'évolution de la résistance de transfert de charges et celle de l'écart de potentiel à la germination déterminé par la voltamétrie cyclique. Il apparaît nettement que pour la concentration de 5 $\mu\text{g/l}$ d'antimoine un maximum de R_t et un minimum de δE sont simultanément observés. Ceci contribue à valider les résultats déjà présentés. Une étude systématique dans ces conditions expérimentales apparaît souhaitable mais le matériel TACUSSEL ne le permet pas pour l'instant. Un nouvel appareillage permettant également de travailler à intensité contrôlée sera très prochainement disponible dans le laboratoire de Physico-chimie des Solides.

Figure N° 45. R_t à intensité contrôlée.

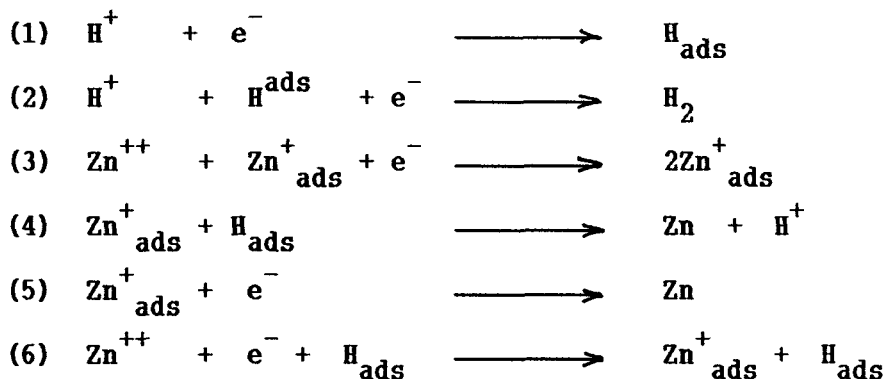


§ 3 Modélisation phénoménologique réactionnelle.

Sur électrode tournante et à l'abri du phénomène de transport de matière (ou diffusion), nous pouvons rechercher un modèle faisant intervenir uniquement des réactions hétérogènes survenant à l'interface métal-électrolyte. Plusieurs modèles sont connus et ils font intervenir des réactions autocatalitiques pouvant par ailleurs conduire à des états

stationnaires multiples pour ce qui concerne les courbes intensité potentiel [28],[29],[30],[31],[32],[33],[34] (courbes en forme de S). Les milieux réactionnels concernés sont toutefois différents et d'une manière générale, ils ne présentent pas la très forte acidité de l'électrolyte utilisé pour l'élaboration électrolytique du métal.

Un premier modèle [34] met en jeu deux adsorbats (ou adatoms) intermédiaires de réaction selon le schéma réactionnel suivant:



Un second modèle [31] fait intervenir la notion de site de croissance actif noté ZN^+ en plus des deux adsorbats précédents et un troisième prend en compte l'adsorption éventuelle d'un anion (A^-) de l'électrolyte. Nous proposons (dans un premier temps) d'adapter le premier modèle à nos conditions expérimentales et plus particulièrement à la très forte acidité du milieu donc à des concentrations en ions H^+ très importantes. Les différentes réactions peuvent être explicitées de la manière suivante :

- (1) adsorption d'hydrogène
- (2) formation d'hydrogène gazeux
- (3) formation de l'adion Zn_{ads}^+ par le processus autocatalytique
- (4) formation de zinc métallique sous l'action de H_{ads}
- (5) formation de Zn métallique par réduction de l'adion Zn_{ads}^+
- (6) formation de Zn_{ads}^+ catalysée par H_{ads}

Afin de mettre le système en équation il faut utiliser des lois de la cinétique chimique et de la cinétique électrochimique permettant de formuler les hypothèses suivantes:

* L'adsorption des substances désignées par H_{ads} et Zn s'effectue selon l'isotherme de Langmir et les concentrations superficielles sont respectivement égales à $\beta_1\theta_1$ et $\beta_2\theta_2$. Dans ces deux expressions, θ_1 et θ_2 désignent les taux de recouvrement de la surface, β_1 et β_2 sont les concentrations superficielles maximales observées dans un cas de recouvrement total de l'électrode par l'une ou l'autre espèce.

* Les variations des constantes des réactions électrochimiques en fonction de la surtension électrochimique peuvent être calculées en

utilisant l'approximation de TAFEL décrite précédemment soit avec les mêmes notations:

$$K_i = k_i \exp(b_i \eta)$$

$$\text{et } K'_i = k'_i \exp(-b'_i \eta)$$

$$\text{avec } b_i = \alpha_i F/RT \quad \text{et } b'_i = (1 - \alpha_i) F/RT$$

Pour une simplification des calculs qui suivent, il est commode d'utiliser les constantes de vitesse normalisées qui suivent:

$$A_1 = K_1 [H^+]$$

$$A_2 = K_2 \beta_1 [H^+]$$

$$A_3 = K_3 \beta_2 [Zn^{++}] \quad A'_3 = K'_3 b_2^2$$

$$A_4 = K_4 \beta_1 \beta_2$$

$$A_5 = K_5 \beta_2$$

$$A_6 = K_6 \beta_1 [Zn^{++}]$$

La cinétique des réactions interfaciales est régie par les bilans de matière et d'électrons:

$$\beta_1 (d\theta_1/dt) = A_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) - A_2 \theta_1 - A_4 \theta_1 \theta_2 \quad (a)$$

$$\beta_2 (d\theta_2/dt) = A_6 \theta_1 - A_4 \theta_1 \theta_2 + A_3 \theta_2 - A'_3 \theta_2 - A_7 \theta_2 \quad (b)$$

$$I/F = A_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) + (A_2 + A_6) \theta_1 + (A_3 + A_7) \theta_2 - A'_3 \theta_2 \quad (c)$$

I désignant la densité de courant.

Dans les conditions d'électrolyse stationnaires (pas d'accumulation d'espèce), nous avons:

$$d\theta_1/dt = d\theta_2/dt = 0 \quad (d)$$

Nous disposons dès lors de tous les paramètres pour décrire les caractéristiques électriques et électrochimiques de l'électrode.

* Calcul de θ_1 et θ_2 à partir des équations (a) et (b)

$$\theta_1 = A_1 (1 - \theta_2) / (A_1 + A_2 + A_4 \theta_2) \quad (e)$$

θ_2 étant solution d'une équation de troisième degré

$$\theta_2^3 + B\theta_2^2 + C\theta_2 + D = 0 \quad (f)$$

$$\text{avec } B = \frac{A_1 + A_2}{A_4} - \frac{A_1 + A_3 - A_7}{A_3}$$

$$C = \frac{A_1}{A_3} \frac{A_6}{A_4} + 1 - \frac{(A_1 + A_2)(A_3 - A_7)}{A_3^2 A_4}$$

$$D = - \frac{A_1 A_6}{A_3^2 A_4}$$

* Densité de courant stationnaire J

$$I/F = 2 \times [\theta_2^* (A_7 + A_4 \theta_1) + A_2 \theta_1] \quad (g)$$

* Rendement de courant de l'électrodéposition

$$\text{Rdt} = [\theta_2^* (A_7 + A_4 \theta_1)] / [\theta_2 (A_7 + A_4 \theta_1) + A_2 \theta_1]$$

D'une manière analogue, l'impédance de l'électrode peut être calculée en utilisant les équations 1, 2 et 3, en se limitant au premier ordre des variations $d\theta_1$, $d\theta_2$ et dI .

Dans ce modèle, les réactions inverses des réactions 1, 2, 4, 5, et 6 ont été négligées. En milieu fortement acide, il semblerait logique d'introduire également l'inverse de la réaction 4, qui met en oeuvre des protons H^+ présents dans le milieu en grande quantité. Ceci a pour conséquence un alourdissement impordant des calculs qui vient aggraver la difficulté d'obtenir des estimations correctes pour les différentes constantes cinétiques rencontrées dans le système. Cette modélisation phénoménologique apparait, dans le cadre des travaux réalisés, comme pouvant faire l'objet de développements ultérieurs complexes.

CONCLUSIONS

L'électrolyse du zinc à partir de solutions de sulfate et d'acide sulfurique est un phénomène très complexe pour deux raisons principales:

- * l'électrocristallisation est un processus microscopique, alors que tous les moyens d'investigations électrochimiques dont nous pouvons disposer réalisent des caractérisations macroscopiques de l'interface métal-électrolyte (cette difficulté est commune à toutes les électrocristallisations)

- * la simultanéité de la vague de réduction de l'hydrogène et la sensibilité du processus à de nombreux paramètres limitent toute simplification éventuelle des mécanismes réactionnels.

D'une manière pragmatique, l'industrie du zinc réalise l'opération en utilisant un électrolyte dont la composition et la température sont fixées avec précision et en procédant à l'addition d'un composé organique connu sous le nom de gélatine. La présente étude a pour but l'explication de certains des phénomènes en vue d'une optimisation du procédé.

Les différentes méthodologies électrochimiques que nous utilisons sont : la voltamétrie cyclique, la polarographie, l'impédancemétrie et les rendements de courant.

La voltamétrie cyclique permet d'obtenir des résultats en accord avec les enseignements de la bibliographie. En raison de la limitation de l'influence de la diffusion, l'utilisation d'une électrode tournante améliore considérablement le tracé des courbes et la précision des mesures de surtension de germination. L'écart de potentiel ΔE augmente lorsque la concentration en gélatine croît. Le phénomène est d'ailleurs plus marqué lorsque la concentration en antimoine est nulle, la courbe présentant dans ce cas un maximum important pour une teneur égale à 5mg/l. Dans les autres cas, l'augmentation du ΔE est importante jusqu'à cette valeur, puis elle devient faible et parfois nulle. Pour des concentrations en antimoine croissantes, la valeur du ΔE diminue. L'une des principales mises en évidence de ces travaux concerne donc le rôle promoteur de l'antimoine, aux faibles teneurs, vis à vis de la nucléation. La gélatine présente un effet inverse.

Les courbes intensité-potentiel (ou courbes polarographiques) apportent des résultats complémentaires. Pour les résultats obtenus sur un électrolyte ne contenant pas de sulfate de zinc, nous constatons que des variations importantes surviennent dès les faibles concentrations en gélatine (de 0 à 10 mg/l) et en antimoine (de 0 à 10 μ g/l). Le potentiel de dégagement de l'hydrogène se trouve tout d'abord décalé vers les potentiels anodiques lorsque la concentration en gélatine augmente de 0 à 2,5 mg/l. Ceci correspond à une diminution de la surtension cathodique de 50 mV. Pour les concentrations en gélatine plus importantes, la surtension augmente à nouveau et elle se stabilise vers 10 mg/l d'additif organique. L'antimoine présente peu d'effet sur le système considéré. La surtension de dégagement de l'hydrogène ne diminue que très légèrement et la différence maximale observée est de 10 mV.

Les résultats obtenus avec des électrolytes contenant du sulfate de zinc permettent d'observer que le potentiel est nettement plus cathodique que dans le cas précédent. L'écart peut atteindre 150 mV. Par ailleurs, l'allure générale des courbes est différente : le courant reste presque nul jusqu'à une valeur de potentiel comprise entre -1500 et -1560 mV/ESS pour augmenter très rapidement dès que l'électrodéposition du zinc commence. La surtension cathodique augmente régulièrement avec les accroissements de la concentration en gélatine. Ceci correspond à une double augmentation des surtensions de réduction du zinc et de l'hydrogène, dont les effets vis-à-vis du rendement d'électrodéposition du métal sont respectivement défavorables et favorables. La courbe concernant l'hydrogène seul étant fortement déplacée par la présence de zinc, même sans addition de gélatine, nous pouvons craindre une incidence négative sur le rendement de courant, l'effet du à l'augmentation de la surtension de réduction des ions Zn^{++} étant le phénomène dominant. Il s'agit toutefois ici d'une approche qualitative demandant une confirmation précise. L'antimoine est à l'origine d'une diminution de la surtension; cet effet peut promouvoir l'électrodéposition du zinc à condition qu'il ne soit pas du à une forte diminution de la surtension de réduction des ions H^+ s'accompagnant alors d'un dégagement d'hydrogène important.

Les diagrammes d'impédance effectués à potentiel contrôlé permettent d'accéder à la résistance de transfert de charges. Avec une augmentation de la concentration en gélatine, nous constatons un accroissement de cette résistance pour les mesures effectuées à un potentiel cathodique situé avant la réduction du zinc. En régime d'électrocristallisation, une augmentation de la résistance de transfert de charges est observée. La présence de gélatine favorise donc le transfert électronique de la réduction des ions H^+ au détriment de l'électrodéposition du zinc. Le phénomène est inversé avec une augmentation de la concentration en antimoine. Nous observons donc à nouveau deux effets inverses.

Nous pouvons également calculer les capacités de double couche électrochimique et quantifier ainsi l'adsorption de molécules organiques à l'interface métal-électrolyte. Un taux théorique de recouvrement est alors calculé. En l'absence d'antimoine, ce taux devient important dès que la gélatine est introduite en faible quantité (1 mg/l). Ce phénomène tend à s'atténuer dès que l'antimoine est également présent dans le milieu. A mesure que sa concentration augmente, le taux de recouvrement semble varier moins rapidement avec la teneur en gélatine. Ces mesures sont toutefois perturbées par des variations brutales dont l'origine est peut-être le comportement hydrodynamique de l'électrode.

Les déterminations de rendement de courant sur électrode tournante permettent de constater que l'antimoine seul provoque une diminution de ce paramètre. Avec une concentration en gélatine égale à 10 mg/l, le rendement augmente tout d'abord pour les faibles concentrations en antimoine. Une valeur maximum, voisine du résultat obtenu sans aucun additif, est observée pour une concentration en antimoine de l'ordre de 5 μ g/l. Une diminution du rendement est ensuite observée, elle est plus importante que dans le cas des électrolytes ne contenant pas d'additif organique. Le même phénomène survient avec une concentration en gélatine égale à 40 mg/l, le maximum est également observé pour environ 5 μ g/l d'antimoine et la diminution de rendement qui suit est plus rapide que précédemment. L'augmentation de la concentration en gélatine seule

conduit à une diminution sensible du rendement de courant. Il apparaît donc que les effets inverses de la gélatine et de l'antimoine, mis en évidence précédemment, sont d'avantage à interpréter comme des effets compensateurs des deux éléments l'un par rapport à l'autre. Bien entendu, ces considérations ne sont validées que dans les zones de faibles concentrations ayant été explorées dans le cadre de cette étude. Aux fortes concentrations, l'antimoine constitue une impureté majeure ayant pour conséquence une réduction catastrophique du rendement de courant. Le résultat est important car il faut garder présent à l'esprit le fait que les solutions industrielles contiennent toujours une quantité très faible d'antimoine qui n'est donc pas à négliger. Avec la gélatine ajoutée en permanence, une compensation mutuelle s'établit et l'électrodéposition du zinc se trouve ainsi régularisée et améliorée.

Les électrolytes synthétiques que nous avons réalisés dans le cadre de ces travaux ont une composition beaucoup plus simple que les solutions industrielles. Il est évident que l'influence de nombreux composés est également à considérer, afin de tendre vers une connaissance plus exhaustive de l'électrodéposition du zinc. D'autres impuretés sont simultanément présentes dans le milieu, elles justifieraient le plus souvent d'études moins systématiques, mais gérées par plans d'expérience, en raison du nombre élevé de combinaisons envisageables.

Les résultats obtenus à l'occasion de l'établissement des diagrammes d'impédance effectués à potentiel contrôlé sont concordants. Il apparaît toutefois clairement que des manipulations à intensité contrôlée sont préférables et permettent l'obtention de résultats plus fins et précis. Pour les essais systématiques, nous n'avons pas procédé de cette manière jusqu'à présent car l'accès aux équipements correspondants nous était limité. Le Laboratoire de Physico-chimie des Solides dispose maintenant d'un équipement nouveau permettant de poursuivre le travail dans cette direction. Des résultats plus fins permettront peut être également de pousser plus avant la modélisation phénoménologique du procédé, et d'en accélérer ainsi la compréhension.

Industriellement, la gélatine est ajoutée à l'électrolyte selon des critères où domine encore un empirisme très important. Il est certain que la complexité des phénomènes mis en oeuvre entrave considérablement la possibilité d'une connaissance exhaustive des mécanismes. La maîtrise du procédé issue de l'expérience acquise restera pour longtemps un facteur prédominant. Toutefois, nous mettons en évidence que plusieurs techniques électrochimiques, et plus particulièrement l'impédancemétrie, sont sensibles aux éléments étudiés dans le cadre de cette étude. Les différents résultats obtenus sont par ailleurs concordants.

Dans les conditions retenues, un optimum concernant le rendement de courant de l'électrodéposition du zinc apparaît pour une teneur en antimoine de 5 $\mu\text{g/l}$ et pour des concentrations en gélatine de 3 et 7,5 mg/l . Il correspond à un taux de recouvrement de l'électrode, déterminé à partir des capacités de double couche, voisin de 0,2.

Les progrès de la technologie permettront dans les prochaines années une amélioration continue des équipements électroniques. L'automatisation de certaines des caractérisations, en vue de leur utilisation en temps réel, est déjà envisageable actuellement, et les possibilités dans ce domaine vont s'étendre. L'émergence de techniques informatiques nouvelles, telles que les systèmes experts, permet dès

maintenant l'exploitation de banques de données ("data driven systems"), en vue de l'établissement de diagnostic ou d'aide à la conduite des procédés. Pour toutes ces raisons, les travaux de nous avons décrits dans le présent mémoire constituent une base pour progresser de manière significative dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - DREULLE N., Les bases théoriques de l'hydrométallurgie du zinc, Revue de l'Industrie Minérale - Les Techniques, (Mai 1981), 403.
- (2) - DARCY M., Métallurgie du zinc, Les Techniques de l'Ingénieur, Métallurgie, (Octobre 1988), M 2270 - 1.
- (3) - VAN CEULEN A., EUSEBE C., Hydrométallurgie du Zinc et du Plomb, Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, N° 7-8, (Juillet-Août 1982), 367
- (4) - RIES G., Evolution of the electrolytic zinc production techniques at Vielle Montagne from roasting through leaching and purification to end with electrolysis, Lead Zinc and Cadmium: Retrospect and prospect, Seminar (New Delhi, 18-20 November 1981), D.1
- (5) - ARREGI V., GORDON A.R., STEINVEIT G., "The jarosite process-past, present and future", Lead Zinc Tin' 80, Symposium (February 24-28, 1980), 97.
- (6) - DURTIZAC J.E., The physical chemistry of iron precipitation in the zinc industry, Lead Zinc Tin' 80, Symposium (February 24-28, 1980), 532.
- (7) - BRATT G.C., A view of zinc electrowinning theory, The Australian I.M.M. Conference - Tasmania, (May 1977).
- (8) - DE BELLEFROID Y., Ten years development of zinc metallurgy at the Balen Plant Vielle Montagne - Belgium, Proceedings of international symposium on extractive metallurgy of zinc- Zinc' 85 - Tokyo - Japan, (October 14-16, 1985), 383.
- (9) - BESSON J., Précis de thermodynamique et cinétique électrochimique, Ellipses, Editeur des préparations Grandes Ecoles, Paris, (1984).
- (10) - WINAND R., Electrocrystallization, Application of polarization measurements in the control of metal deposition, Process Metallurgy 3, Elsevier Science Publishers, (1984), 47.
- (11) - FISHER H., Electrocrystallization of metals under ideal and real conditions, Angew. Chem. internat. Edit., Vol. 8, N° 2 (1969), 108.
- (12) - BOCKRIS J. O'M., RAZUMNEY G. A., Fundamental aspects of electrocrystallization, Plenum Press - New York, (1967), 109.
- (13) - BARD A.J., FAULKNER L.R., "Electrochimie, principes, méthodes et applications", Masson, (1983), 239.
- (14) - BIEGLER T., Interpretation of polarization measurements

in Zinc electrolytes, Application of polarisation measurements in the control of metal deposition, Process Metallurgy 3, Elsevier Science Publishers, (1984), 32.

- (15)- O'KEEFE T. J., SINGH R. K., Screening Design Test for Cyclic Voltammetric Evaluation of Zinc Sulfate Electrolyte, Journal of Electromical Society, Vol.132 ,N° 12, (December 1985), 2898.
- (16)- KERBY R.C., JACKSON H.E., O'KEEFE T.J., WANG Y.M., Evaluation of organic additives for use in zinc electrowinning, Metallurgical Transactions B, Vol.8 B, (Decembre 1977), 661.
- (17)- LAMPING B.A., O'KEEFE T.J., Evaluation of zinc sulfate electrolyte by cyclic voltammetry and electron microscopy, Metellurgical Transactions B, Vol.7 B, (December 1976), 551.
- (18)- SINGH R., O'KEEFE T.J., KERBY R.C., JIBIKI K., The effect of impurity - oxidation state on zinc polarization behaviour and current efficiency of zinc electrowinning solution, proceedings of international symposium on extractive metallurgy of zinc - Zinc'85 - Tokyo-Japan, (October 14 - 16, 1985), 235.
- (19)- MACKINNON D.J., FENN P.L., The effect of tin on zinc electrowinning from industrial acid sulfate electrolyte, Journal of Applied Electrochemistry, N° 14, (1984), 701.
- (20)- MACKINNON D.J., FENN P.L., The effect of germanium on zinc electrowinning from industrial acid sulfate electrolyte, Journal of Applied Electrochemistry, N° 14, (1984), 467.
- (21)- MACKINNON D.J., BRANNEN J.N., FENN P.L., The effects of AS(III) and As(V) on zinc electrowinning from industrial acid sulfate electrolyte, Journal of Applied Electrochemistry, N° 16, (1986), 899.
- (22)- MACKINNON D.J., MORISSON R.M., BRANNEN J.M., The effects of nickel and cobalt and their interaction with antimony on zinc electrowinning from industrial acid sulfate electrolyte, Journal of Applied Electrochemistry, N° 16, (1986), 53.
- (23)- VENNESLAND O., HOLTAN H., SOLHJELL S., Current-Potential Effects of Trace Impurities in Zinc Sulfate Electrolyte, Acta Chemica Scandinavica, Vol. 27 - N° 3, 846.
- (24)- BRESSAN J., WIART R., Inhibited Zinc Electrodeposition : electrode kinetics and deposit morphology, Journal of Applied electrochemistry, 9, (1979), 43.
- (25)- GABRIELLI C., Identification of Electrochemical processes by frequency response analysis, Solartron Instruments, Technical report number 004/83, (1984), 3.
- (26)- BRESSAN J., EPELBOIN I., WIART R., Application des

- mesures en basse fréquence à l'étude du mécanisme réactionnel de l'électrocristallisation du nickel et du zinc, Bulgarian Academy of Sciences - Communications of the Department of Chemistry, Volume XI Number 3-4, (1978), 581.
- (27)- AMBLARD J., MAURIN G., WIART R., Electrocrystallisation aspects fondamentaux, Les techniques de l'ingénieur, 1979, D 906.
 - (28)- BRESSAN J., WIART R., An impedance model for the diffusion-controlled inhibition of zinc electrodeposition, Journal of Electroanalytical Chemistry, 107, (1980), 233.
 - (29)- CHASSAING E., JOUSSELIN M., WIART R., The kinetics of nickel electrodeposition inhibition by adsorbed hydrogen and anions, Journal of Electroanalytical Chemistry, 157, (1983), 75.
 - (30)- KSOURY M., WIART R., Origine de la formation de certains dépôts électrolytiques spongieux ou dendritiques, Oberflache Surface, 18, (1977), 52.
 - (31)- EPELBOIN I., KSOURY M., WIART R., Influence d'une étape autocatalytique sur la croissance des dépôts électrolytiques de zinc, Journal of The Less Common Metals, 43, (1975), 235.
 - (32)- EPELBOIN I., KSOURY M., WIART R., On a model for the electrocrystallization of zinc involving an autocatalytic step, Journal of the Electrochemical Society, Vol 122 - N°9, (1975), 1206.
 - (33)- EPELBOIN I., KSOURY M., WIART R., Interprétation de la structure spatiale des dépôts électrolytiques de zinc par un couplage diffusion superficielle-réactions interfaciales, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 58, (1975), 433.
 - (34)- LEJAY E., Contribution à l'étude du mécanisme de l'électrodéposition du zinc, 1973, 1-47 Thèse doct. ès sci. phys. sci. mat., Université de Paris VI.
 - (35)- KARUNATHILAKA S.A.G.R., HAMPSON N.A., The impedance of two-terminal electrochemical cells, Surface Technology, 13, (1981), 339.
 - (36)- ROBINSON D.J., O'KEEFE T.J., On the effects of antimony and glue on zinc electrocrystallization behaviour, Journal of Applied Electrochemistry, 6, (1976), p 1.
 - (37)- MATHIEU D., PIRON D.L., Amélioration du rendement faradique lors de l'électroextraction du zinc, Canadian Metallurgical quarterly, Vol. 22. No 3., (1983), p 327.
 - (38)- FOSNACHT D.R., O'KEEFE T.J., The effects of certain

impurities and their interactions on zinc electrowinning, Metallurgical Transaction B, Vol. 14B., (December 1983), p 645.

- (39)- KERBY R.C., INGRAHAM T.R., Effect of impurities on the current efficiency of zinc electrodeposition, U.S Bureau of mines, Mines Branch Research Report R 243, 1972.
- (40)- MAJA M., PENAZZI N., FRATESI R., ROVENTI G., Zinc electrocrystallization from impurity-containing sulfate baths, Journal of the electrochemical society, Vol.129. No. 12., (December 1982), p2696.



The aim of the study is the improvement of zinc electrodeposition from synthetic electrolytes containing zinc sulphate, sulphuric acid, and the electrochemically most important components : antimony as an impurity and glue as an additive. A maximum current efficiency appears for an antimony concentration of 5 microgram per liter and glue concentrations of 3 and 7.5 milligram per liter.

The concentration zone of 0 to 10 microgram per liter of antimony and 0 to 10 milligram per liter of glue has been methodically investigated, using different electrochemical technics. Cyclic voltammetry provides the nucleation overpotential. Polarography provides reactions potential. Electrochemical impedance measurements give access to the charge transfert resistance at the interface and the covering ratio obtained from the double layer capacity. Finally, electrolyse current efficiency measurements are close using a weighting tectinic.

Antimony reduces the nucleation overpotential, the electrode potential and the charge transfert resistance. Glue generally affects the results in the opposit way, with an increase of the three preceding parameters. The two components seem to present a compensative effect for eachother. Traces of antimony are inevitably present in the industrial electrolyte, it is important to get the effect under control. Glue must be added to the solution in appropriated quantity.

The technics used have appeared to be in agreement and they give a response to the studied parameters. This work can be used as a basis for further improvements of on line measurements with process optimization goals.

KEY WORDS :



PROCESS OPTIMIZATION

GLUE

ZINC ELECTRODEPOSITION

POLAROGRAPHY

SULPHATE

IMPEDANCE MEASUREMENT

ANTIMONY

L'étude a pour objectif d'améliorer l'électrodeposition du zinc à partir d'électrolyte synthétiques composés de sulfate de zinc, d'acide sulfurique et des deux éléments des plus influents électrochimiquement : l'impureté antimoine et l'additif gélatine. Le rendement de courant apparaît maximum pour une teneur en antimoine de l'ordre de 5 microgramme par litre et pour des concentrations en gélatine de 3 et 7,5 milligramme par litre de solution.

Le domaine des concentrations en antimoine de 0 à 10 microgramme par litre et en gélatine de 0 à 10 milligramme par litre a été, alors, méthodiquement analysé par différentes techniques électrochimiques. La voltampérométrie cyclique donne accès à la surtension de germination. La polarographie permet la détermination des tensions de réaction. L'impédancemétrie fournit la résistance de transfert de charges et le taux de recouvrement obtenu à partir de la capacité de double couche électrochimique. Enfin, nous effectuons la détermination des rendements de courant d'électrolyse par la technique pondérale.

L'antimoine diminue la surtension de germination, la tension d'électrode et la résistance de transfert de charges. La gélatine a généralement un effet inverse se traduisant par une augmentation des paramètres précédents. Il apparaît que les deux éléments ont un effet compensateur l'un par rapport à l'autre. Des traces d'antimoine subsistant fatalement dans les électrolytes industriels, il importe d'en maîtriser les effets. La gélatine doit donc être ajoutée à la solution en quantité adaptée.

Les techniques utilisées se sont avérées concordantes et sensibles aux paramètres étudiés, ainsi, ce travail peut servir de base pour les améliorations futures des mesures en ligne en vue d'une optimisation du procédé.

MOTS CLES :

OPTIMISATION DE PROCEDE

ZINC ELECTRODEPOSITION

SULFATE

ANTIMOINE

GELATINE

POLAROGRAPHIE

IMPEDANCEMETRIE