

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

Metallurgie

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Production et caractérisation de poudre de zinc
obtenue électrolytiquement en milieu
alcalin*

Proposé par :

M^r F. HELLAL

Etudié par :

OMAR MARRAÛJI

Dirigé par

M^r F. HELLAL

PROMOTION

1994

DEDICACES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

- A ma tendre mère
- A mon père
- A toute ma famille
- A Sidi Mohamed Belkaid et sa grande famille

Je dédie ce modeste travail .

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Qu'il me soit permis de remercier ici tous ceux qui ont apporté leur contribution de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste mémoire.

Je tiens à exprimer à mon encadreur Monsieur F.HELLAL ma plus vive reconnaissance pour l'aide, la confiance et les conseils qu'il m'a donnés et grâce auxquels j'ai pu mener à bien ce travail.

Je remercie également :

- Mr Abdenour, technicien du laboratoire de métallurgie de l'E.N.P,
- M^{me} MASRALI, chargée des équipements scientifiques à l'E.N.S,
- Mr O.MANSRI du laboratoire d'Analyse et de Simulation au HCR,
- Mr SOUAMI du centre de développement des matériaux au HCR,
- Mr HADJI du centre de développement des matériaux de Draria,
- M^{lle} Fatima, M^{lle} Amina, Mr Said et Mr Chorfi de l'E.N.S.
- Mrs Mahmoud et Abdelbaki, pour leur aide précieuse,

Je profite de cette occasion très formelle pour exprimer ma gratitude à tous les membres du jury qui ont bien voulu accepter de participer à l'évaluation de ce modeste travail.

Omar MAARADJI

SOMMAIRE

CHAPITRE I: INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE II: PARTIE THEORIQUE.	
II.1. Introduction.....	4
II.2. Théorie de la double couche.....	4
II.3. Phénomènes de surtension.....	6
II.3.1. Introduction.....	6
II.3.2. Surtension de transfert.....	7
II.3.3. Surtension de concentration.....	7
II.3.3.1. Modes de transport.....	8
II.3.3.2. Surtension de diffusion.....	8
II.3.3.3. Surtension de réaction.....	9
II.3.4. Surtension de phase.....	9
II.3.5. Surtension de résistance.....	9
II.4. Processus cathodiques.....	10
II.4.1. Décharge de l'ion H^+	10
II.4.2. Décharge des cations.....	11
II.5. Principes de la production de la poudre de zinc par voie électrolytique.....	13
II.5.1. Dépôt du cation Zn^{2+}	13
II.5.2. Caractéristiques de la dépôt de Zn^{2+}	14
II.5.3. Gain en tension.....	14
II.5.3.1. Tension minimale de cellule.....	14
II.5.3.2. Surtension minimale d'hydrogène.....	15
II.5.4. Rendement du courant faradique.....	16
II.6. Rôles et influences des paramètres expérimentaux sur la structure de dépôt.....	17
II.6.1. Introduction.....	17
II.6.2. Paramètres liés à la constitution du bain.....	18
II.6.2.1. Influence de la concentration du bain.....	18
II.6.2.2. Influence de la conductivité.....	19
II.6.3. Paramètres opératoires.....	20
II.6.3.1. Influence de la densité de courant.....	20
II.6.3.2. Influence de la température.....	21
II.6.3.3. Influence de l'agitation.....	21
II.7. Processus anodique : décharge de l'oxygène.....	22

CHAPITRE III: PARTIE EXPERIMENTALE.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

III.1 Dispositif expérimental.....	24
III.1.1. Présentation de la cellule.....	24
III.1.1.1. Les électrodes (anode et cathode).....	24
III.1.1.2. Le porte électrode.....	24
III.1.1.3. La cuve à électrolyse.....	24
III.1.2. Source d'énergie.....	24
III.1.3. Appareils de mesure et de contrôle.....	27
a) Ampèremètre.....	27
b) Voltmètre.....	27
c) pHmètre.....	27
d) Enregistreur.....	27
III.1.4. Chauffage et contrôle de la température du bain.....	27
III.2. Bain de l'électrolyse.....	27
III.3. Mode opératoire.....	28
III.3.1. Prétraitements des électrodes.....	28
III.3.2. Préparation de la solution.....	28
III.3.3. Montage de la cellule.....	28
III.3.4. Précautions d'emploi.....	28
III.4. Essais préliminaires.....	29
III.4.1. Mesure des potentiels de dissolution des différentes électrodes.....	29
III.4.2. Détermination du potentiel de décomposition de la solution.....	30
III.4.3. Constats expérimentaux.....	31
III.5. Présentation des séries d'essais.....	31
III.6. Choix des paramètres.....	32
III.7. Récupération des poudres.....	33
III.8. Observation au microscope électronique à balayage.....	33
III.9. Désagglomération de la poudre produite.....	33
III.10. Détermination de la taille moyenne des grains.....	34
III.11. Analyse chimique.....	34

CHAPITRE IV: RESULTATS ET INTERPRETATION.

IV.1. Présentation de la poudre obtenue.....	36
IV.2. Analyse chimique.....	37
IV.3. Présentation des résultats obtenus.....	39
IV.3.1. Aspect morphologique.....	39
IV.3.1.1. Etude de la forme des grains.....	39

(1) Effet de la densité de courant.....39

(2) Effet de la température du bain.....45

(3) Effet de la concentration du bain en ZnO....49

IV.3.1.2. Etude de la taille des grains.....52

(1) Influence de la densité de courant.....52

(2) Influence de la température du bain.....54

(3) Influence de la concentration du bain en ZnO.55

IV.3.1.3. Tableau récapitulatif.....55

IV.3.2. Aspect énergétique.....56

IV.3.2.1. Effet de la densité de courant.....56

IV.3.2.2. Effet de la température.....60

IV.3.2.3. Effet de la distance entre électrodes.....63

IV.3.2.4. Effet de la concentration du bain en ZnO...65

IV.3.2.5. Effet de la concentration du bain en NaOH..66

IV.3.2.6. Effet de la nature de la cathode.....67

IV.3.2.7. Effet de la durée de l'électrolyse.....68

IV.4. Conclusions.....69

CHAPITRE V : CONCLUSION GENERALE.....70

ANNEXES.....73

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE.....85

CHAPITRE I

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'électroextraction est la plus importante méthode par laquelle le zinc est obtenu [1]. 80% de la production mondiale est obtenu par cette méthode. La grande majorité des industries emploient le procédé de sulfate en milieu acide parce qu'il a été le plus étudié.

Pour leur survie, les industries d'extraction de zinc doivent développer de nouvelles technologies pour réduire les investissements et diminuer le coût énergétique. L'énergie représentait 35% du coût de la production de zinc en 1983 et reste le plus important facteur de coût. Des recherches ont été entamées dans le sens de la diminution du coût énergétique. La production de zinc à partir de solutions alcalines a attiré l'attention. Ce processus avait déjà été proposé pour la première fois en 1897 par E. C. Ketchum, et en 1907 par W. W. Johnson. Il a été considéré à cette période le meilleur procédé d'extraction de zinc.

Un plan pilote a obtenu un rendement faradique de 97.3% et une énergie spécifique de 2.2 kWh/kg pour une densité de courant de 1400 A/m² et une température de 95°C. Pour le processus de production de zinc en milieu acide le rendement est de 90% avec une énergie spécifique de 3.26 kWh/kg à 500 A/m² et 35°C [1].

Notre étude a ~~pour~~ but de mettre en évidence l'effet des paramètres expérimentaux suivants :

- densité de courant,
- température du bain,
- concentration du bain en zinc et en hydroxide,
- distance entre électrodes,
- nature du matériau formant la cathode,
- durée d'électrolyse,

sur les aspects :

- morphologique de la poudre obtenue (forme et taille).
- énergétique.
- rendements faradiques.

Cette étude permettra d'optimiser le choix des paramètres en vue d'une application industrielle.

Le mémoire sera présenté sous forme d'une revue des concepts théoriques de base, dans un premier temps. Il sera suivi de la

présentation de la partie expérimentale (étude systématique des paramètres, caractérisation des produits obtenus). Une analyse globale sera ensuite développée dans la dernière partie. Enfin quelques annexes viendront préciser certains aspects de l'étude.

CHAPITRE II

PARTIE THÉORIQUE

II.1. INTRODUCTION . [2.3]

Si deux plaques d'un métal sont immergées dans une solution et reliées aux bornes d'une source d'électricité, on observe, dans la solution, et selon la tension, le passage d'un courant qui s'accompagne de toute une série de réactions chimiques et électrochimiques, qu'on peut classer primaires et secondaires.

-réactions primaires : qui ont lieu à la surface de contact du métal et la solution puisqu'elles sont directement provoquées par le passage du courant. Elles sont prépondérantes.

-réactions secondaires : qui font intervenir les produits des réactions primaires.

La figure 1 représente les symboles et les termes utilisés en électrochimie. Les électrodes (cathode et anode) sont les lieux des réactions électrochimiques suivantes :

- à l'anode: $\text{Red}_1 \longrightarrow \text{Ox}_1 + n\text{e}^-$
- à la cathode: $\text{Ox}_2 + n'\text{e}^- \longrightarrow \text{Red}_2$

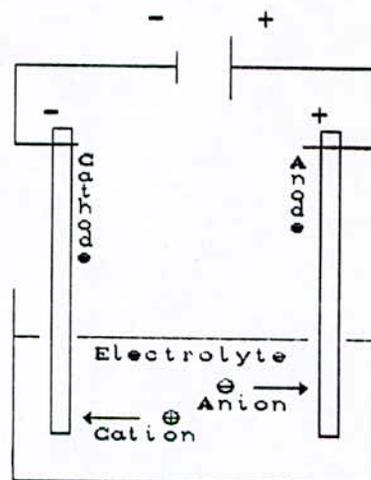


Fig.1: Cellule électrochimique.

II.2. THEORIE DE LA DOUBLE-COUCHE . [2.3]

Après les études menées par Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern et d'autres, on admet que le côté de l'électrode situé dans la solution est constitué de plusieurs couches (fig.1,2) .

La première : "couche interne" : Elle contient les molécules du solvant et parfois certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont spécifiquement adsorbées, autrement dit c'est la couche d'adsorption dans laquelle les électrons du métal participent aux réactions d'électrodes .

La deuxième : "couche diffuse " : portion de la solution électrolytique dans laquelle il existe en tout point une densité de charge causée par l'interaction des ions solvatés avec le métal chargé, (ils sont dits non spécifiquement adsorbés); et des gradients de potentiel chimique et de potentiel électrique C'est une couche polarisée.

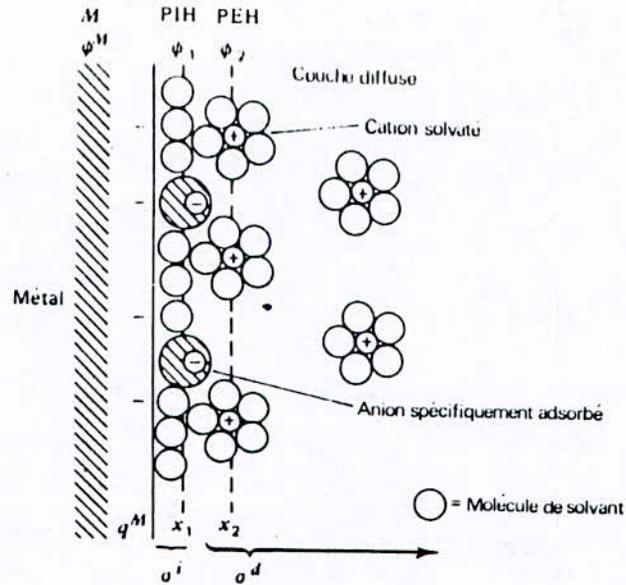


Fig. 2 : Modèle proposé pour la double couche à l'interface électrode-solution (3).

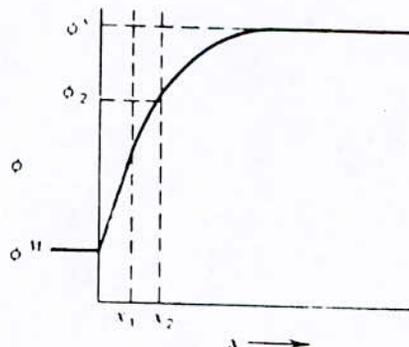
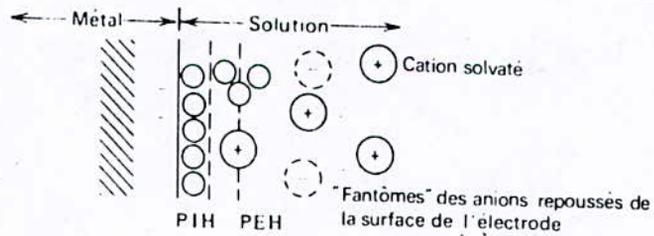


Fig. 3 : Profil du potentiel à travers la double couche (3).

II.3.PHENOMENES DE SURTENSION.

II.3.1. INTRODUCTION. [3]

Considerons une réaction électrochimique globale : $Ox + ne \rightarrow Red$ que l'on peut décomposer en une série d'étapes (fig.4) à partir desquelles l'espèce dissoute "Ox" est réduite en l'espèce dissoute "Red" .

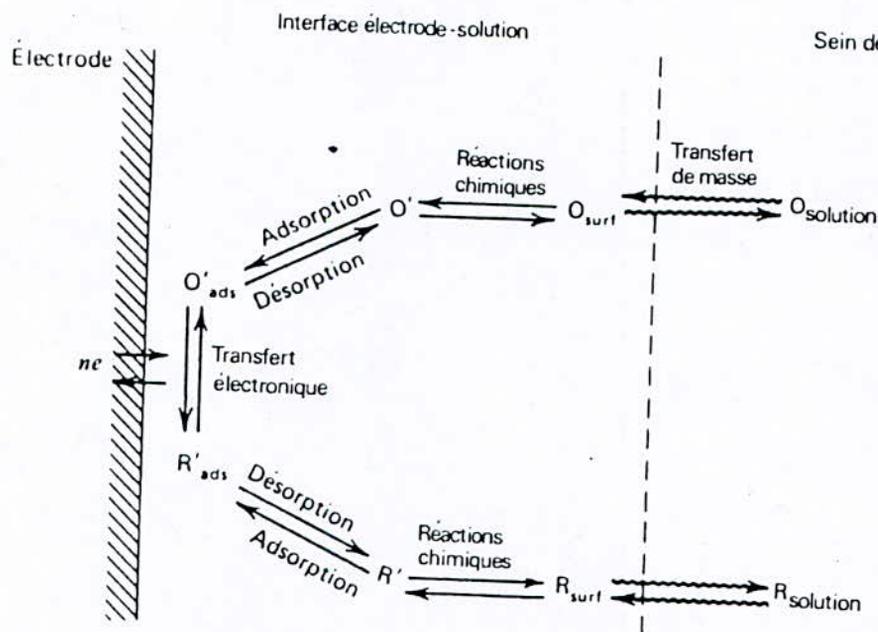


Fig. 4 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique générale (3) .

En général , le courant (ou la vitesse de la réaction électrochimique) dépend de la vitesse des processus tels que :

(1) le transfert de masse (i.e. le transfert de Ox du sein de la solution vers la surface de l'électrode) .

(2) le transfert de charge à la surface de l'électrode .

(3) les réactions chimiques qui précèdent ou suivent le transfert de charge .

(4) d'autres réactions à la surface d'électrode, telles que adsorption, désorption ou cristallisation (électrodéposition).

Ces processus demandent donc une tension supplémentaire à la tension d'équilibre, appelée "Surtension" telle que:

$$\eta = E_{\text{appliquée}} - E_{\text{équilibre}}$$

On peut considérer quatre principales sortes de surtensions que l'on trouve lors d'une réaction électrochimique.

II.3.2. SURTENSION DE TRANSFERT (OU D'ACTIVATION). [2,4]

Elle est l'énergie nécessaire pour qu'ait lieu la réaction électrochimique qui provoque un changement d'état physicochimique et énergétique (hydratation, déshydratation, adsorption, désorption, etc ...). Sans cette tension supplémentaire nous serions au potentiel d'équilibre et cette réaction n'aurait pas lieu. Il s'agit donc des processus (2) et (4) [cf II.3.1].

Cette surtension est donnée par l'équation de Tafel :

$$\eta_a = B \log i/i_0 \quad . \text{ où } B : \text{ pente de Tafel.}$$

i_0 : courant d'échange intrinsèque.

La plupart des processus anodiques ou cathodiques comprennent plus d'une étape. Des exemples seront traités au II.4, II.5 et II.6.

II.3.3. SURTENSION DE CONCENTRATION (DE TRANSPORT).[2,3,4,5.]

Elle est liée à la présence de gradients de concentration entre les électrodes de la pile en fonctionnement dans l'électrolyte.

La surtension de concentration regroupe deux types de polarisations ayant des mécanismes analogues soit:

- surtension de diffusion.
- surtension de réaction.

Elle est déduite par l'équation suivante :

$$\eta_{\text{concentration}} = \frac{R T}{n F} \ln (1 - i/i_l)$$

où i_l : courant limite = $- D n F C_m / \delta$ s'il y a mécanisme diffusionnel

= $- D n F C / \delta (1 - t^+)$ s'il y a mécanisme de diffusion et migration

où t^+ , nombre de transport de cation .

δ , épaisseur de la couche de diffusion .

C_m , concentration initiale de l'électrolyte .

D , coefficient de diffusion de l'ion actif.

La surtension de concentration n'est pas contrôlée par la cinétique de transfert de charge, il s'agit d'un transport des espèces électroactives ou de renouvellement à l'électrode. Toutefois, le phénomène de surtension de concentration apparaît quand la cinétique de transfert est plus rapide que la vitesse de diffusion ou de renouvellement de l'espèce électrochimiquement active.

II.3.3.1. MODES DE TRANSPORT.

Il y a trois modes possibles de transport des espèces, d'importance inégale; la diffusion, la migration et la convection.

Remarquons que le transport des espèces signifie aussi bien le renouvellement aux électrodes que l'éloignement des produits :

-(1) la migration: déplacement d'ions (ou d'autres particules chargées) sous l'action d'un gradient de champ électrique engendré au sein de l'électrolyte lors du passage d'un courant à travers le système électrochimique. Le sens du mouvement d'un ion est déterminé par le signe de sa charge, et la vitesse de migration dépend de son nombre de transport.

-(2) la diffusion : mouvement des espèces sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique. Elle est due aux modifications de concentrations au niveau de l'électrode en raison du passage du courant lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique. La substance électroactive est consommée au fur et à mesure, et il en résulte une limitation de l'intensité.

-(3) la convection: agitation ou transport hydrodynamique. En général, les fluides s'écoulent par convection naturelle (convection due à des gradients de densité, de masse ou de température) et par convection forcée (si une agitation est créée).

II.3.3.2 . SURTENSION DE DIFFUSION.

Il y a surtension de diffusion si le taux (vitesse) de réaction aux électrodes est trop grand alors que la vitesse de déplacement (du renouvellement) des espèces électroactives n'arrive pas à fournir l'électrode en réactifs. Le taux de réaction dépend donc du transfert de masse.

II.3.3.3 .SURTENSION DE REACTION (CHIMIQUE).

Elle compense les effets des variations de concentrations dues aux réactions chimiques autres que celles ayant lieu à l'électrode c'est à dire les réactions secondaires qui consomment ou produisent la substance électrochimiquement active.

II.3.4. SURTENSION DE PHASE .[4]

S'il s'agit de la formation électrochimique d'une phase cristalline, la surtension de phase est en réalité une combinaison de plusieurs types de surtension, généralement au nombre de trois: la surtension liée à une formation ralentie des germes tridimensionnels, la surtension due à une formation ralentie des germes bidimensionnels et la surtension qui tient à une diffusion superficielle lente.

La prédominance de telle ou telle surtension de phase dépend du stade de croissance du dépôt, c'est-à-dire du temps écoulé à partir du moment de déclenchement de l'électrolyse . Elle est également fonction de la nature du métal et celle de la matière formant la cathode, de la composition de la solution, et en particulier de la nature et de la concentration des particules électrochimiquement actives présentes dans la solution, de la densité de courant, de la température, etc ...

II.3.5. SURTENSION DE RESISTANCE.[5]

La surtension de résistance sert à vaincre la résistance ohmique de l'électrolyte et d'autres éléments conducteurs de la cellule d'électrolyse. La tension électrique globale appliquée à une cellule d'électrolyse sert non seulement à créer une modification chimique à l'électrode et à vaincre les obstacles qui l'accompagnent, mais aussi à déplacer les charges électriques dans les phases conductrices en vainquant leur résistance électrique. Si I est l'intensité de courant et R la résistance ohmique totale de la cellule d'électrolyse, la surtension de résistance est RI et l'énergie correspondante est dissipée dans l'ensemble des phases conductrices sous forme de chaleur, par effet Joule .

$$\begin{aligned} \text{On peut dire donc : } \eta &= (R_{\text{Solution}} + R_{\text{films}}) I \\ \text{résistance} & \end{aligned}$$

$$= id/k + I.R_f$$

où d : distance entre électrodes .

K : conductivité de la solution.

Ainsi, en addition à la résistance de la solution, tout film isolant déposé aux sites cathodiques ou anodiques restreint ou bloque complètement le contact entre le métal et la solution, ce qui augmentera la surtension de résistance, sans toute fois affecter la résistance de la solution.

La surtension de résistance est la seule des différentes surtensions qui n'a pas pour origine un processus ayant lieu à l'électrode. Et la surtension de résistance ne devrait pas être affectée par l'agitation.

II.4. PROCESSUS CATHODIQUES.

II.4.1 DECHARGE DE L'ION H^+ . [2,5]

Un des processus cathodiques les plus importants dans les milieux aqueux est la décharge de l'ion H^+ donnant naissance à l'hydrogène gazeux. Elle engendre une surtension ayant les caractéristiques suivantes :

a- Elle croit en valeur absolue, lorsque la densité de courant augmente en suivant approximativement l'équation de Tafel (i.e. $\eta = a + b \log|i|$; a, b constantes dépendantes de plusieurs paramètres).

b- Elle diminue en valeur absolue en fonction d'un accroissement de la température.

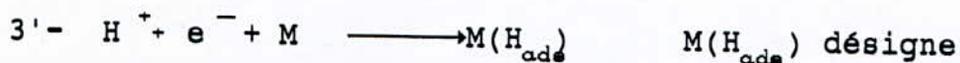
c- Elle dépend de la nature du matériau constitutif de l'électrode.

d- Elle dépend aussi d'autres facteurs tels que : l'état de surface de l'électrode (lisse, rugueux ou autre), le pH, la présence de traces de certaines substances qui peuvent agir comme poisons catalytiques etc ...

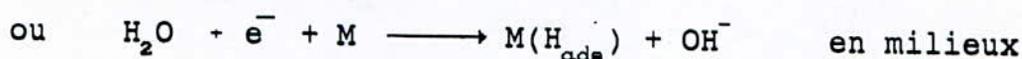
Les surtensions généralement importantes observées lors de la décharge de H^+ apparaissent par l'une ou l'autre des étapes suivantes du processus d'électrode global ($2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$) :

- 1- Le flux d'ions vers l'électrode.
- 2- La déshydratation des ions H_3O^+ .
- 3- La décharge des ions.
- 4- La formation de molécules.
- 5- L'élimination d'hydrogène gazeux provenant de l'électrode.
- 6- La diffusion de l'hydrogène natif à l'intérieur de l'électrode.

Mais les phénomènes (3) et (4) deviennent de plus en plus importants au fur et à mesure que les réactions partielles suivantes se succèdent :



l'atome H adsorbé sur le métal M.



fortement alcalins .



être subdivisée en deux étapes :



II.4.2. DECHARGE DES CATIONS. [2.5]

Elle se manifeste en même temps que la décharge des ions H^+ de l'eau, ce qui rend d'une grande importance la connaissance de la

surtension d'hydrogène et des autres cations dans un électrolyte donné, et cela dans le but de savoir si un processus électrochimique en milieu aqueux est possible ou non.

On peut donc distinguer les cas suivants :

(a) La tension électrique de dépôts du cation peut être plus noble que la tension électrique d'équilibre de l'hydrogène (fig. 5) dans des conditions équivalentes de concentration de H^+ : au début de la polarisation on a une déposition métallique à rendement égal à 1, et au fur et à mesure que cette polarisation augmente (en augmentant la densité de courant) on a apparition de la décharge de H^+ en même temps que l'ion métallique. Le rendement du courant correspondant est donc diminué.

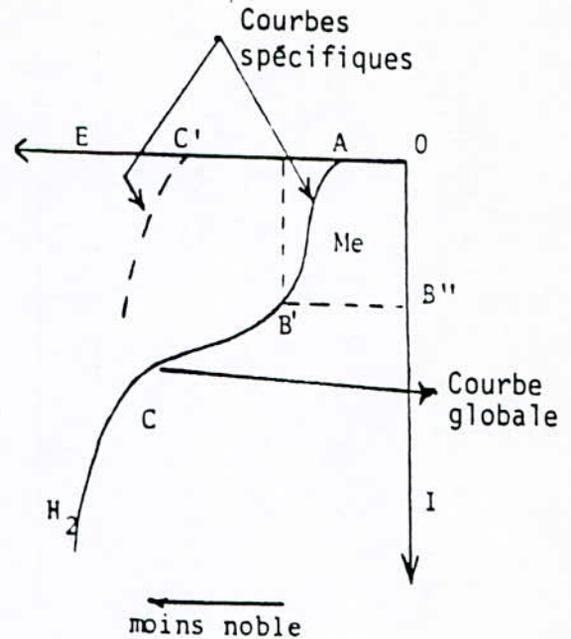


Fig. 5: Décharge des cations [5]

(b) La tension de dépôt du cation peut être bien moins noble que celle de décharge effective de l'ion H^+ : Dans ce cas on a le processus inverse de (a), mais une fois formée la première couche de métal par la décharge des cations, le processus se poursuit avec la tension caractéristique du métal déposé qui joue le rôle d'électrode .

(c) La tension de décharge des cations est intermédiaire entre celle de l'hydrogène et celles de métaux nobles, on distingue deux cas :

Si la tension de décharge effective de l'ion métallique est plus noble que celle de l'ion H^+ , la réaction s'effectue, en substance, comme l'indique la figure 6, et le rendement faradique sera donné par $r = b/(a + b)$

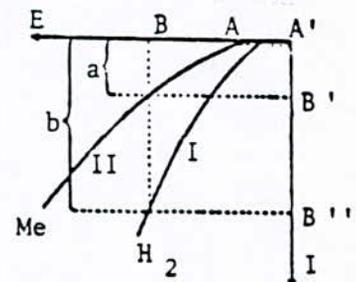


Fig. 6: Métaux voisins de l'hydrogène [5]

Si la tension de décharge effective de l'ion H^+ est plus noble que celle du cation, l'électrolyse s'effectue selon la figure 6 en inversant I pour H_2 et II pour Me .

II.5. PRINCIPE DE LA PRODUCTION DE LA POUDRE DE ZINC PAR VOIE ELECTROLYTIQUE.

II.5.1. DEPOSITION DU CATION Z^{2+} . [6]

D'après J. Bressan et R. Wiart [6], l'électrodéposition du zinc suit un processus complexe, car elle dépend de plusieurs facteurs tels que : la densité de courant, le pH, la présence d'additif et la nature du milieu (acide ou basique) .

Néanmoins pour des milieux acide ou alcalin nous avons les mêmes étapes suivantes :

- (1) formation d' H_{ads}^* selon :



dont une partie donnera H_2 (gazeux) selon :

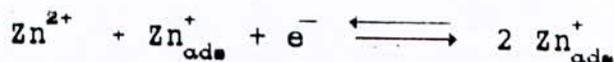


- (2) formation d'adion Zn_{ads}^+ selon :



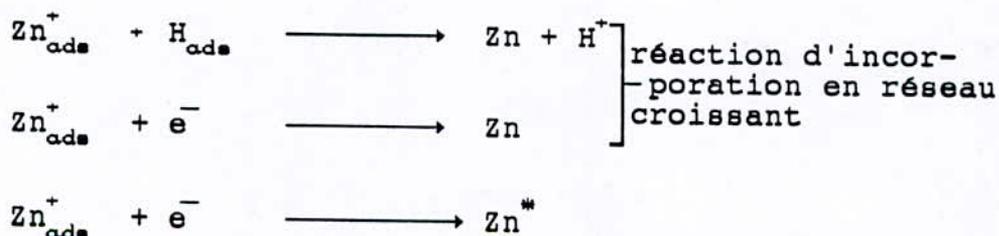
On dit que Zn_{ads}^+ est sur des sites "lacunaires imparfaits"

- (3) réaction autocatalytique :



qui a un grand effet sur la morphologie du dépôt car c'est elle qui assure l'apport d'adion Zn_{ads}^+ aux réactions suivantes :

- (4) réactions intermédiaires de nucléation :



Zn^* représente l'atome de zinc sur des sites "lacunaires parfaits".

Ce qui donne la réaction globale :



II.5.2. CARACTERISTIQUES DE LA DEPOSITION DE Zn^{2+} . [6]

A une densité de courant élevée, Zn^* se forme à grande vitesse, ce qui entraîne un nombre de germes croissant. La croissance sera de type dendritique.

A faible densité de courant, il y a adsorption catalytique et diffusion en surface ce qui implique une croissance des germes d'où formation de dépôts spongieux.

II.5.3. GAIN EN TENSION.

Nous pouvons développer cet aspect des points de vue suivants:

II.5.3.1. TENSION MINIMALE DE CELLULE : [1]

Pour les deux solutions (acide et basique), la réaction anodique est l'évolution d'oxygène et la réaction cathodique est la déposition du zinc.

La tension minimale de cellule peut être obtenue par la relation suivante :

$$U_{\text{min}} = E_{\text{rev}}^{\text{Zn}} - E_{\text{rev}}^{\text{O}_2}$$

Où U_{min} est la tension minimale de cellule, $E_{\text{rev}}^{\text{Zn}}$ la tension réversible (d'équilibre) du zinc; et $E_{\text{rev}}^{\text{O}_2}$ la tension réversible de l'oxygène.

Pour les solutions acides (pH = 0,67 pour une solution 0,92 M $\text{ZnSO}_4 + 2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$), la tension minimale de cellule est de 2,03 V; tandis que pour les solutions alcalines (pH = 15,2 pour une solution 0,92M $\text{Zn O} + 7,5 \text{ M NaOH}$), elle n'est que de 1,67 V (figure 7). Ainsi, on a déjà un gain de 0,36 V avant l'application de courant .

II.5.3.2. SURTENSION MINIMALE D'HYDROGENE : [1]

L'électroobtention du zinc n'est possible que lorsque le potentiel d'électrode est inférieur ou égal au potentiel d'équilibre (réversible) du zinc.

La situation où la tension est égale au potentiel d'équilibre du zinc (une infiniment petite réaction) correspond à la surtension minimale d'hydrogène, qui est donnée par :

$$\eta_{min} = E_{\text{rev}}^{\text{Zn}} - E_{\text{rev}}^{\text{H}_2} \quad (\text{figure 7})$$

Ce minimum est $-0,8$ V pour les solutions acides et $-0,44$ V pour les solutions alcalines. Ce qui nous fait un gain en tension de $0,36$ V qui est le même obtenu au paragraphe précédent (cf. II.3.1)

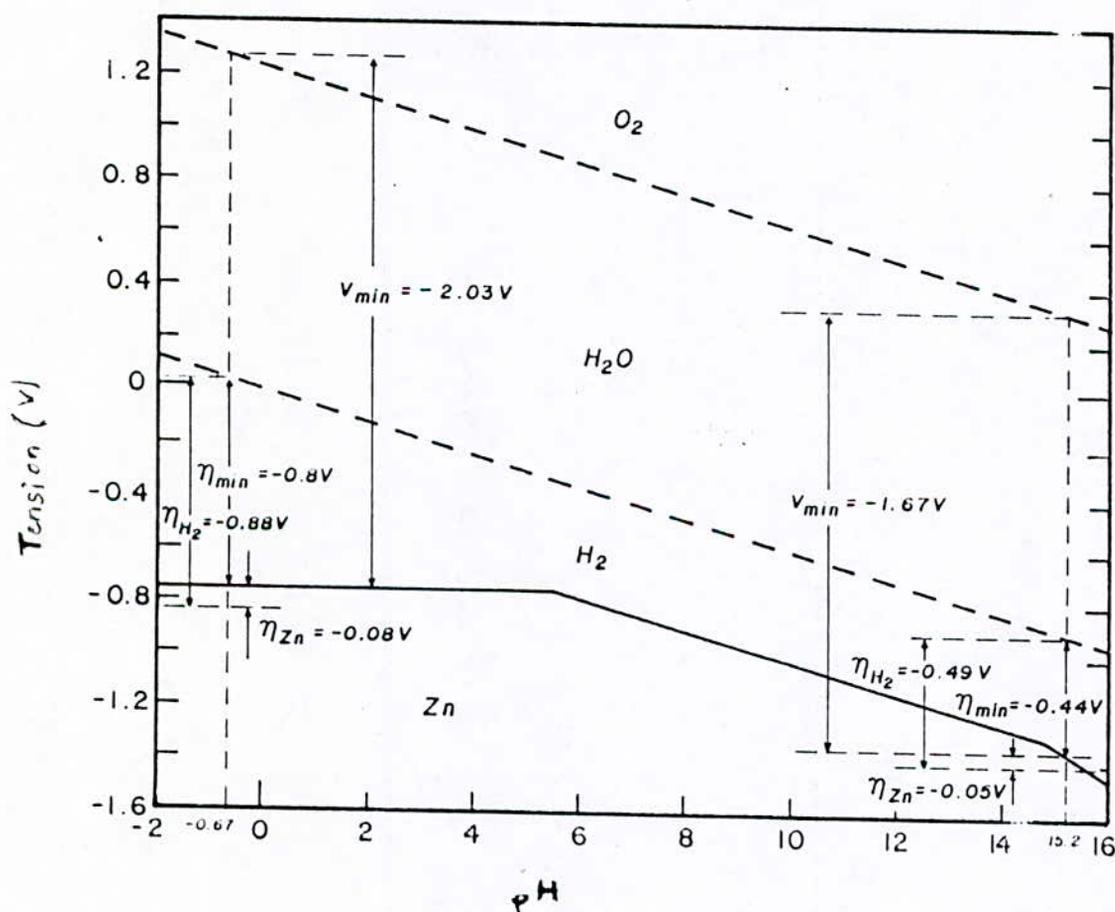


Fig. 7 : Tension minimale de cellule pour l'obtention électrolytique du zinc ($T^\circ \approx 25^\circ$ C, activité de Zn^{2+} égale à 1). (1).

II.5.4. RENDEMENT DU COURANT FARADIQUE [1]

En pratique, le zinc n'est obtenu en quantités significatives que pour des potentiels en dessous du potentiel d'équilibre. Pour obtenir la surtension totale d'hydrogène, nous devons additionner la valeur de la surtension de zinc η_{Zn} à la surtension minimale d'hydrogène η_{min} (figure 7) :

$$\eta_{H_2} = \eta_{min} + \eta_{Zn} \quad (a)$$

Comme les valeurs de la surtension d'hydrogène sont à peu près les mêmes en solutions acide et alcaline (figure 8), et comme la surtension de zinc excède rarement -100m V dans les applications industrielles, la surtension minimale d'hydrogène a une grande influence sur la densité de courant de l'hydrogène .

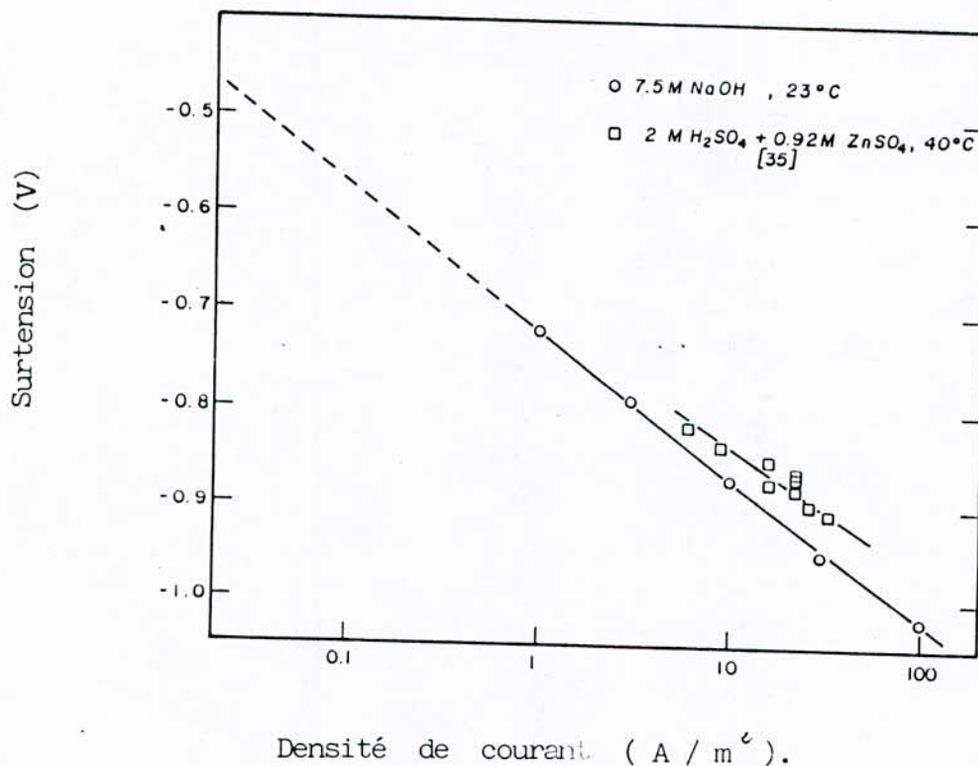


Fig.8: Surtension cathodique de l'évolution d'hydrogène dans les solutions alcalines et les solutions acides [1].

Prenons un exemple; dans les solutions acides, pour une surtension de zinc de -80 mV, la densité de courant pour la déposition du zinc est de 500 A/m^2 [1] et la surtension d'hydrogène correspondante est -880 mV (figure 7) à laquelle correspond une densité de courant de 22 A/m^2 (figure 8). Le rendement du courant faradique est donc $500/(500 + 22) = 95,8\%$. Dans les solutions alcalines, la densité de courant de 500 A/m^2 correspond à une surtension de zinc de -50 mV [1] qui donne une surtension d'hydrogène de -490 mV (fig 7) et une densité de courant de $0,03 \text{ A/m}^2$ (fig. 8). Le rendement faradique est alors égal à $500/(500 + 0,03) = 99,99\%$.

En utilisant d'autres valeurs de la densité de courant, nous pouvons évaluer l'influence de la densité de courant sur le rendement faradique. Dans les solutions alcalines le rendement passe de $99,98$ à $99,99\%$ lorsque la densité de courant augmente de 50 à 1000 A/m^2 . Aussi, lorsque η_{min} est indépendant du pH pour un pH supérieur à 7 (figure 7), et lorsque l'évolution de η_{H_2} et de η_{Zn} ne varie pas trop avec le pH ($\text{pH} > 7$), les densités de courant de l'évolution d'hydrogène et de la déposition du zinc ne varieront pas avec le pH.

Par conséquent, le rendement du courant faradique est pratiquement indépendant du pH si celui-ci est plus grand que 7 .

II.6. ROLES ET INFLUENCES DES DIFFERENTS PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LA STRUCTURE DES DEPOTS

II.6.1. INTRODUCTION.[3]

L'étude du comportement électrochimique d'un système consiste à maintenir certaines variables de la cellule électrochimique constantes et à observer comment les autres variables varient lorsque l'on fait varier les variables contrôlées.

Les paramètres importants d'une cellule électrochimique sont représentés sur la figure 9. On peut les subdiviser en deux grandes familles: celle liée à la constitution du bain et celle liée aux paramètres opératoires.

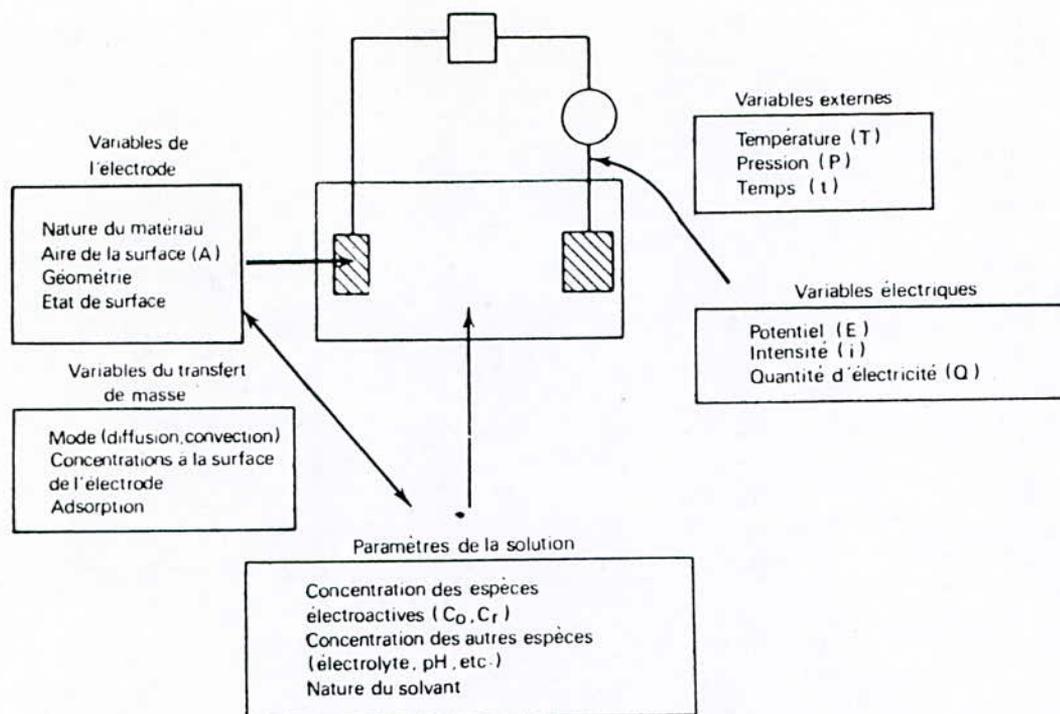


Fig. 9 : Variables affectant la vitesse d'une réaction électrochimique (3).

II.6.2. PARAMETRES LIES A LA CONSTITUTION DU BAIN.

II.6.2.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN : [2,4]

Généralement, une concentration élevée de l'électrolyte favorise la formation d'une structure fine. En effet, plus la concentration de l'électrolyte est élevée, plus est nécessairement grand le nombre de cations dans la couche de diffusion à la cathode; dans ces conditions, la vitesse de formation de germes de cristallisation (transport) sera favorisée par rapport à la vitesse de développement des cristaux (cristallisation). Le nombre des petits cristaux sera plus grand et la structure du dépôt plus fine.

L'influence de ce facteur est forcément limitée pour les fortes densités de courant au niveau de la cathode. En effet, lorsque la vitesse de décharge est trop élevée, l'appauvrissement en ions dans la couche de diffusion à la cathode est considérable, la diffusion étant impuissante à compenser cette perte, il en résulte que la vitesse de développement des cristaux est

favorisée par rapport à celle de la formation des germes, le dépôt a donc tendance à se présenter à l'état de cristaux de grandes dimensions.

Remarquons que, si une faible concentration augmente la polarisation, donc favorise une structure fine, il peut se produire une mauvaise répartition des lignes de courant, ce qui entraîne un développement anarchique de l'édifice cristallin.

II.6.2.2. INFLUENCE DE LA CONDUCTIVITE : [2]

La résistance d'un électrolyte est donnée par la relation

$$R = \frac{d}{s} \rho = \frac{d}{s \cdot k}$$

d : distance entre électrodes

s : surface de la section normale à la direction du courant.

ρ : résistivité

k : conductivité

et la surtension équivalente à cette résistance est $= RI = \frac{di}{k}$

(i : densité de courant)

la valeur k traduit l'aptitude plus ou moins grande d'un électrolyte à conduire le courant.

La conductivité équivalente peut être donnée par :

$$K = \alpha F(\mu_a + \mu_c)$$

avec $\alpha = 1$ pour électrolyte fort complètement dissocié
pour électrolyte faible, de coefficient de dissociation α .

F : constante de Faraday

μ_a , μ_c : mobilités respectives de l'anion et du cation.

La mobilité est la vitesse limite prise par l'ion dans un champ unitaire.

Exemple de mobilités :

$$\mu_{\text{H}^+} = 325 \quad \Omega^{-1} \text{cm}^2 \quad \text{à } 18^\circ \text{C}$$

$$349 \quad \Omega^{-1} \text{cm}^2 \quad \text{à } 25^\circ \text{ C}$$

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}} = 48 \quad \Omega^{-1} \text{cm}^2 \quad \text{à } 18^\circ \text{ C}$$

$$53,8 \quad \Omega^{-1} \text{cm}^2 \quad \text{à } 25^\circ \text{ C}$$

$$\mu_{\text{OH}^-} = 175,4 \quad \Omega^{-1} \text{cm}^2 \quad \text{à } 18^\circ \text{ C}$$

La production de poudre de zinc demande des densités de courant élevées, ce qui augmentera la surtension de résistance, et ainsi l'énergie consommée. Une augmentation de la conductivité est donc indispensable. Cela est possible en augmentant les concentrations, les mobilités ou la température; d'une part et, d'autre part, en diminuant la distance entre électrodes (d).

II.6.3. PARAMETRES OPERATOIRES.

II.6.3.1. INFLUENCE DE L'INTENSITE DE COURANT: [2,3,5]

Une augmentation de la densité de courant facilite, directement, la formation de nouveaux germes, en augmentant le nombre d'ions déchargés par unité de surface; et indirectement aussi, en influant sur divers autres facteurs dont dépend aussi la nature du dépôt.

Aussi, un accroissement de la densité de courant provoque une baisse de la concentration des cations dans la couche de diffusion, de telle sorte que ces ions se trouvent plus éloignés des surfaces de croissance des cristaux déjà formés. La formation de nouveaux germes s'en trouve donc facilitée, et les grains cristallins du dépôt sont plus fins.

Cependant, une fois dépassée la valeur du courant limite, la taille de grains ne diminue plus, et généralement, dans ce cas, le dépôt devient poreux et spongieux, souvent peu adhérent à la cathode et il peut même parfois être pulvérulent.

La production de poudres peut être expliquée microscopiquement par l'existence d'hétérogénéités dans la surface cristalline. La tension superficielle (au niveau de la double-couche) ne peut être alors uniforme aux voisinages des cristaux qui forment des arêtes sur le plan de l'électrode cathodique. Le champ électrique est localisé (condensé en certains

points), ce qui correspond à un abaissement local du potentiel cathodique. Il en résulte que la décharge des ions se fera alors de préférence en ces points.

II.6.3.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE . [2,3]

L'influence de ce facteur est complexe, car elle a deux effets contraires :

1^{er} effet : augmentation de la concentration dans la couche de diffusion (car la température active la diffusion) d'où l'augmentation de la cinétique du dépôts et pour cette raison elle est un facteur favorable à la formation de cristaux fins.

2^{me} effet : abaissement de la polarisation cathodique. Or les dépôts fins sont toujours accompagnés d'une polarisation élevée, de ce fait elle doit favoriser la formation d'une structure grossière.

En plus de ces deux effets, on peut citer :

3^{me} effet:modification du degré de dissociation ou d'activité de l'électrolyte.

4^{me} effet :Modification du potentiel d'équilibre des métaux.

L'intérêt principal d'une augmentation de température est d'accroître le maximum admissible de la densité de courant, ainsi que toutes les vitesses, aussi bien les vitesses de transfert de charge que celles de transport.

En général, la tension de décharge se rapproche de la valeur à l'équilibre lorsque la température augmente, donc la surtension est diminuée.

II.6.3.3. INFLUENCE DE L'AGITATION :

L'agitation du bain électrolytique agit dans le même sens que la température comme facteur facilitant la diffusion des ions et s'opposant donc à l'épuisement de la couche de diffusion. En d'autres termes l'agitation minimise l'influence de la diffusion (diminution de surtension de diffusion) et dans la plupart des cas accroît la densité de courant au niveau de la cathode.

En plus de cela, l'agitation assure l'homogénéisation de la

concentration du bain par apport régulier d'ions, elle cause aussi le départ des bulles de gaz se formant sur le dépôt en cours d'élaboration et qui sont source de piqûres de corrosion.

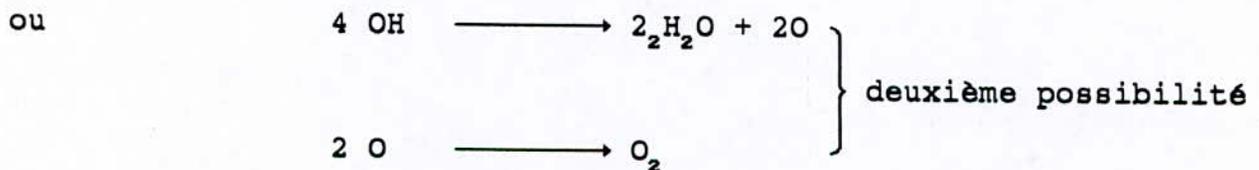
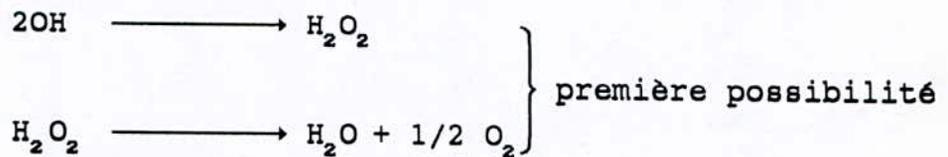
II.7. PROCESSUS ANODIQUE : DEGAGEMENT D'OXYGENE [5]

Dans la production de zinc, le seul processus anodique est le dégagement d'oxygène.

En milieu alcalin, il est très probable que la réaction primaire pour la surtension d'oxygène soit la décharge de l'ion OH^- :



conduisant à la formation de radicaux OH adsorbés sur l'électrode et qui sont instables. Ils peuvent donner lieu à la formation du peroxyde d'hydrogène qui se décompose en donnant de l'oxygène.



Les valeurs de surtension de dégagement de l'oxygène dépendent de la nature et de l'état de surface du matériau anodique, de la température et de la concentration de l'électrolyte, et parfois du temps.

CHAPITRE III

**PARTIE
EXPERIMENTALE**

III.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

La figure 10 représente le dispositif expérimental permettant la production de la poudre de zinc par voie électrolytique. Il comporte une cellule électrolytique, une alimentation électrique, des appareils de mesure et de contrôle et un dispositif de chauffage .

III.1.1. PRESENTATION DE LA CELLULE . (FIGURE .11)

On distingue :

III.1.1 a. LES ELECTRODES.

La cathode :pour la plupart des expériences, la cathode utilisée est en magnésium pur; mais l'acier inoxydable 18-8(0.008%C, 2% Mn,18%Cr,8%Ni), le nickel pur et le plomb ont été utilisés pour l'étude de l'influence de la nature de la cathode sur la production de la poudre de zinc.

L'anode :le nickel pur est utilisé comme anode. Son caractère essentiel est qu'il est parfaitement insoluble.Mais d'autres anodes peuvent être utilisées [1] telle que l'anode active à propriété stable.

III.1.1.b. LE PORTE-ELECTRODES :

C'est une plaque de plexiglas munie de plusieurs orifices permettant de faire varier la distance entre les électrodes et de les maintenir en position verticale. De même le thermomètre et l'électrode à pH sont maintenus fixes, grâce au porte-électrodes.

III.1.1.c. LA CUVE A ELECTROLYSE.

Elle est de forme cylindrique et peut atteindre une contenance de 500 ml.

III.1.2.SOURCE D'ENERGIE:

C'est un générateur de courant continu à tension variable de 0 à 30V et d'intensité maximale de 3A (fig.10).

25

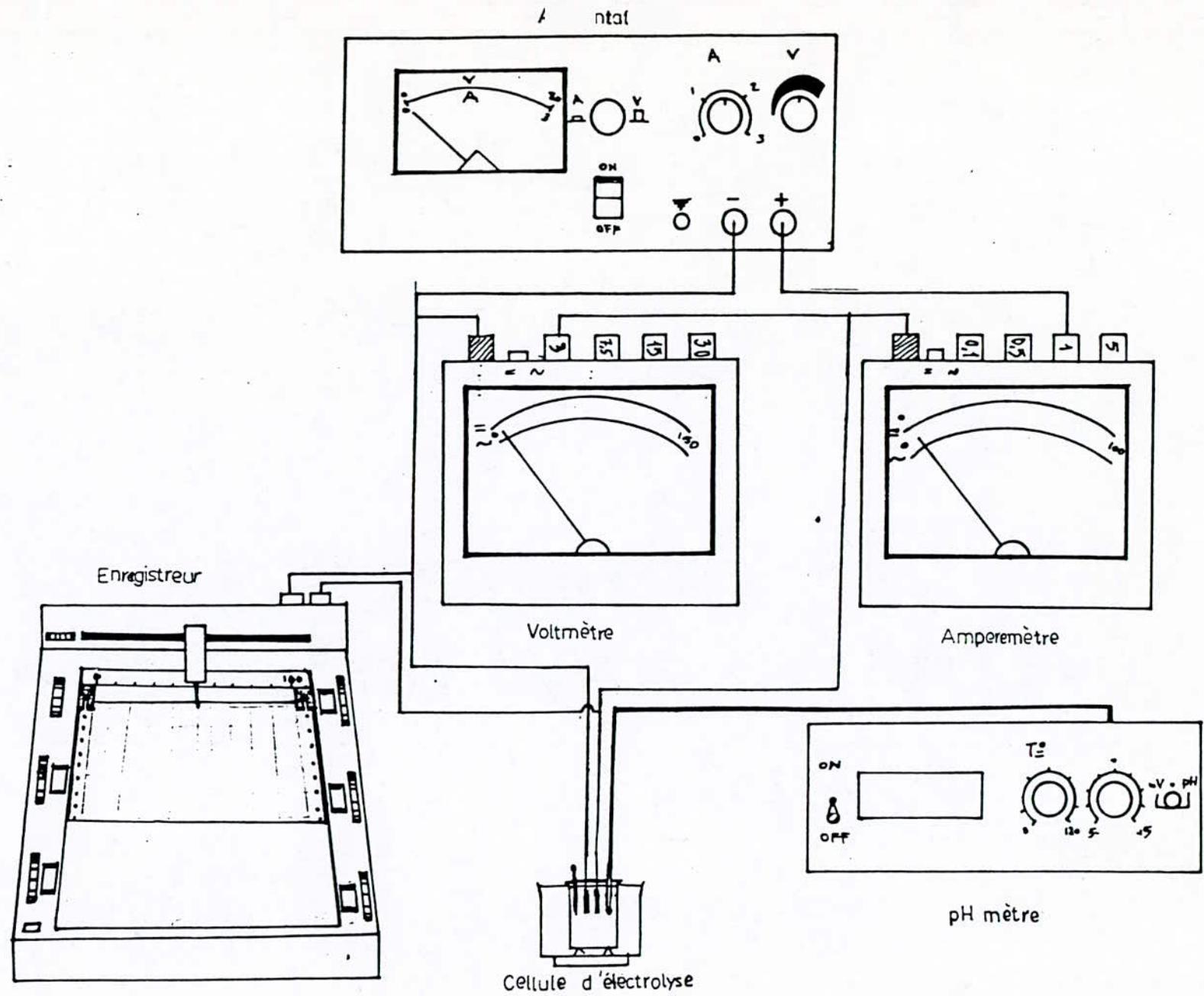


Fig. 10 : Dispositif expérimental .

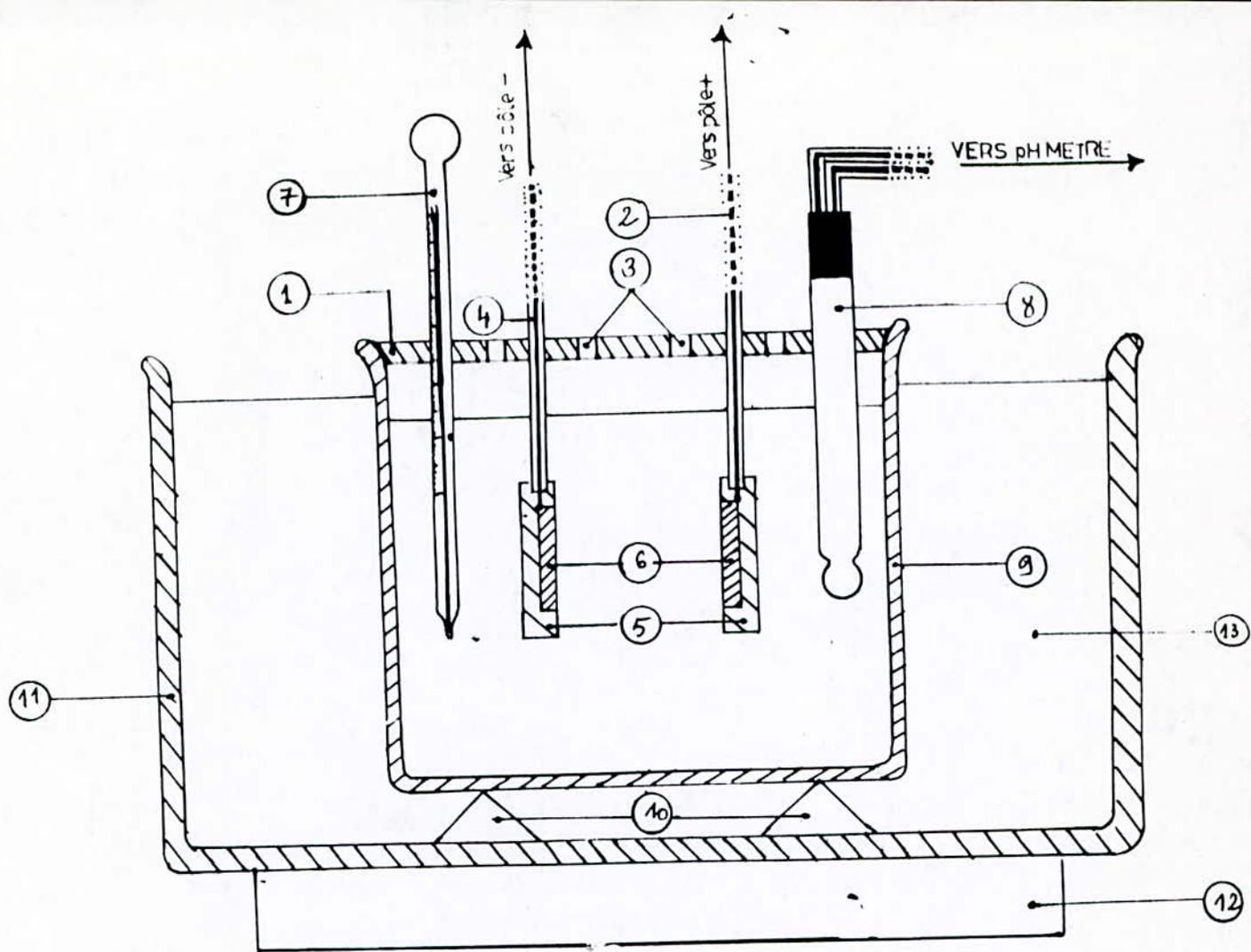


Fig. 11: Cellule de Production de Poudre de Zinc.

- 1 - Porte électrodes
- 2 - Fil électrique vers la borne positive
- 3 - Orifices pour le réglage de la distance entre les électrodes
- 4 - Fil électrique vers la borne négative
- 5 - Résine d'enrobage
- 6 - Electrodes
- 7 - Thermomètre
- 8 - pHmètre
- 9 - Cuve à électrolyse
- 10- Support
- 11- Bac métallique
- 12- Plaque chauffante
- 13- Eau du robinet

A) Ampéremètre : c'est un ampéremètre classique pouvant être utilisé pour la mesure du courant continu comme pour celle du courant alternatif, il dispose de plusieurs sorties (i.e. plusieurs calibres) allant de 1mA jusqu'à 5A avec une incertitude de 2,5 % .

B) Voltmètre : c'est un voltmètre classique qui dispose de plusieurs calibres allant de 3V jusqu'à 150 V à 2,5% près (fig.10).

C) pHmètre: c'est un pHmètre digital qui peut donner des valeurs de pH au centième près , et des valeurs de tension à un millième près. Il est lié à une électrode (fig.11) à double action électrode à pH-électrode de référence (KCl/ Ag/AgCl)

D) Enregistreur : c'est un appareil de suivi en temps réel de l'évolution de certains paramètres expérimentaux tels que la tension de cellule et le pH.

III.1.4 . CHAUFFAGE ET CONTROLE DE LA TEMPERATURE DU BAIN.

Une plaque chauffante (agitateur magnétique chauffant) assure le chauffage de la solution, et un bain thermostaté assure le maintien de la température désirée. Un thermomètre à mercure est plongé dans le bain afin de vérifier toute variation éventuelle de température lors du déroulement de la manipulation.

III.2. BAIN D'ELECTROLYSE

Les solutions alcalines utilisées, pour la production du zinc par voie électrolytique, comportent essentiellement trois éléments constitutants: l'oxyde de zinc, la soude et l'eau distillée

L'oxyde de zinc (ZnO):

Composé chimique en poudre blanche, il est obtenu par pyrométallurgie (grillage) à partir des minerais de blende; c'est un réducteur de grande utilisation dans la chimie organique. Sa solubilité dans l'eau est de 0,0016 g/l , mais dans les solutions alcalines, elle peut prendre de grandes valeurs.

L'hydroxyde de sodium :

C'est un bon dissolvant de l'oxyde de zinc; de ce fait il est utilisé en excès dans les solutions. Sa pureté est de 97%.

L'eau distillée :

Elle est utilisée comme solvant pour obtenir les concentrations voulues.

III.3. MODE OPERATOIRE.

III.3.1. PRETRAITEMENT DES ELECTRODES.

Nous avons choisi une surface active d'électrode de 10cm^2 (4×2.5) pour la plupart des manipulations, mais une surface de 1cm^2 a été utilisée pour la série de manipulations concernant le rendement en fonction du temps.

Les électrodes sont enrobées à froid, en laissant la surface active apparente, après les avoir soudé aux fils conducteurs .

On passe les électrodes, ainsi, au polissage grossier afin d'éliminer toute trace d'enrobage (c'est un ajustage) ou de graisse. Un polissage trop fin peut causer la chute de la poudre déposée en cours d'élaboration par l'effet de son propre poids.

Les électrodes sont pesées avant d'être disposées sur le porte-électrodes.

III.3.2. PREPARATION DE LA SOLUTION.

Les quantités nécessaires d'oxyde de zinc (ZnO) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) sont pesées dans une balance analytique à un dix-millième près puis dissoutes dans l'eau distillée. Une agitation est effectuée pour activer le processus de dissolution de ZnO dans la solution.

III.3.3. MONTAGE DE LA CELLULE.

Le montage est semblable à celui de la figure 10 .L'ampèremètre est placé en série avec la cellule, le voltmètre et l'enregistreur en parallèle. Le pHmètre est branché à l'électrode à pH . On raccorde l'anode et la cathode respectivement aux bornes (+) et (-) de l'alimentation.

III.3.4. PRECAUTIONS D'EMPLOI.

On doit avant tout emploi s'assurer des points suivants :

-passage du courant à travers l'électrode en utilisant un ohmètre, car une mauvaise soudure ne peut laisser passerle courant

- bon fonctionnement et réglage des appareils de mesure .
- bon branchement du circuit électrique.

III.4. ESSAIS PRELIMINAIRES.

Avant toute manipulation proprement dite, il est nécessaire de voir l'évolution des différentes cathodes vis à vis de la solution et de déterminer de la tension minimale qu'on doit appliquer. Ainsi les mesures suivantes sont faites.

III.4.1. POTENTIELS DE DISSOLUTION DES DIFFERENTES ELECTRODES .

Le montage de la figure 12 permet de mesurer les potentiels d'équilibre des électrodes suivantes pour les solutions : 60g/l ZnO et 7,5 M NaOH à la température de 17°C.

(1) Acier inoxydable:

$$E_{\text{inox}}^{\circ} = -606 \text{ mV/KCl/Ag/AgCl.}$$

$$E_{\text{inox}}^{\ddot{}} = -384 \text{ mV/ ENH.}$$

(2) Nickel:

$$E_{\text{Ni}}^{\ddot{}} = -416 \text{ mV/KCl/Ag/AgCl}$$

(3) Plomb:

$$E_{\text{pb}}^{\circ} = -873 \text{ mV/KCl/Ag/AgCl.}$$

$$E_{\text{pb}}^{\ddot{}} = -661 \text{ mV/ENH.}$$

(4) Zinc [1]:

$$E_{\text{Zn}}^{\circ} = -1556 \text{ mV/ECS.}$$

$$E_{\text{Zn}}^{\circ} = -1314 \text{ mV/ENH.}$$

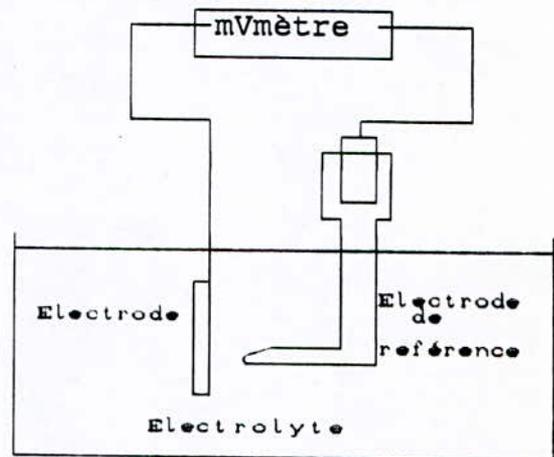
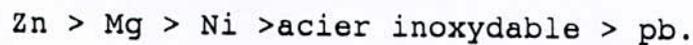


fig. 12: Dispositif de mesure du potentiel de dissolution

Classement par noblesse :



Ce qui traduira l'évolution d'hydrogène: elle est grande chez le plomb et inexistante chez le zinc (chap II.4.2 et IV.1)

III.4.2. DETERMINATION DE LA TENSION DE DECOMPOSITION DE LA SOLUTION .

La tension de décomposition d'un électrolyte est la force électromotrice externe minimale qu'il faut appliquer entre deux électrodes baignant dans cette électrolyte pour entretenir une décomposition électrolytique continue.

Le montage de la figure 13 nous permet de tracer l'évolution de l'intensité de courant en fonction de la tension appliquée .

La tension de décomposition de l'électrolyte (60g/l ZnO ET 7,5 M NaOH) est déduite à partir du graphe fig.14). Elle est de 1,98 V.

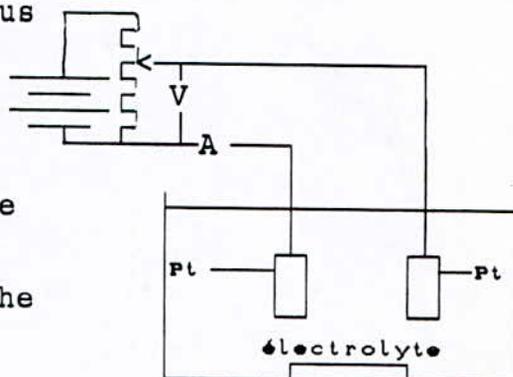


Fig. 13: Cellule de mesure de la tension de décomposition.

CONCLUSION :

Les tensions appliquées entre électrodes doivent dépasser 1,98V dans le but d'avoir une déposition.

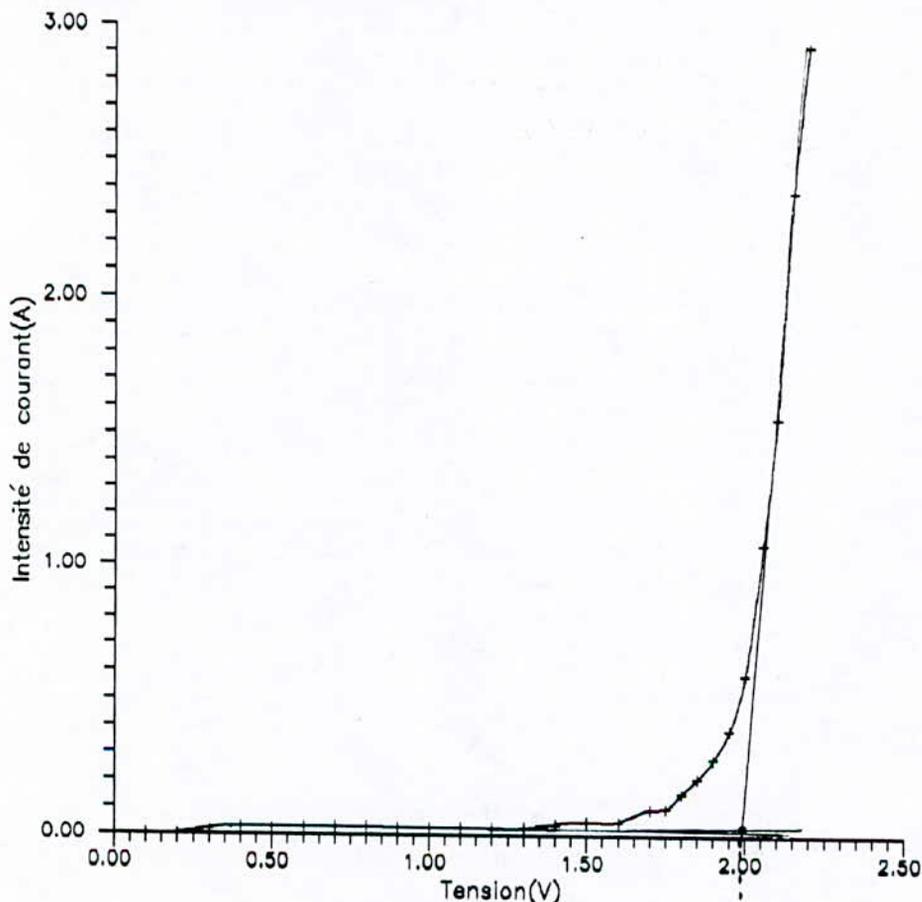


Fig. ;Tension de décomposition E_d

III.4.3. CONSTA TS EXPERIMENTAUX.

On a remarqué pendant les manipulations :

-Sur toutes les cathodes utilisées, une légère évolution d'hydrogène gazeux au début de l'électrodéposition (environ les 15 premières minutes) jusqu'à ce que toute la surface active soit recouverte de zinc. Cette évolution d'hydrogène affectera donc le rendement de la cellule.

-Le pH du bain reste tout au long des manipulations constant, avec des fluctuations d'environ 1% qui peuvent être engendrées par des fluctuations locales de températures ou de concentrations.

-Des essais d'électrolyse par agitation ont montré que le zinc obtenu électrolytiquement formait une couche compacte et adhérente ne présentant aucun caractère pulvérulent. Ceci nous permettra de justifier l'élimination du paramètre agitation des séries d'essais présentées au paragraphe suivant.

-Les enregistrements de la tension de cellule en fonction du temps montrent une évolution nette, sauf pour la concentration de 20 g/l en ZnO, et de la température de 25°C, où il y a présence de fluctuations plus ou moins importantes. En effet elles pourraient être dues aux appauvrissements locaux d'ions Zn^{2+} dans la couche de diffusion, en créant une surtension supplémentaire de diffusion.

III.5.PRESENTATION DES SERIES D'ESSAIS.

Les tableaux 1 et 2 représentent respectivement la première et la deuxième série d'essais effectués.

[ZnO] (g/l)	$i (A/m^2)$	500	700	1000				1200	1500
	T (°C)	40	40	25	40	55	74	40	40
20					x				
40					x				
60		x	x	x	x	x	x	x	x

Tableau 1 : 1^{ère} série d'essais
(d= 4cm; [NaOH] = 7.5M; cathode Mg; t = 2h)

type cathode d(cm) t(min)	Mg			Acier inox	Pb	Ni
	2.5	4	5	4	4	4
5		x				
10		x				
15		x				
30		x				
60		x				
120	x	x	x	x	x	x

Tableau 2 : 2^{ème} série d'essais
(60g/l ZnO ; $i = 1000 \text{ A/m}^2$; $T = 40^\circ\text{C}$)

Une expérience pour une concentration de 10 molaires de NaOH a été faite pour étudier son effet sur l'énergie spécifique.

III.6. CHOIX DES PARAMETRES.

III.6.1. DENSITE DE COURANT.

Pour l'étude de l'influence de la densité de courant, nous avons pris un intervalle de 500-1500 A/m^2 .

III.6.2. TEMPERATURE DU BAIN.

Dans l'étude de l'influence de la température, les valeurs étaient entre 25°C et 74°C , cette dernière est appréciée dans le cas où il n'y a pas de redissolution de zinc.

III.6.3. CONCENTRATION EN ZnO ET NaOH.

L'oxyde de zinc ne se dissocie à grande quantité que dans des solutions alcalines, il atteint 60g/l dans une concentration en NaOH de 300g/l (7.5M).

Dans l'étude de l'influence de la concentration en ZnO dans l'électrolyte, les concentrations sont inférieures à 60g/l (valeur de solubilité).

Un excès d'hydroxyde est utilisé pour la dissolution de ZnO (300g/l sont nécessaires pour dissoudre 60g/l ZnO), les concentrations de NaOH utilisées dans les séries d'essais sont supérieures à 7,5 M.

III.6.4. DISTANCE ENTRE ELECTRODES.

La plupart des expériences sont faites pour une distance entre électrodes de 4 cm, mais des distances de 5 et 2,5 cm ont été prises pour l'étude de l'aspect énergétique

III.6.5. TEMPS.

Toutes les expériences sont faites pendant 120 min, sauf celle qui étudie l'effet du temps sur le rendement.

III.7. RECUPERATION DES POUDRES .

Pour la prévention de l'oxydation, la poudre est entièrement rincée au méthanol (ou éventuellement l'éthanol) en trois étapes : dans un premier bécher pendant 2 min, dans un deuxième pendant 3 min et dans un troisième pendant 5 min. Pour un temps plus long, le magnésium risque d'être corrodé par le méthanol [9].

Les électrodes sont pesées après 24 h pour être sûr que le méthanol s'est entièrement évaporé .

III.8.OBSERVATION AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) .

Un échantillon de chaque poudre a été utilisé pour effectuer une observation morphologique au microscope à balayage. L'échantillon est étalé puis collé sur un porte-échantillon propre avant de lancer toute observation. A noter que l'observation est faite sous une différence de potentiel de 30,0 kV et un vide de 10^{-6} torr avec un agrandissement de 810.

III.9.DESAGGLOMERATION DE LA POUDRE PRODUITE.

Une partie de la poudre est désagglomérée délicatement à l'aide d'un mortier en verre puis observée au microscope à balayage. Les photos prises ont servi pour l'étude de la distribution de la taille des grains.

III.10.DETERMINATION DE LA TAILLE MOYENNE DES GRAINS.

L'analyse d'image assistée par ordinateur donne l'ensemble des informations quantitatives relatives à la morphologie des poudres. C'est ainsi qu'un ensemble de mesures directes sont effectuées à partir des photos prises au MEB. Pour cela on expose une photo au champ d'une caméra, qui transmet l'image vers un ordinateur. Une fois sur l'écran, on choisit alors, un maximum de grains dont on mesure la taille. L'ordinateur analyse et traite l'ensemble des valeurs introduites, et donne une distribution de tailles sous forme de diagramme cumulé, ainsi que la taille moyenne des grains, et cela pour chaque type de poudre produite.

III.11. ANALYSE CHIMIQUE.

Dans le but de déterminer la pureté de la poudre, deux analyses chimiques quantitative et qualitative ont été effectuées sur un échantillon représentative.

La première analyse faite est l'absorption atomique qui se base sur l'interaction d'un rayonnement approprié avec les atomes ionisés de zinc.

La deuxième technique est l'analyse des rayons X par dispersion d'énergie (EDAX).

CHAPITRE VI

**RESULTATS
ET
INTERPRETATION**

IV.1 PRESENTATION DE LA POUDRE OBTENUE .

A partir des solutions alcalines, le zinc est toujours obtenu électrolytiquement sous forme de dépôt pulvérulent de couleur grisâtre. Ce dépôt présente une structure homogène sur la face de la cathode mais on constate également des protubérances sur les bords supérieur et inférieur (voir figure 15).

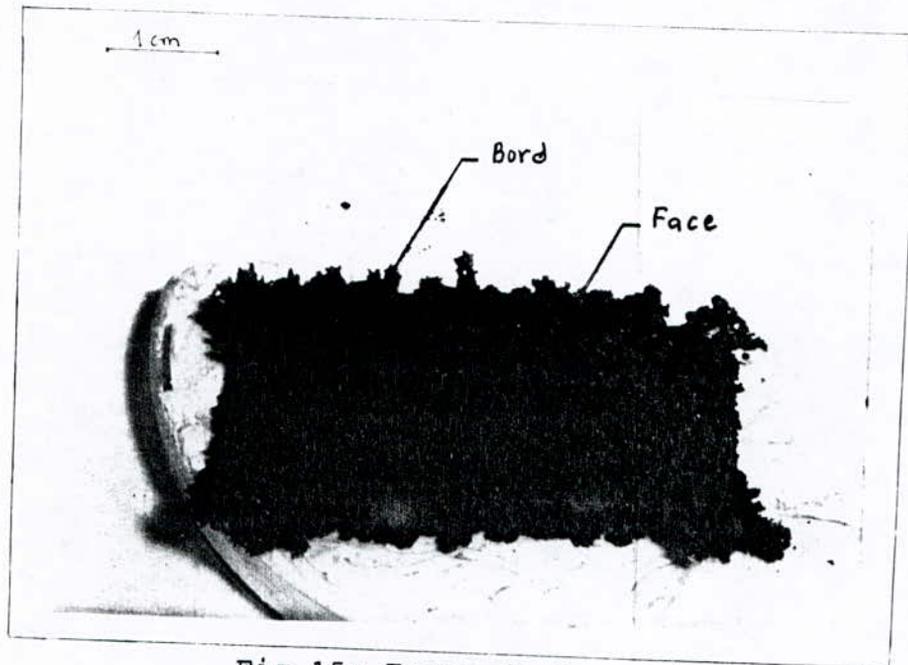


Fig.15: Forme de la poudre
($i=1000\text{a/m}^2$, $T=40^\circ\text{C}$, 60g/l ZnO)

L'aspect macroscopique de la poudre dépend des paramètres expérimentaux. Ainsi, elle est de plus en plus poreuse (faible densité apparente) lorsqu'on augmente la température, ou lorsqu'on diminue la concentration du bain en ZnO (voir figure 16).

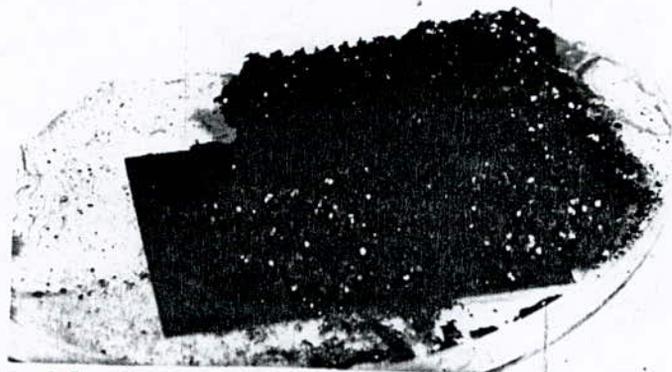


Fig.16: Forme de la poudre pour concentration
de 20g/l ZnO ($i=1000\text{A/m}^2$, $T=40^\circ\text{C}$)

Du point de vue de la nature de la cathode utilisée (dans les mêmes conditions expérimentales), la poudre a le même aspect après deux heures (2h) d'électrolyse (voir figure 15). Par contre, lorsqu'on détache les films obtenus pour une analyse ultérieure, il persiste un dépôt très mince (de moins de 0,1 mm d'épaisseur), adhérent lorsque la cathode est en acier inoxydable, nickel ou plomb (voir figure 17) mais qui ne l'est pas lorsqu'on travaille sur du magnésium. Ce qui renseigne sur les premiers instants de dépôt électrolytique.

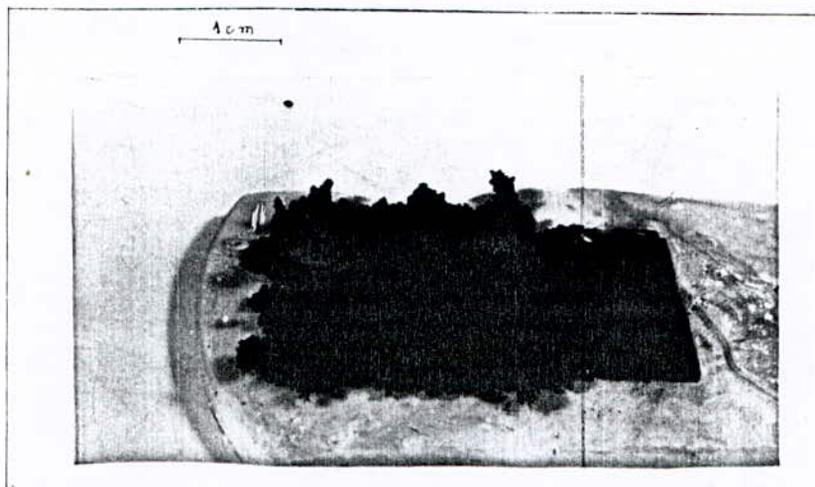


Fig.17: Dépôt sur acier inoxydable

IV.2. ANALYSE CHIMIQUE .

La première analyse faite, est l'absorption atomique. Cette analyse a révélé une pureté de 97% du zinc obtenu électrochimiquement (voir annexe). Néanmoins cette technique peut présenter des incertitudes au cours de la préparation de la solution, ce qui affectera sûrement le degré de pureté calculé.

Pour s'assurer de la pureté de zinc produit, une deuxième technique est faite. L'analyse des rayons X par dispersion d'énergie (EDAX) a montré l'existence exclusive de zinc dans la poudre électroextraite, de par l'existence des spectres K_{α} , K_{β} et L_{α} du zinc seuls (voir fig.18). Cette analyse ne permettant pas de détecter les éléments légers, a occulté la présence possible de l'oxygène.

Conclusion: a partir des deux analyses, on peut dire que la pureté de la poudre est légèrement inférieure à 100% .

21-JUN-94 00:42:33
RATE: CPS TIME 14541 SEC
00-20KEV: 10EV/CH PRST: OFF
A: B:
FS- 25288 MEM: 0 FS- 100

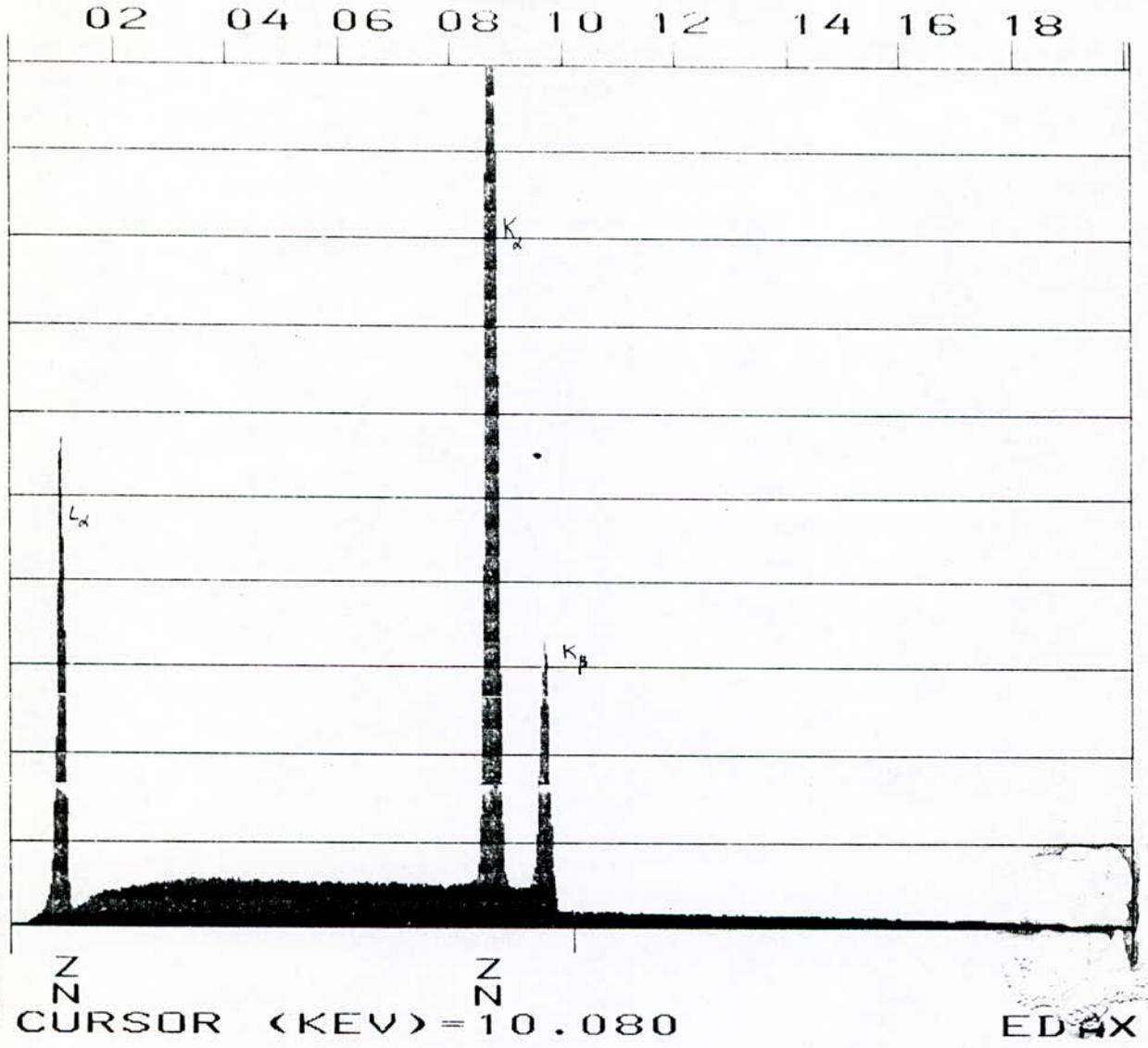


Fig. 18: Résultat de l'EDAX.

IV.3. PRESENTATION DES RESULTATS OBTENUS .

Les résultats concernent l'évolution de la morphologie du dépôt et les rendements énergétiques, en fonction des paramètres opératoires employés.

IV.3.1. ASPECT MORPHOLOGIQUE .

IV.3.1.1. ETUDE DE LA FORME DES GRAINS .

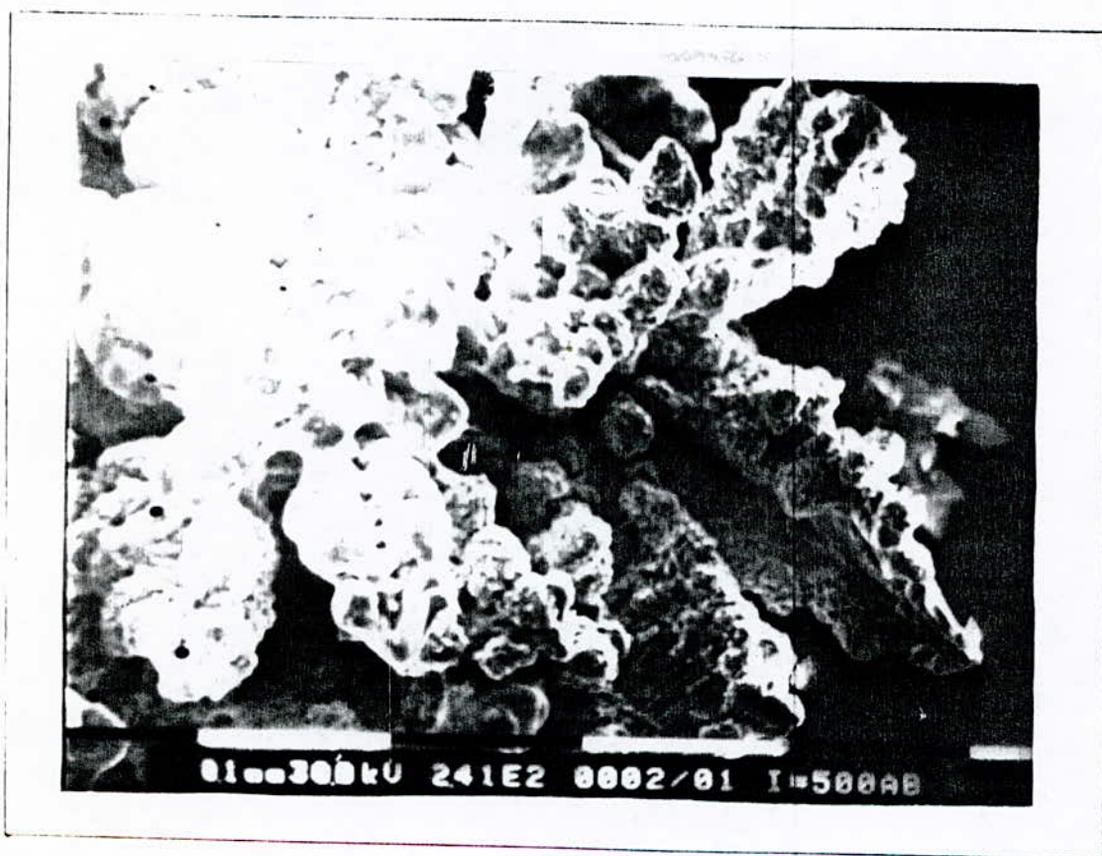
(1) Effet de la densité de courant.

Les observations par microscopie à balayage montrent une évolution nette de la forme du dépôt en élevant la densité de courant de 500 à 1500 A/m². Sur la face de l'électrode; elle passe d'une forme spongieuse à une forme rocailleuse fine; aux bords de l'électrode, d'une forme dendritique à branches grossières à une forme dendritique fine (voir planches I, II, III, IV, V).

Cela s'explique par le fait qu'en augmentant la densité de courant, la diffusion devient insuffisante à satisfaire la croissance des germes devant l'augmentation et la multiplication du nombre de sites de germination, ce qui favorise une forme dendritique (ou rocailleuse) plutôt que spongieuse.



a) à la face de l'électrode.

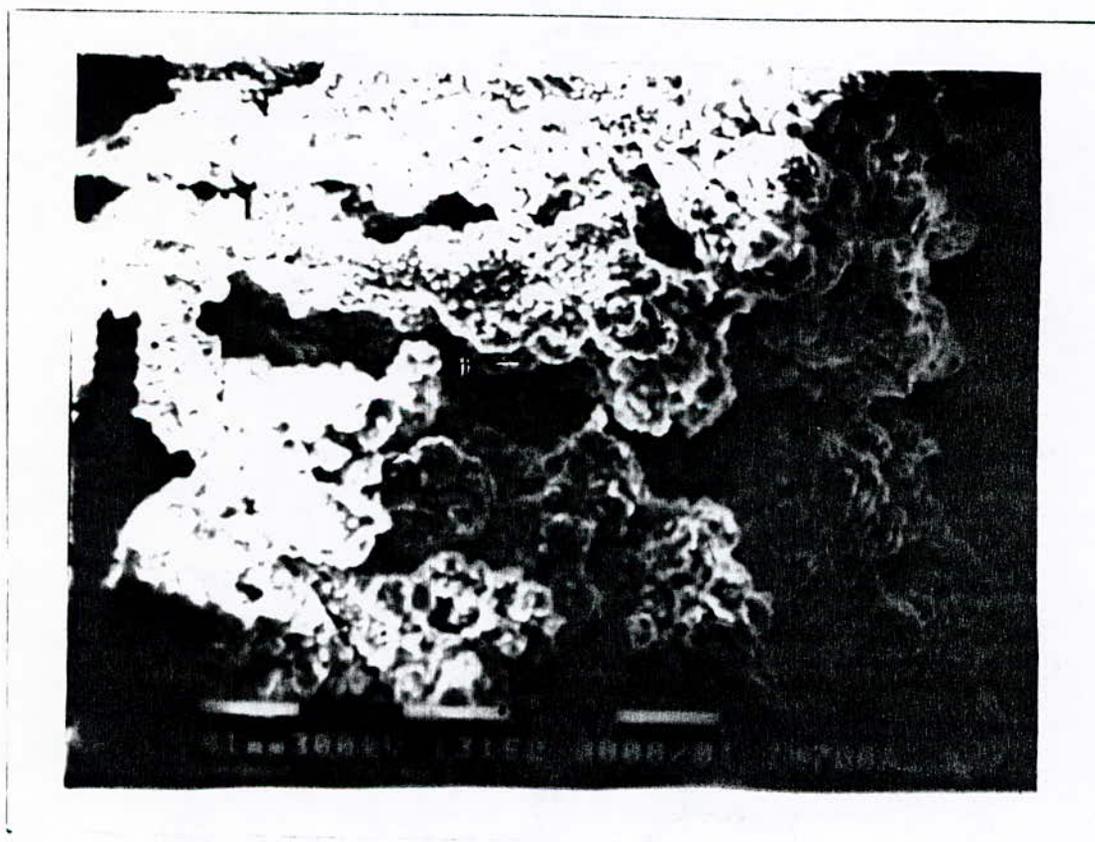


b) au bord de l'électrode

PLANCHE I: Forme de la poudre pour $i = 500 \text{ A. m}^{-2}$
($T = 40^\circ\text{C}$; $60\text{g} / \text{l ZnO}$; $d = 4\text{cm}$; $t = 2\text{h}$)

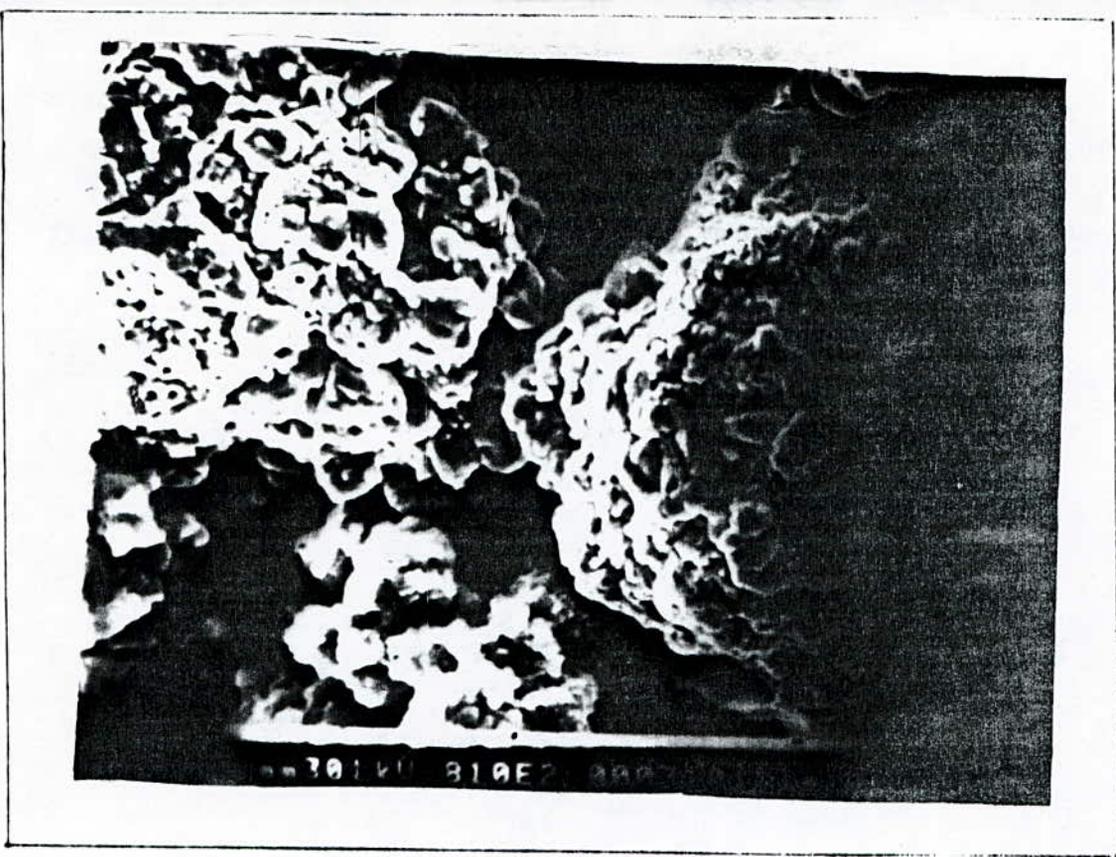


a) à la face de l'électrode

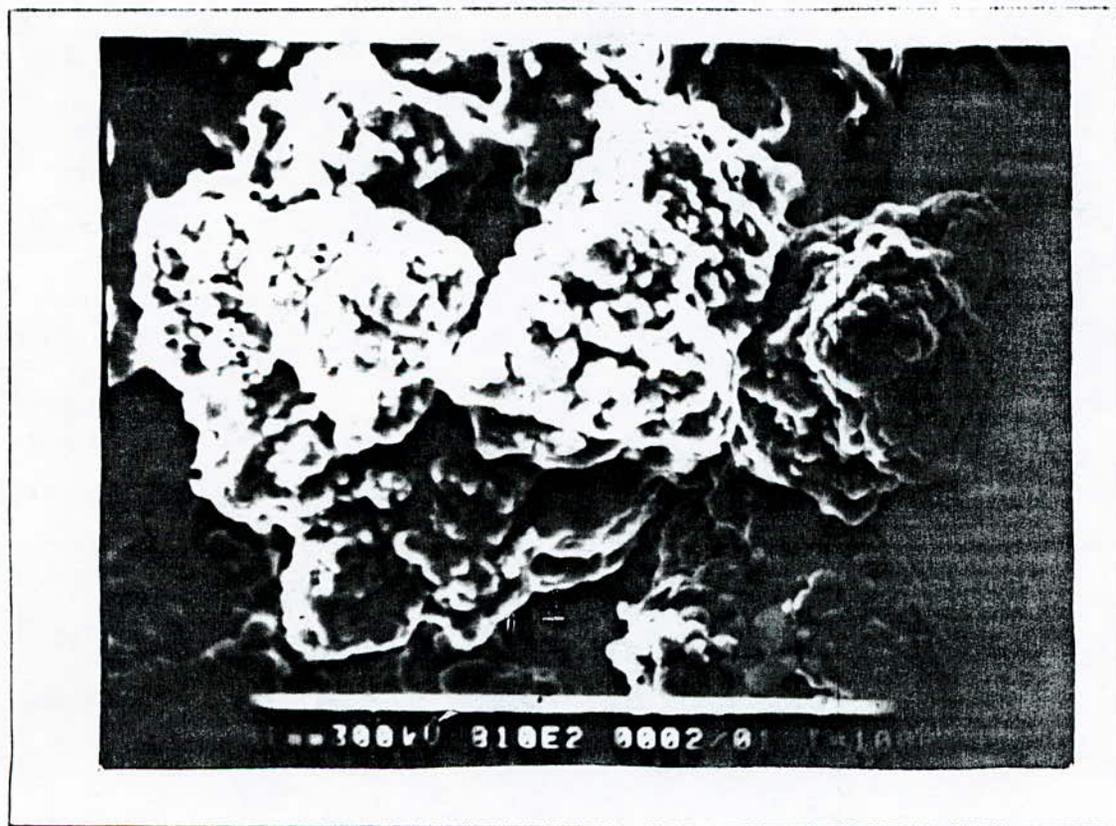


b) au bord de l'électrode

PLANCHE II : Forme de la poudre $i = 700 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$
 ($T=40^\circ\text{C}$; 60g/l ZnO ; $d=4\text{cm}$; $t = 2\text{h}$).
 (4A)

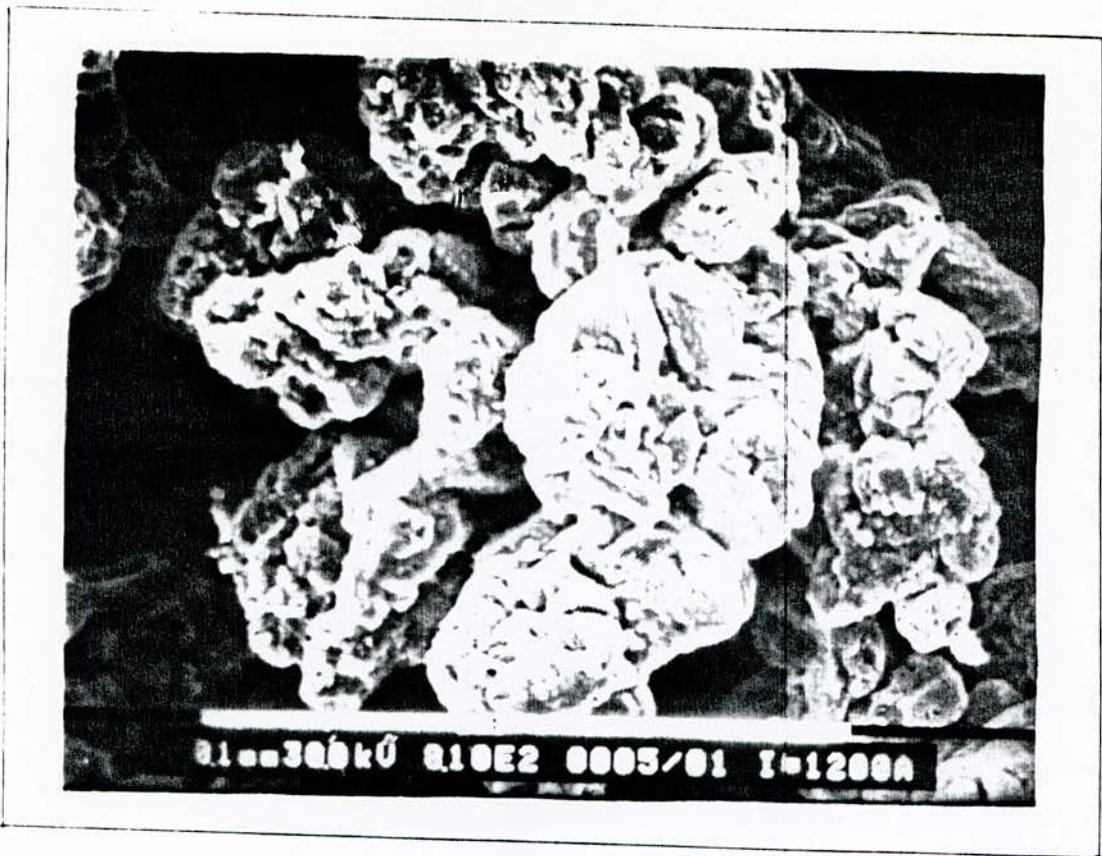


a) à la face de l'électrode



b) au bord de l'électrode

PLANCHE III : Forme de la poudre pour $i=1000A.m$
($T= 40^{\circ} C$; $60g / l ZnO$; $d=4cm$; $t=2h$).



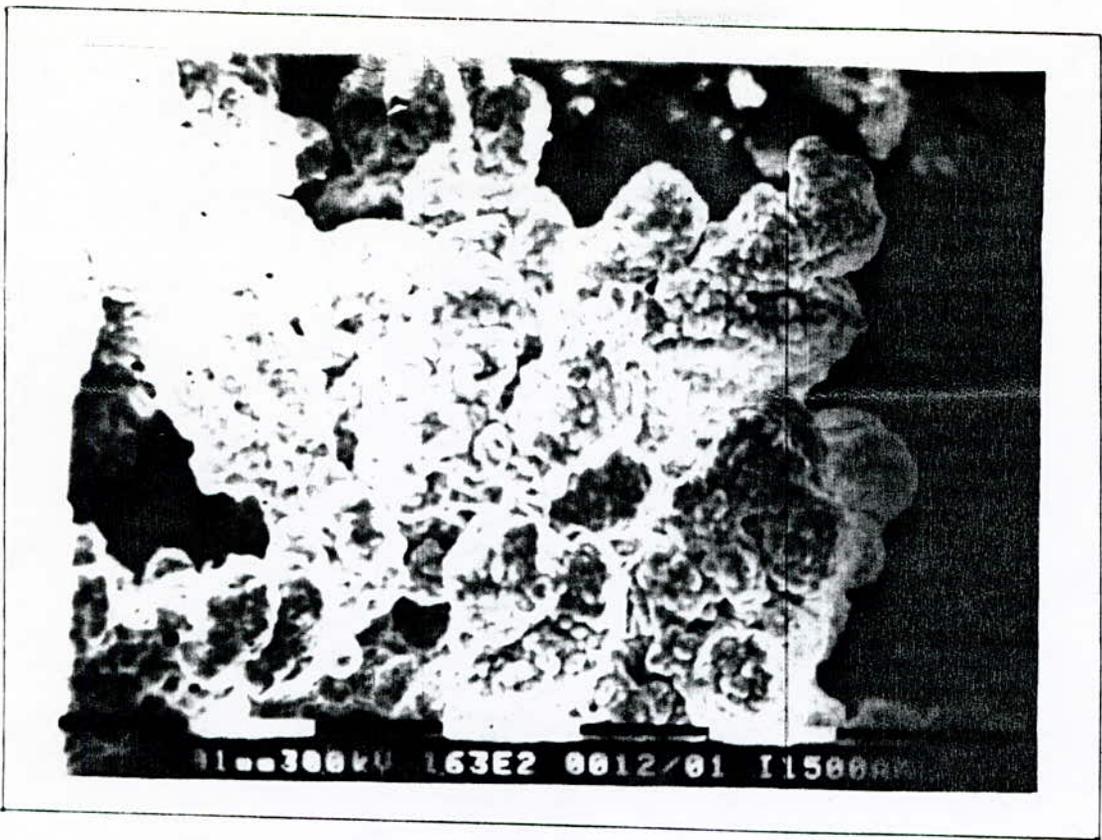
a) à la face de l'électrode



b) au bord de l'électrode

PLANCHE IV : Forme de la poudre pour $i = 1200 \text{ A.m}^{-2}$

($T=40^\circ\text{C}$; 60g/l ZnO ; $d=4\text{cm}$; $t=2\text{h}$) .



a) à la face de l'électrode



b) au bord de l'électrode

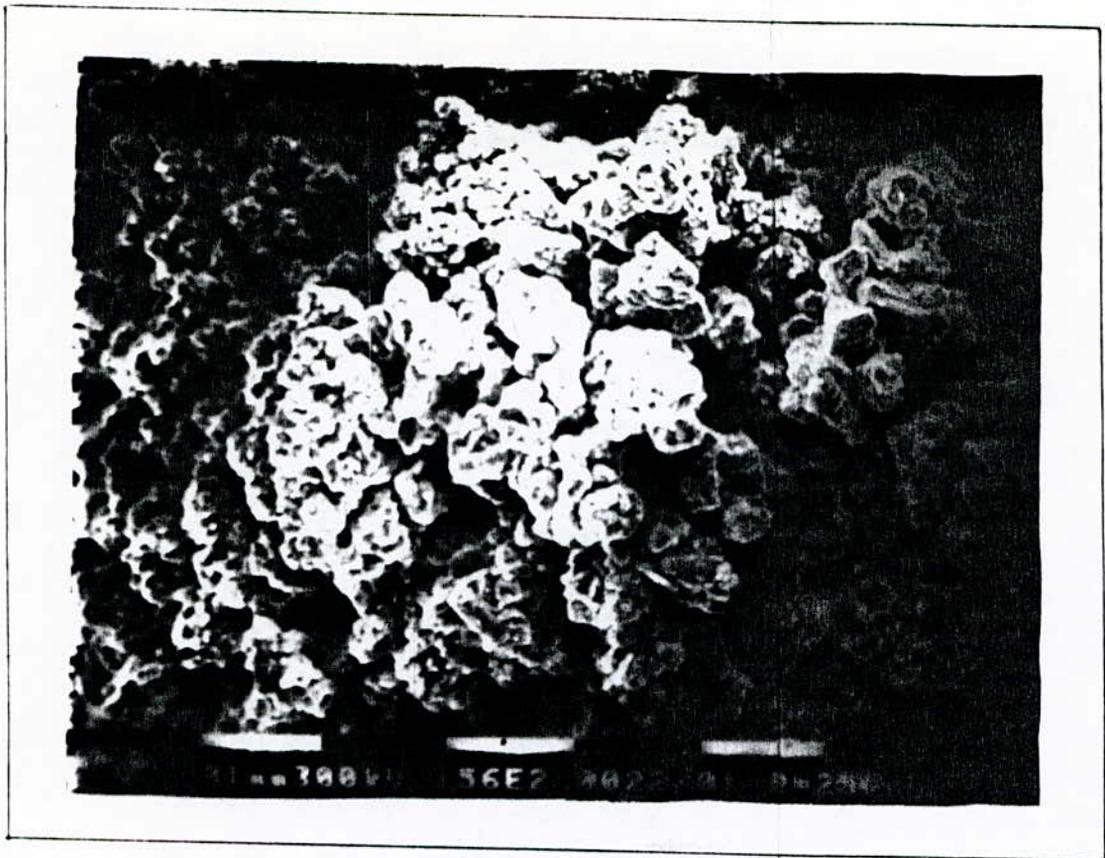
PLANCHE V: Forme de la poudre pour $i = 1500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$
 ($T=40^\circ\text{C}$; 60g/l ZnO ; $d=4\text{cm}$; $t=2\text{h}$) .

(2) Effet de la température du bain .

Les planches VI, VII, VIII obtenues par microscopie à balayage, montrent une évolution nette de la forme des grains avec l'élévation de la température de 25 à 74°C. En effet, les poudres produites passent d'une forme rocailleuse à une forme spongieuse sur la face de la cathode, et d'une forme dendritique à une forme rocailleuse aux bords de la cathode.

Cette variation de forme est contrôlée essentiellement par la vitesse de déplacement des cations, qui, à son tour, est fonction de la température du bain.

Donc plus la température est élevée, plus la polarisation cathodique diminue, d'une part, et plus la vitesse de diffusion est plus importante d'autre part. Ce qui favorise en somme, la vitesse de croissance des germes au détriment de l'apparition d'autres.

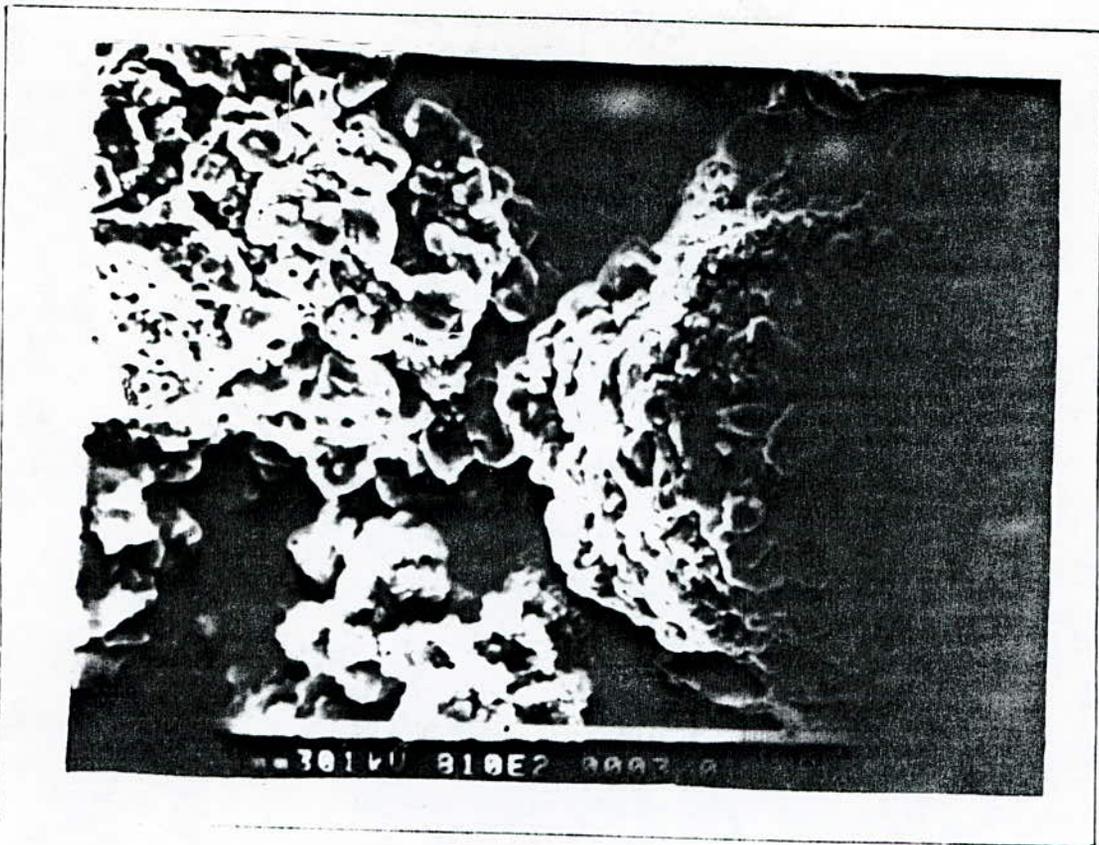


a) à la face de l'électrode

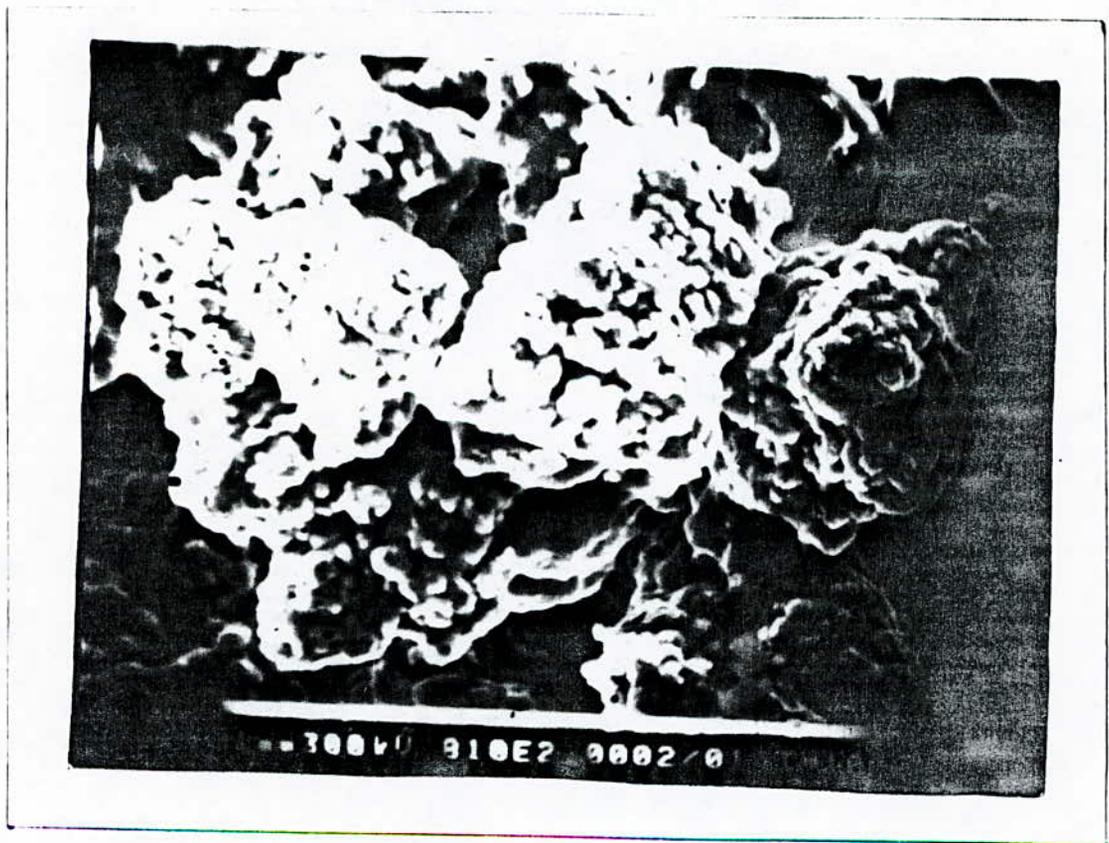


b) au bord de l'électrode

PLANCHE VI : Forme de la poudre pour $T = 25^{\circ}\text{C}$
($i=1000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$; 60f/l ZnO ; $d=4\text{cm}$; $t=2\text{h}$).



a) à la face de l'électrode

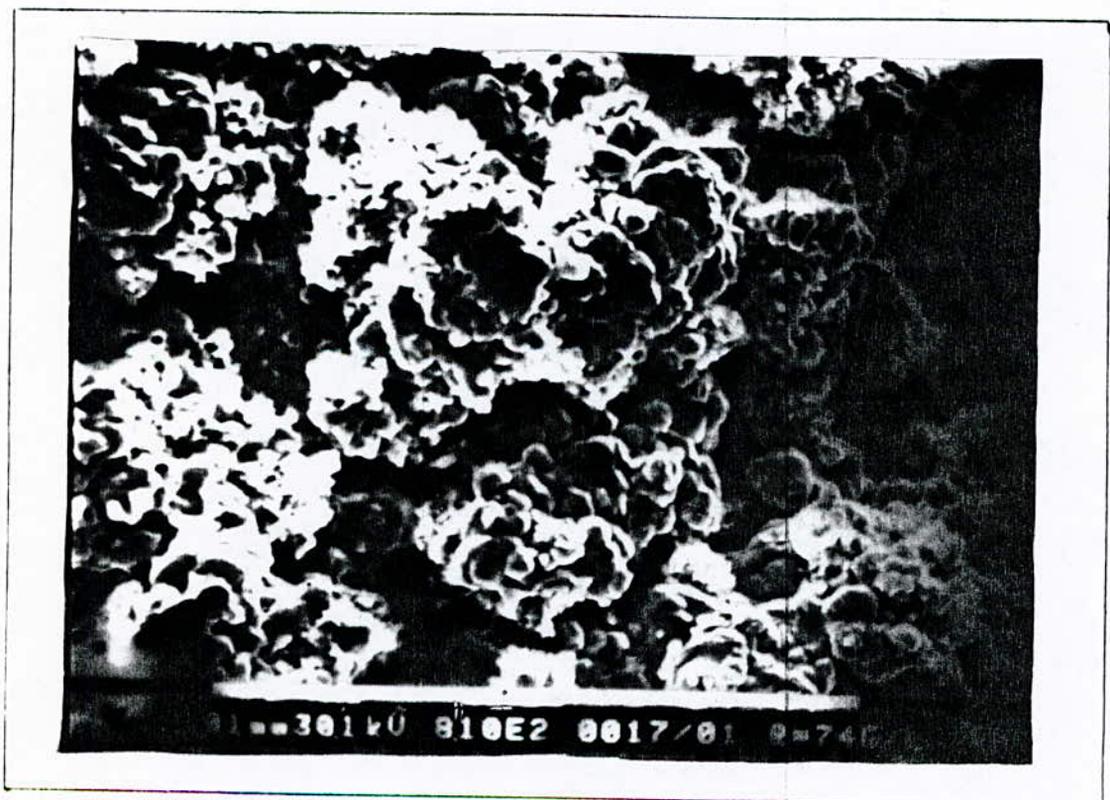


b) au bord de l'électrode

PLANCHE VII : Forme de la poudre pour $T = 40^{\circ}\text{C}$
 ($i=1000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$; 60g/l ZnO ; $d=4\text{cm}$; $t=2\text{h}$).



a) à la face de l'électrode



b) au bord de l'électrode

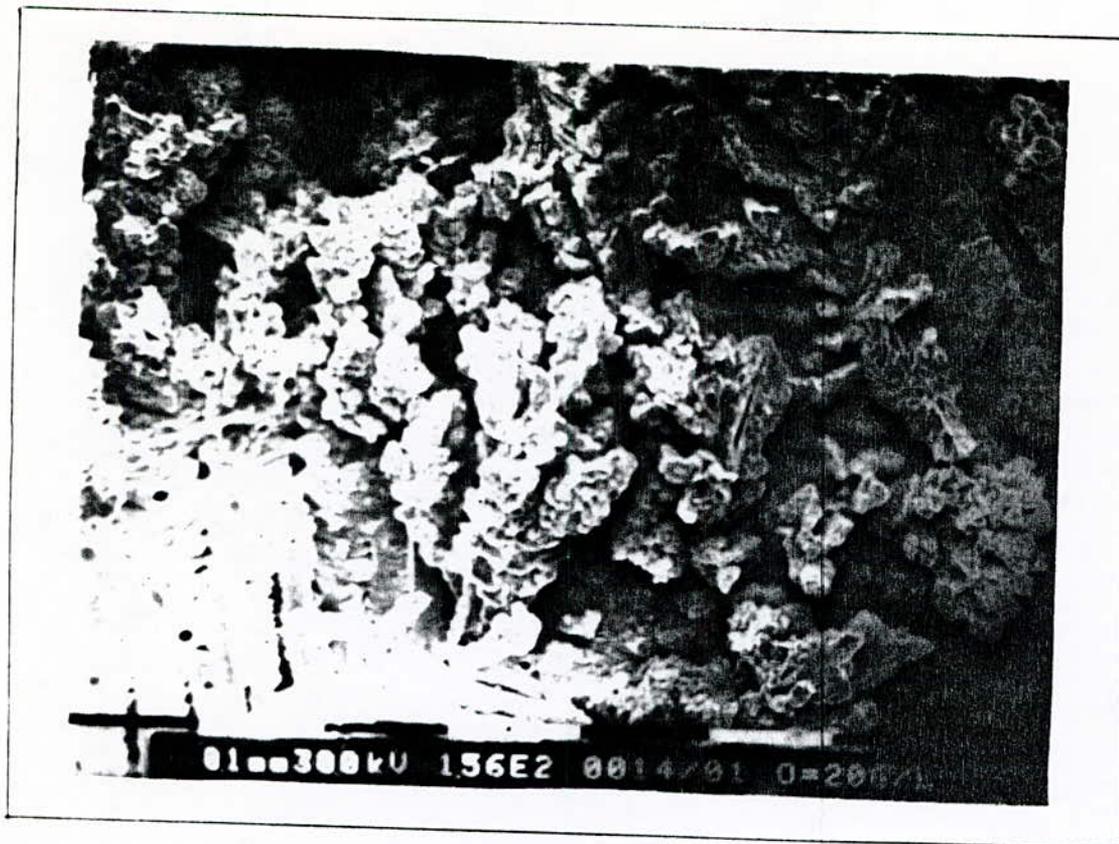
PLANCHE VIII : Forme de la poudre pour $T = 74^{\circ}\text{C}$

($i=1000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$; 60g/l ZnO ; $d=4\text{cm}$; $t=2\text{h}$).

(3) Effet de la concentration du bain en ZnO .

Les planches IX,X, prises au microscope à balayage montrent une évolution nette de la forme des grains avec la diminution de la concentration des ions Zn^{2+} . En effet, elle passe d'une forme rocailleuse à une forme dendritique avec branches secondaires rocailleuses fines, sur la face de la cathode; et d'une forme dendritique rocailleuse à une forme dendritique fine aux bords.

En effet, une faible concentration augmente la polarisation, donc favorise une structure fine.

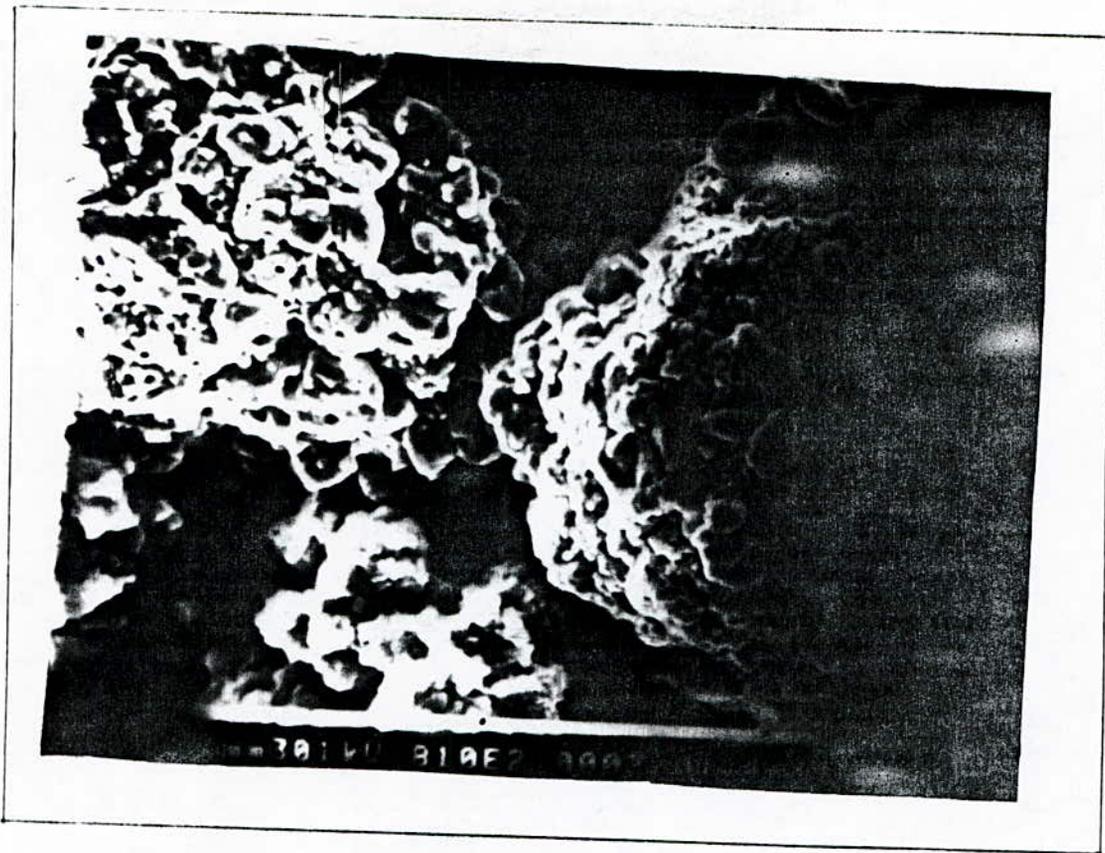


a) à la face de l'électrode

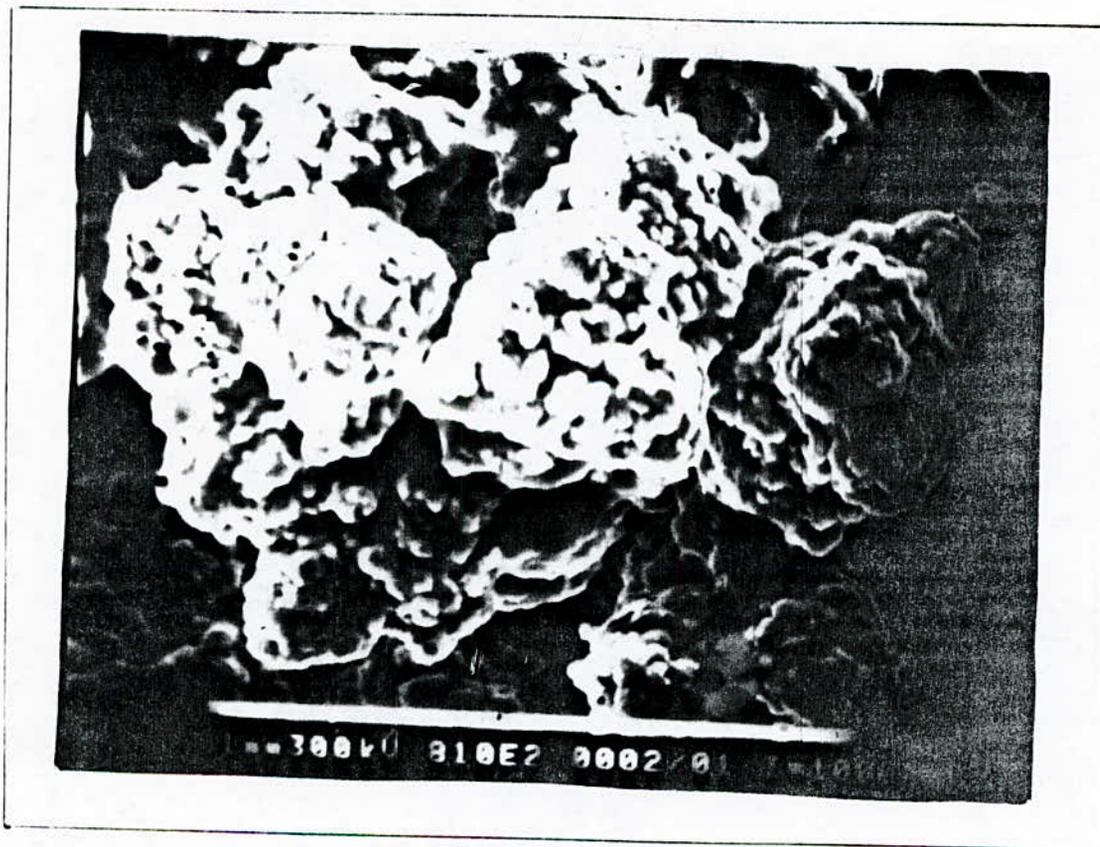


b) au bord de l'électrode

PLANCHE IX : Forme de la poudre pour 20 g/l
($i=1000A/m^2$; $T=40^{\circ}C$; $d=4cm$; $t=2h$).



a) à la face de l'électrode



b) au bord de l'électrode

PLANCHE X : Forme de la poudre pour 60 g/l
($i=1000A/m^2$; $T=40^\circ C$; $d=4cm$; $t=2h$).

IV.3.1.2. ETUDE DE LA TAILLE DES GAINS .

La figure 19 représente un échantillon pris pour l'analyse d'image.

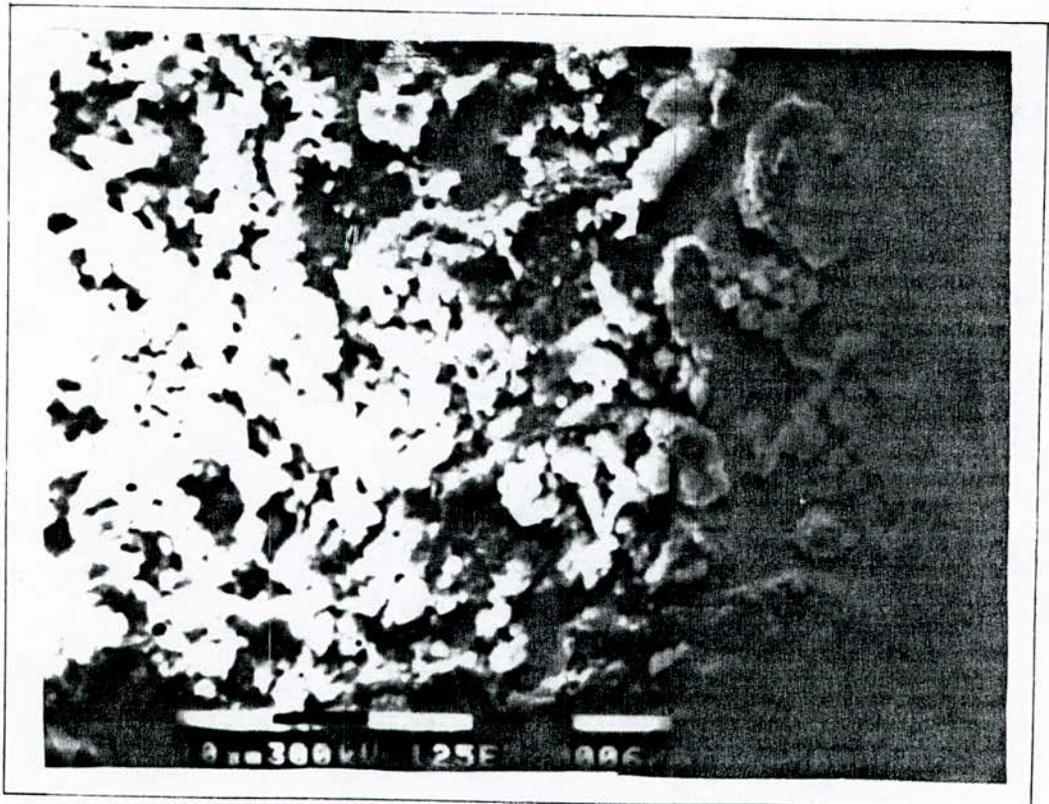


Fig.19: Poudre désagglomérée.

Il faut noter que l'analyse d'image se base sur des calculs statistiques (échantillonnage). Mais l'évolution de la taille moyenne peut donner de bonnes informations sur l'effet des paramètres expérimentaux.

(1) Influence de la densité de courant .

En mesurant la taille moyenne des grains pour chaque échantillon, on constate que plus la densité de courant augmente et plus la taille des grains diminue (voir figures 1,2,3,4,5 de l'annexe).

Ce constat est récapitulé dans le tableau 3 et la figure 20.

densité de courant (A/m^2)	500	700	1000	1200	1500
d_{moy} (μm)	4.09	3.62	4.25	3.55	2.76

Tableau 3: Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la densité de courant

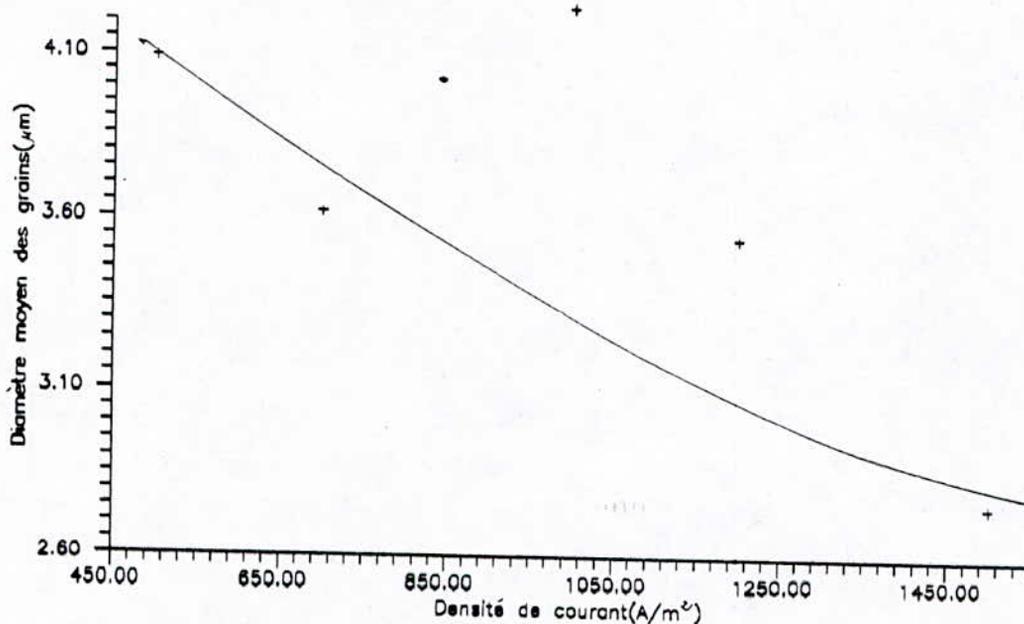


Fig. : Taille moyenne des grains pour différentes densités de courant
($T=40^{\circ}C$; $60g/l$ ZnO; $7.5M$ NaOH; $dist=4cm$)

Ce fait est la conséquence d'une augmentation du nombre de sites de germination car le nombre de cations déchargés sur la surface cathodique est plus important, ce qui favorise la formation de nombreux petits cristaux .

(2) Influence de la température .

En mesurant la taille moyenne des grains pour chaque échantillon, on constate que plus la température augmente et plus la taille moyenne des grains augmente (voir figure 6,3,7 de l'annexe).

Ce constat est récapitulé dans le tableau 4 et la figure 21.

température(°C)	25	40	74
d_{moy} (μm)	3.74	4.25	5.47

Tableau 4 : évolution du diamètre moyen des grains en fonction de la température

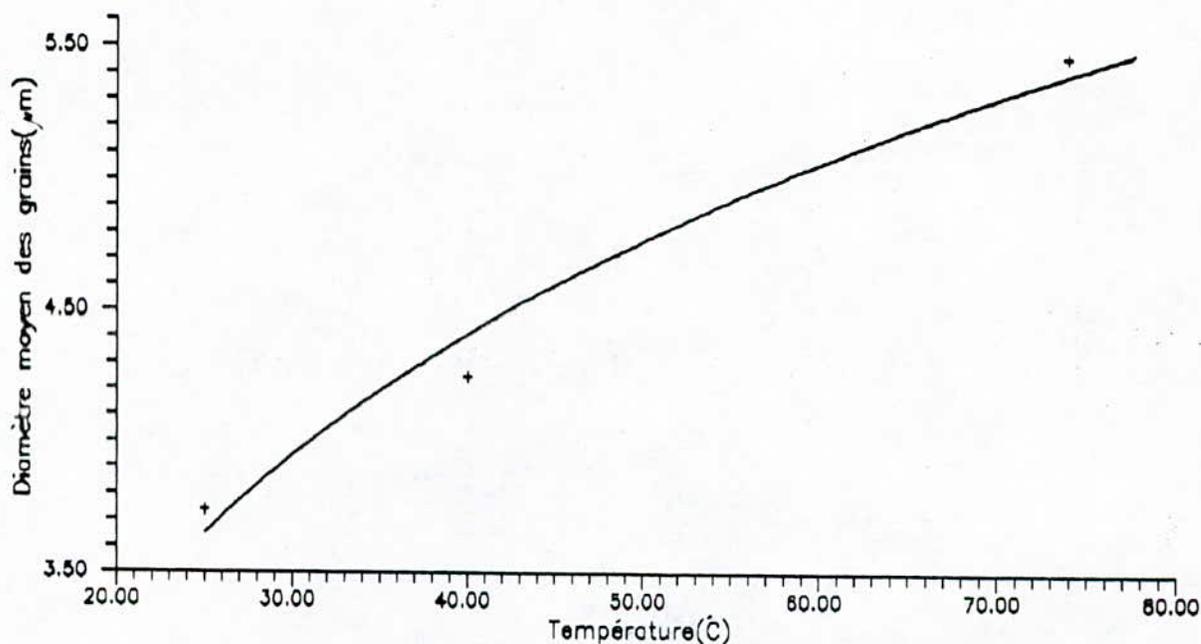


Fig. : Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la température
($i=1000\text{A}/\text{m}^2$; $60\text{g}/\text{l}$ ZnO; 7.5M NaOH; $\text{dist}=4\text{cm}$)

Ceci s'explique, par le fait qu'une élévation de la température active la diffusion, qui enrichit en cations la couche de diffusion à la cathode d'une part, et rend d'autre part, plus facile la décharge de ces mêmes cations par l'abaissement de la surtension, ce qui favorise la croissance des germes existants ainsi que l'apparition d'autres germes.

(3) Influence de la concentration de ZnO .

En mesurant la taille moyenne des grains pour chaque échantillon, on constate que plus la concentration en Zn^{2+} augmente et plus la taille des grains augmente (voir figure 3,8 de l'annexe).

Le tableau 5 résume ce constat.

concentration en ZnO (g/l)	60	20
d_{moy} (μm)	4.25	3.64
d_{max} (μm)	9.09	9.09

Tableau 5 : évolution du diamètre moyen des grains en fonction de la concentration de ZnO.

IV.3.1.3. TABLEAU RECAPITULATIF DE L'EVOLUTION MORPHOLOGIQUE DE LA POUDRE EN FONCTION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX.

Nous récapitulons ici les évolutions morphologique principales obtenues en faisant varier le densité de courant d'électrolyte, la température et la concentration du bain en ZnO (figure 6).

poudre En augmentant	évolution de la forme de la poudre	evolution de la taille moyenne de la poudre
densité de courant	elle passe d'une forme spongieuse à une forme dendritique	elle devient plus fine
température	elle passe d'une forme dendritique (ou rocaillieuse) à une forme spongieuse	elle devient plus grossière
concentration du bain en ZnO	elle passe d'une forme dendritique à une forme spongieuse (ou rocaillieuse)	elle devient plus grossière

Tableau 6 : Evolution de la morphologie de la poudre en fonction des paramètres expérimentaux

IV.3.2. ASPECT ENERGETIQUE .

Tous les paramètres expérimentaux ont été examinés lors de cette étude pour définir leur effet individuel sur l'aspect énergétique ainsi que le rendement faradique.

IV.3.2.1. EFFET DE LA DENSITE DE COURANT .

Il faut tout d'abord évaluer et interpréter les résultats directs obtenus, c'est à dire l'évolution de la tension de cellule en fonction du temps pour le paramètre étudié (voir figure 22).

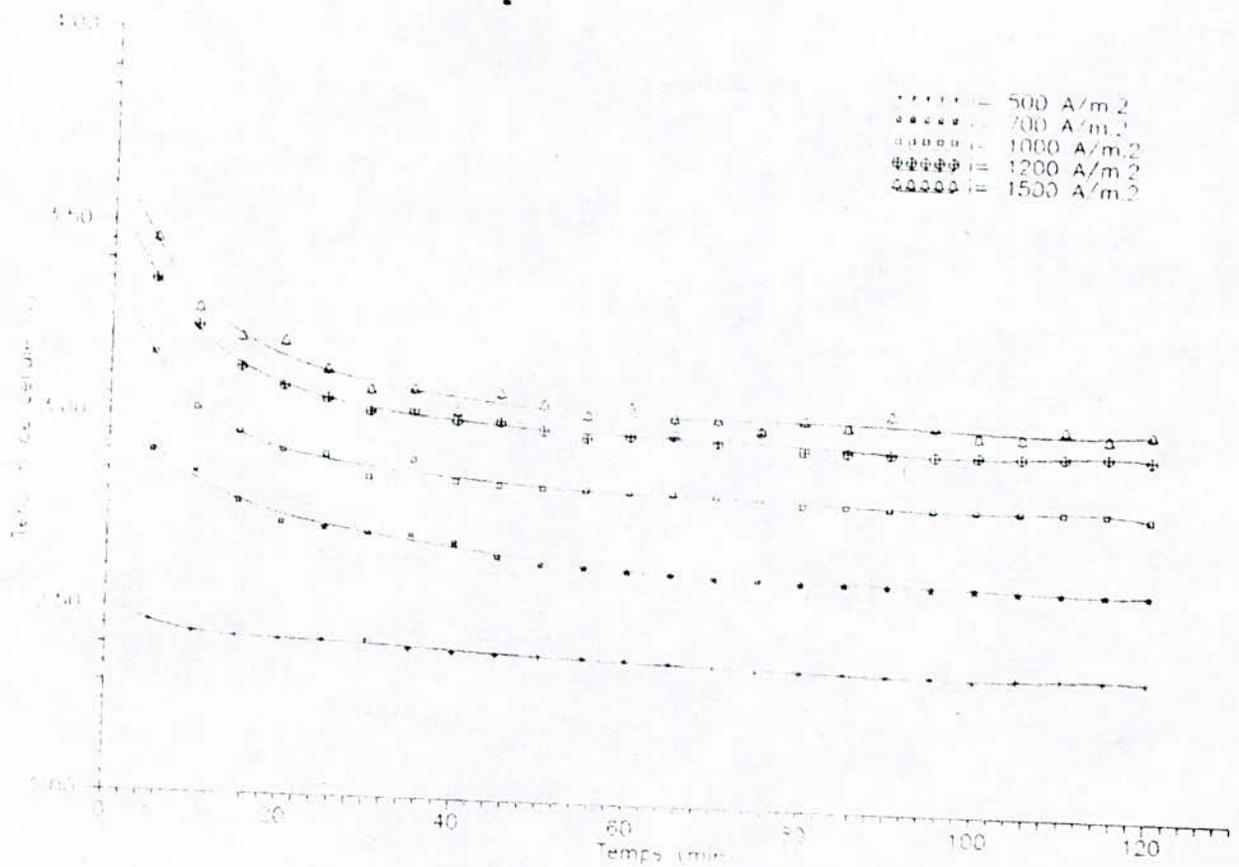


Fig. Evolution de la tension de cellule en fonction du temps pour différentes densités de courant
(T=40°C; 60g/l ZnO; 7.5M NaOH; d=4cm; Cathode Mg)

(1) Interprétation de l'allure des courbes de la tension de cellule en fonction du temps .

On peut faire les remarques et les interprétations suivantes sur l'allure des courbes :

Au début de l'électrolyse, la tension de cellule a tendance à diminuer au fur et à mesure que le dépôt se fait, cela s'explique par l'augmentation de la surface active de l'électrode qui implique la diminution de la densité de courant réelle. La disparition graduelle de l'évolution d'hydrogène exclut les différents processus d'adsorption et de dégagement gazeux qui sont les lieux de surtensions; cela pourra éventuellement interrompre aussi quelques processus de dépôt de zinc à la cathode.

Au début de l'électrolyse, la diminution de la tension de cellule est d'autant plus rapide que la densité de courant appliquée est grande. Une densité de courant élevée favorise la formation de grains fins (cf IV.3.2.1) ce qui signifie une augmentation considérable de la surface spécifique des grains, alors une surface cathodique plus grande ce qui fait que la tension de cellule a tendance à diminuer rapidement (par diminution rapide de la densité de courant). Aussi, une grande densité de courant augmente le rendement (cf II.5.4) c'est à dire que le dégagement d'hydrogène est moindre (toujours au début de l'électrolyse), ce qui implique que la surtension d'hydrogène est diminuée rapidement. La réaction autocatalytique de la formation de Zn_{ads}^+ (cf II.5.1(3)) a tendance à disparaître au fur et à mesure que la densité de courant augmente, elle entraîne alors une baisse en surtension.

Une stabilisation de la tension de cellule est remarquée après 90 minutes d'électrolyse. On peut la justifier par une quasistabilisation de la densité de courant réelle due à une stabilisation de la surface active d'électrode.

Une stabilisation de la densité de courant aussi règle les réactions à la cathode, et les surtensions correspondantes.

La figure 23 présente l'effet de la densité de courant sur la tension stabilisée de cellule. Ainsi en augmentant la densité de courant, la tension de cellule augmente entraînant une élévation de l'énergie spécifique.

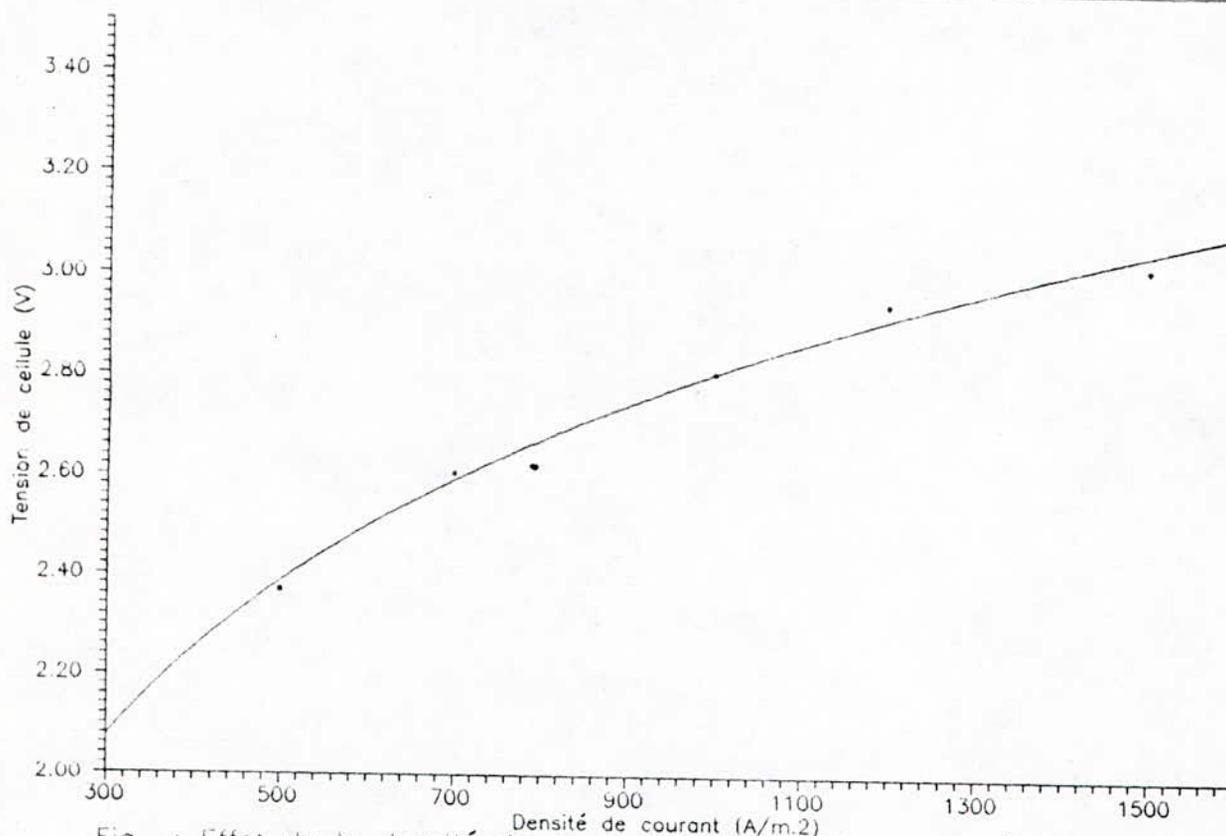


Fig : Effet de la densité de courant sur la tension stabilisée de cellule pour un temps supérieur à 90 minutes

(T=40°C; 60g/ZnO; 7.5M NaOH; d=4cm; Cathode Mg)

(2) Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la densité de courant .

Cette évolution est représentée dans le tableau 7 ainsi que la figure 24, avec une incertitude de calcul de 0,01 kWh/kg pour l'énergie spécifique.

densité de courant (A/m ²)	500	700	1000	1200	1500
énergie spécifique (kWh/kg)	1.96	2.19	2.35	2.48	2.53

Tableau 7 : Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la densité de courant.

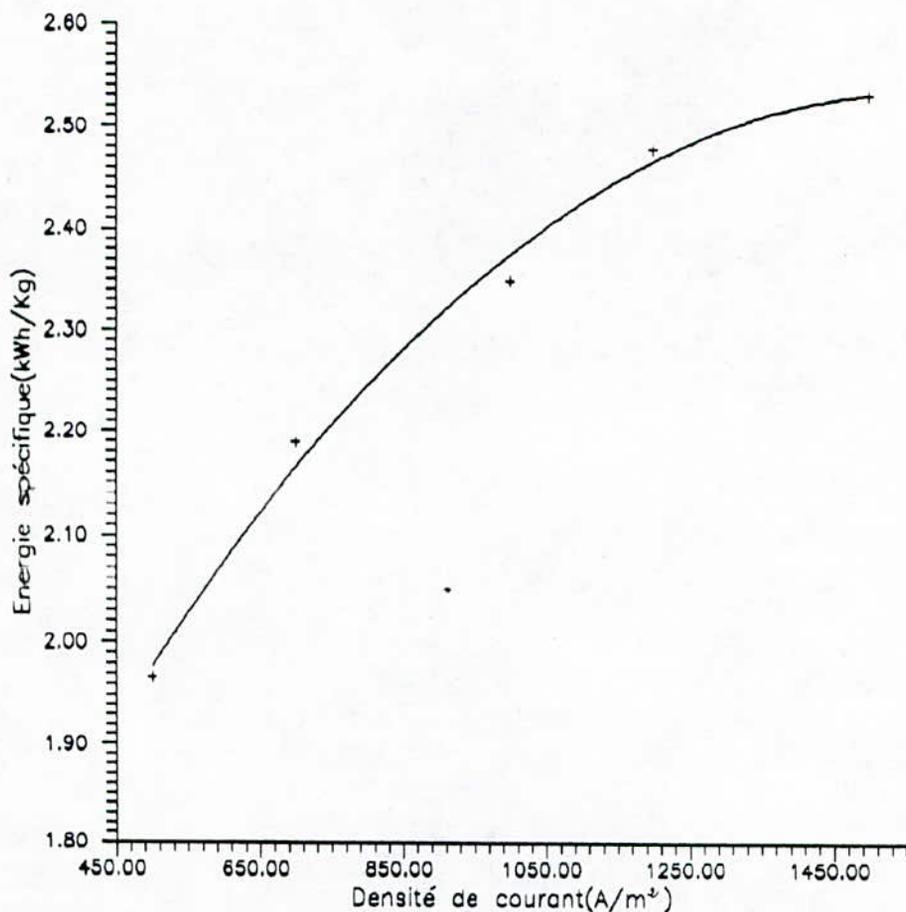


Fig. : Effet de la densité de courant sur l'énergie spécifique
($T=40^{\circ}\text{C}$; 60g/l ZnO ; 7.5M NaOH ; $d=4\text{cm}$)

Discussion : En diminuant la densité de courant, l'énergie spécifique diminue, mais avec une faible productivité (voir tableau 8 et figure 25).

densité de courant (A/m ²)	500	700	1000	1200	1500
productivité (kg/m ² jour)	14.31	20.49	28.62	35.13	43.91

Tableau 8 : Evolution de la productivité en fonction de la densité de courant

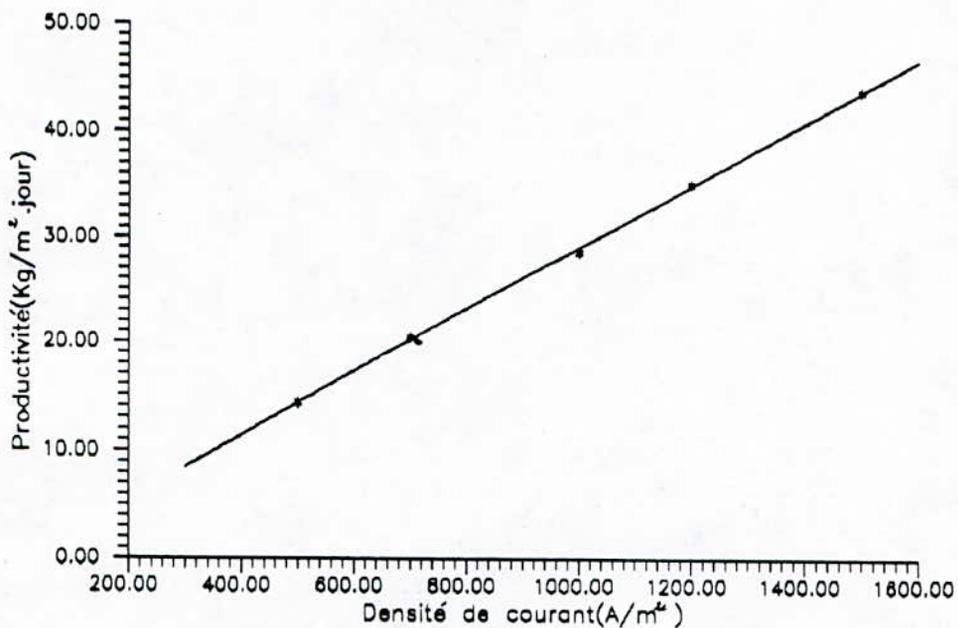


Fig. : Evolution de productivité en fonction de la densité de courant

Nous déduisons donc la valeur de 1000 A/m² comme densité de courant optimale en s'appuyant sur le compromis : grande productivité et faible énergie spécifique.

IV.3.2.2. EFFET DE LA TEMPERATURE .

(1) Evolution de la tension de cellule en fonction du temps .

Les figures 26 et 27 montrent respectivement l'évolution de la tension de cellule en fonction du temps pour différentes températures, et la tension stabilisée de cellule en fonction de la température

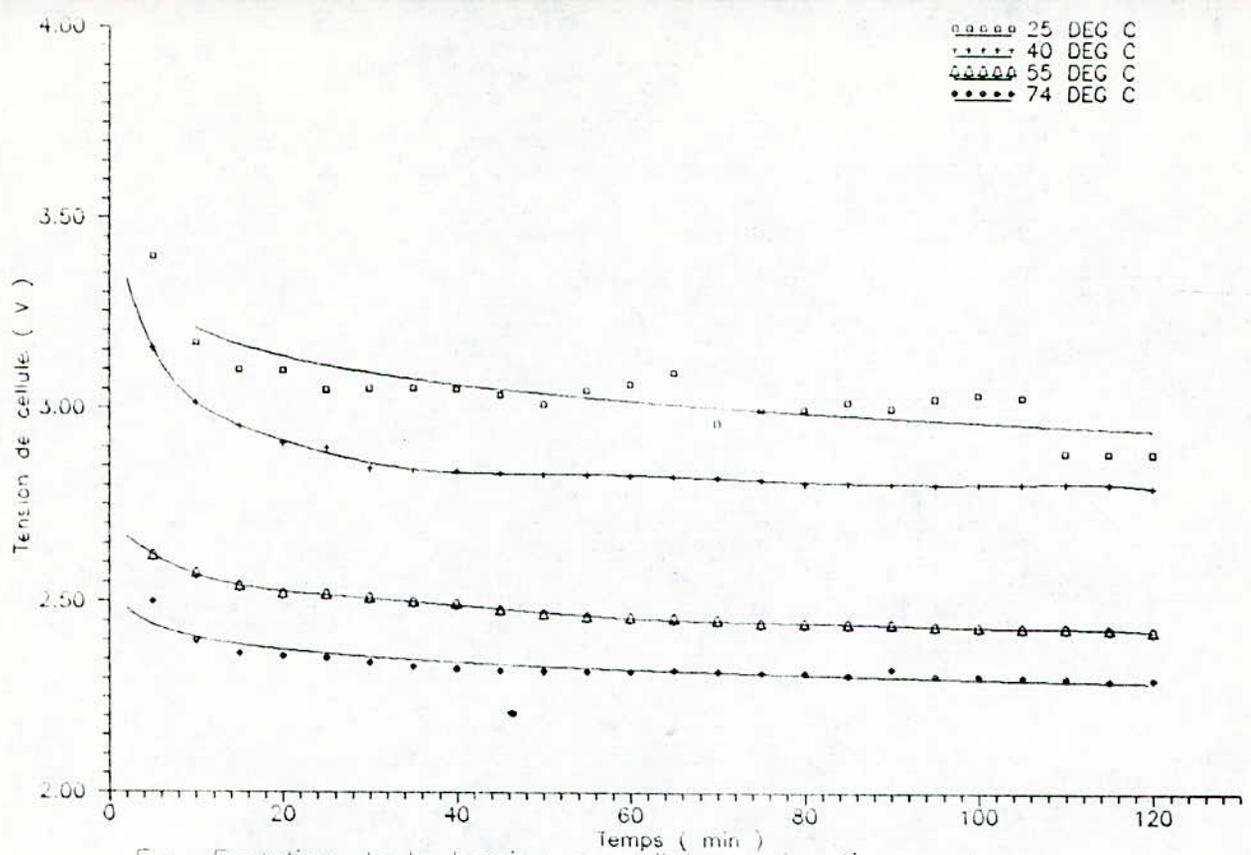


Fig Evolution de la tension de cellule en fonction au temps pour différentes températures
 ($i=1000A/m$; $60g/l$ ZnO; $7.5M$ NaOH; $d=4cm$; cathode Mg)

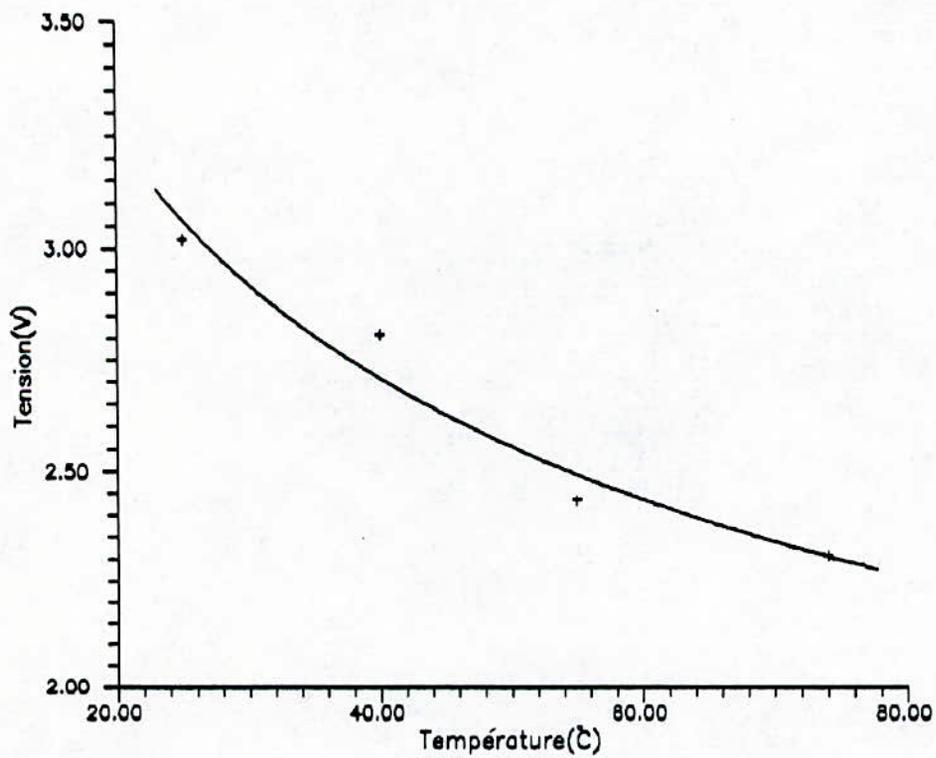


Fig. :Effet de la température sur la tension stabilisée de cellule(après 90 min)
 ($i=1000A/m^2$; $60g/l$ ZnO; $7.5M$ NaOH; $d=4cm$)

En augmentant la température, la conductivité de la solution a tendance à augmenter (voir figure 28) causant la diminution de la surtension de résistance (cf II.6.2.2), donc la tension de cellule et aussi abaissée. Une température élevée cause aussi la diminution des différentes surtensions de transfert et de concentration.

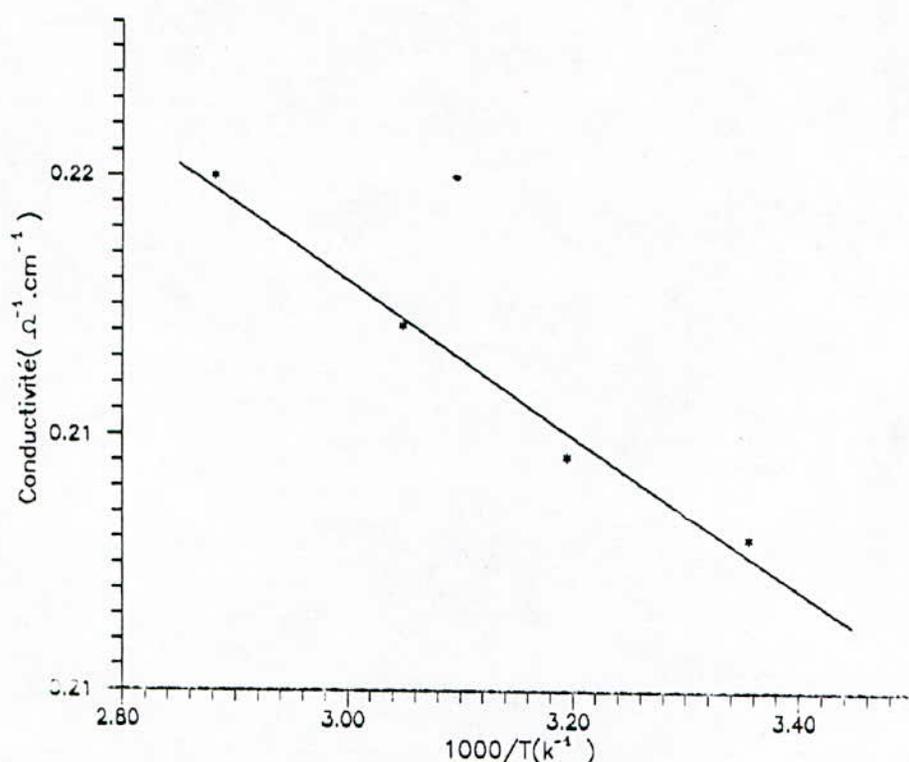


Fig. : Evolution de la conductivité calculée en fonction de la température pour une solution de 60g/l ZnO et 7.5M NaOH.

(2) Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la température :

Une élévation de la température cause directement une baisse de la tension de cellule, alors une baisse de l'énergie spécifique (voir tableau 9 et figure 29).

Température (°C)	25	40	55	74
Energie spécifique (kWh/kg)	2.50	2.35	2.03	1.92

Tableau 9: Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la température

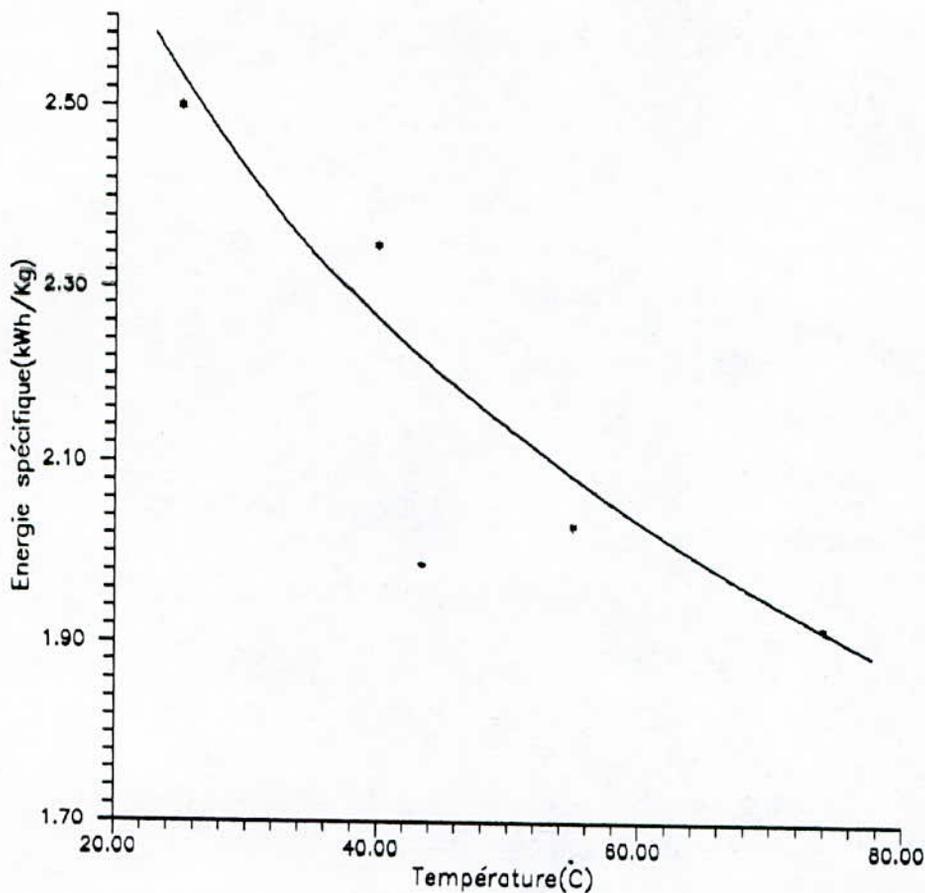


Fig. :Effet de la température sur l'énergie spécifique
($i=1000A/m^2$; $60g/l$ ZnO; $7.5M$ NaOH; $d=4cm$)

Discussion : En augmentant la température de 25 à 74°C, nous aurons un gain énergétique de 0,58 kWh/kg. Donc une élévation de la température jusqu'à 74°C est intéressante pour la pratique industrielle.

IV.3.2.3. EFFET DE LA DISTANCE ENTRE ELECTRODES :

(1) Evolution de la tension de cellule en fonction du temps:

A partir de la figure 30, nous remarquons qu'une diminution de la distance entre électrodes entraîne une diminution de la tension de cellule.

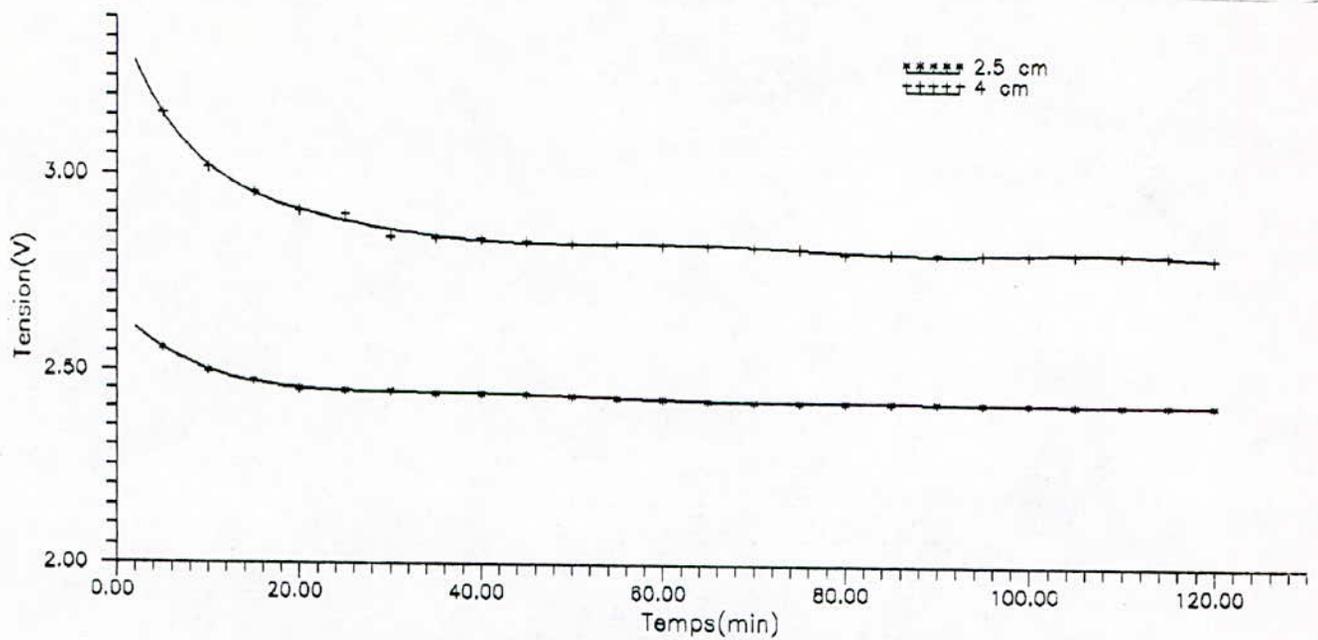


Fig. : Evolution de la tension de cellule en fonction du temps pour différentes distances entre électrodes ($i=1000\text{A/m}^2, T=40^\circ\text{C}, 60\text{g/l ZnO}, 7.5\text{M NaOH}$)

En effet la surtension de résistance (ohmique) peut être réduite en diminuant la distance entre électrodes (cf. II.2.2), et l'énergie spécifique va de même (voir tableau 10).

distance entre électrode (cm)	2.5	4
Énergie spécifique(kwh/kg)	2.00	2.35

Tableau 10: effet de la distance entre électrodes sur l'énergie spécifique

Discussion : On peut diminuer la distance entre électrodes dans la mesure où on n'a pas de développement de protubérances (sous forme de dendrites) aux bords de l'électrode.

En fait des études [1] ont montré qu'une augmentation de la distance entre électrodes favorisent une condensation des lignes de courants aux bords supérieurs et inférieurs. (voir figure 31), ce qui entraîne un développement dendritique en ces points (protubérances).

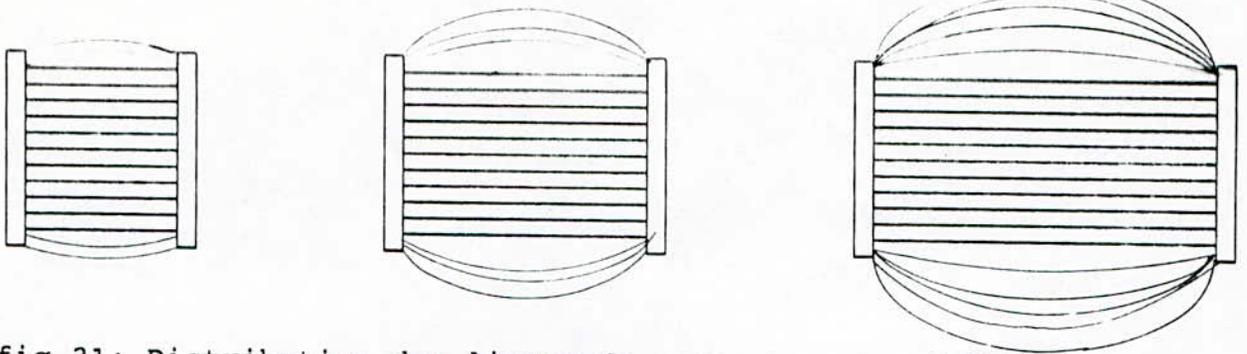


fig 31: Distribution des lignes de courants pour différentes distances entre électrodes.

L'électrode en Mg présente un autre avantage. les dépôts de zinc sont légèrement adhérents, faciles, à récupérer par un simple outil mécanique, au fond de la cellule, chaque fois que le dépôt atteint une épaisseur critique.

Donc une diminution de la distance entre électrodes est sans risque, qui par ailleurs entraîne une diminution de l'énergie spécifique, qui n'est que de 2kWh/kg pour $d = 2,5$ cm.

IV.3.2.4. EFFET DE LA CONCENTRATION DE ZnO.

(1) Evolution de la tension de cellule en fonction du temps.

La figure 32 montre l'évolution de la tension de cellule en fonction du temps pour concentration de ZnO : 20g/l et 60g/l.

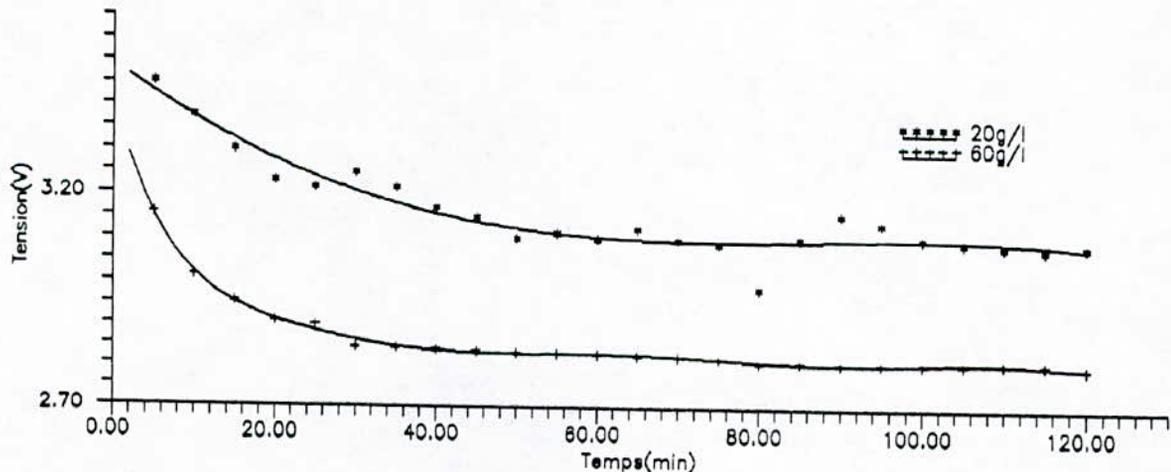


Fig. : Evolution de la tension de cellule en fonction du temps pour différentes concentrations de ZnO ($i=1000A/m^2$; $T=40C$; $d=4cm$; $7.5M$ NaOH)

Une élévation de la concentration de ZnO provoque une diminution de la polarisation cathodique, donc de la tension de cellule.

De même, l'énergie spécifique est diminuée (voir tableau 11)

concentration en ZnO^+ (g/l)	60	20
Energie spécifique(kwh/kg)	2.35	2.60

Tableau 11: Effet de la concentration de ZnO sur l'énergie spécifique

Discussion: un gain énergétique est obtenu en augmentant la concentration en ion Zn^{2+} , qui est de 60g/l comme valeur maximale. Un dispositif de maintien de cette concentration est pratiqué par addition périodique d'oxyde de zinc (en industrie).

IV.3.2.5. EFFET DE LA CONCENTRATION DU BAIN EN NaOH :

Une élévation de 7,5 M à 10 M de NaOH augmente la tension stabilisée de cellule de 0,033V (voir figure 33), ainsi que l'énergie spécifique de 0,05kwh/kg (voir tableau 12).

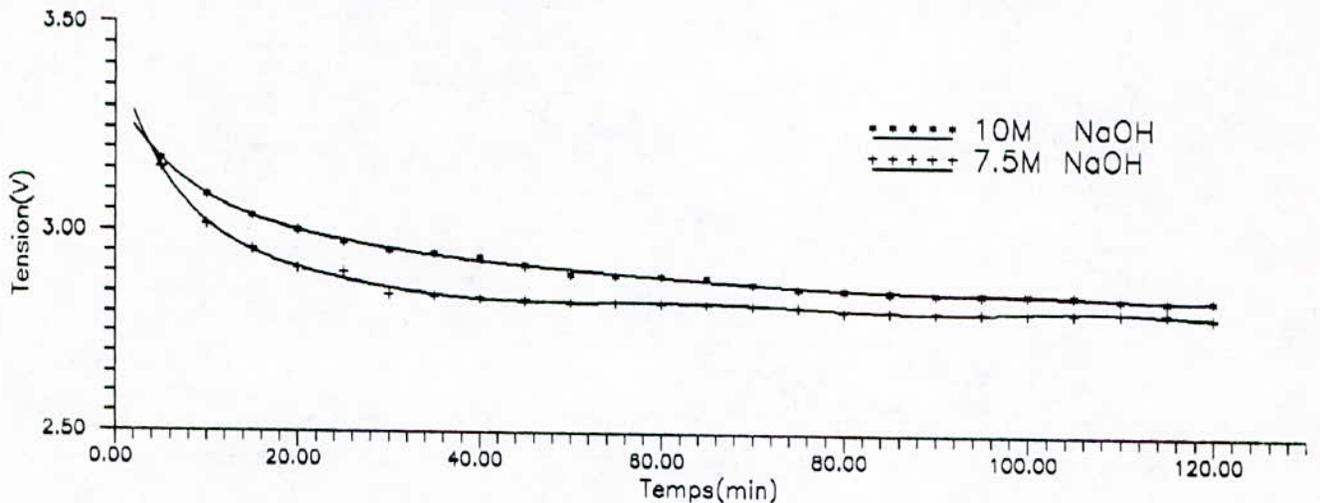


Fig. :Evolution de la tension de cellule en fonction du temps pour différentes concentrations de NaOH ($i=1000A/m^2$, $T=40^{\circ}C$, $d=4cm$, 60g/lZnO, cathode Mg)

concentration de NaOH (M)	7,5	10
Energie spécifique(kwh/kg)	2.35	2.40

Tableau 12: effet de la concentration de NaOH sur l'énergie spécifique

Discussion: La dissolution de l'oxyde de zinc dans les solutions alcalines demande un excès d'hydroxyde; mais au fur et à mesure que cette concentration augmente, les ions OH^- forment des complexes trop lourds avec les molécules d'eau ce qui diminuera la diffusion. Ainsi une élévation de la surtension est créée.

Pour une solution donnée du zinc, il est préférable d'utiliser juste la concentration d'hydroxyde pouvant le dissoudre (solution saturée en zinc).

IV.3.2.6. EFFET DE LA NATURE DE LA CATHODE :

Un changement de la nature de la cathode n'affectera pas la tension stabilisée ainsi que l'énergie spécifique (voir figure 34 et tableau 13).

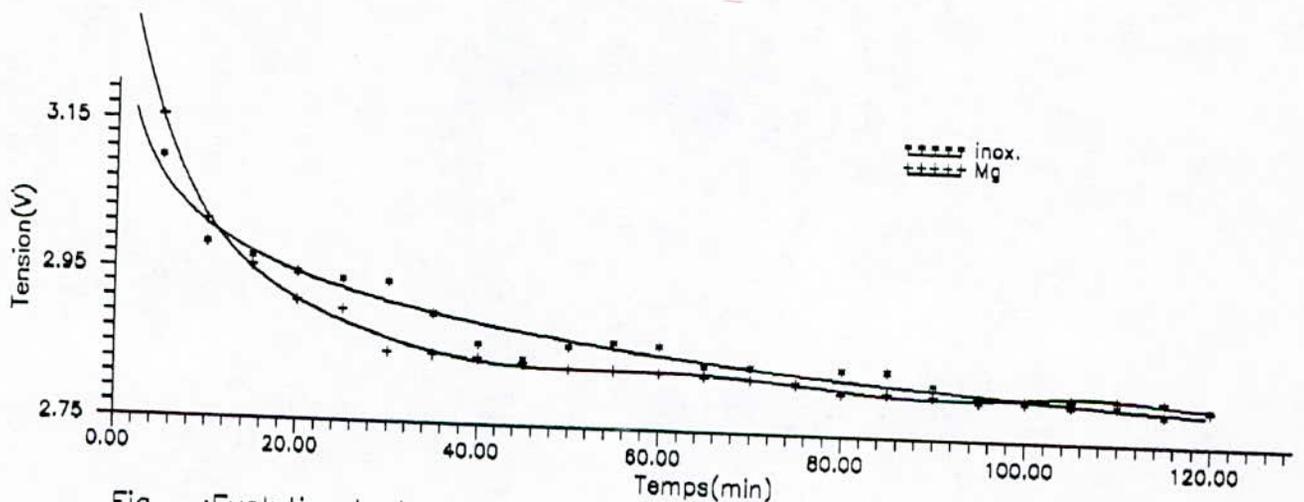


Fig. :Evolutin de la tension de cellule en fonction du temps pour différentes cathodes ($i=1000\text{A/m}^2$; $T=40^\circ\text{C}$; 60g/l ZnO ; 7.5M NaOH ; $d=4\text{cm}$)

Nature de la cathode	Mg	Acier ionx
Energie spécifique(kWh/kg)	2.35	2.34

Tableau 13: effet de la nature de la cathode sur l'énergie spécifique

Mais le rendement faradique des cathodes de Pb, Ni et acier inoxydable n'est que de 91% , par contre il est de 97,76% pour la cathode en Mg, après un électrolyse de 2h.

Discussion : L'utilisation de la cathode en Mg a les deux avantages suivants :

* Faible adhérence des dépôts de zinc, ce qui facilite sa récupération par simple outil mécanique.

* Rendement élevé atteignant 97,76% (voir 100% chez certains auteurs [1] après 2h d'hydrolyse).

IV.3.2.7. EFFET DE LA DUREE D'ELECTROLYSE :

La figure 35 montre une nette évolution du rendement faradique pendant les premiers instants (environ les 15 premières minutes) de l'électrodéposition du zinc sur la cathode en Mg; il passe de 47.22% pour $t = 5\text{min}$, à 82.63% pour $t = 15\text{min}$ d'électrolyse (soit environ le double), puis il tend à se stabiliser en dépassant les 90 minutes d'électrolyse.

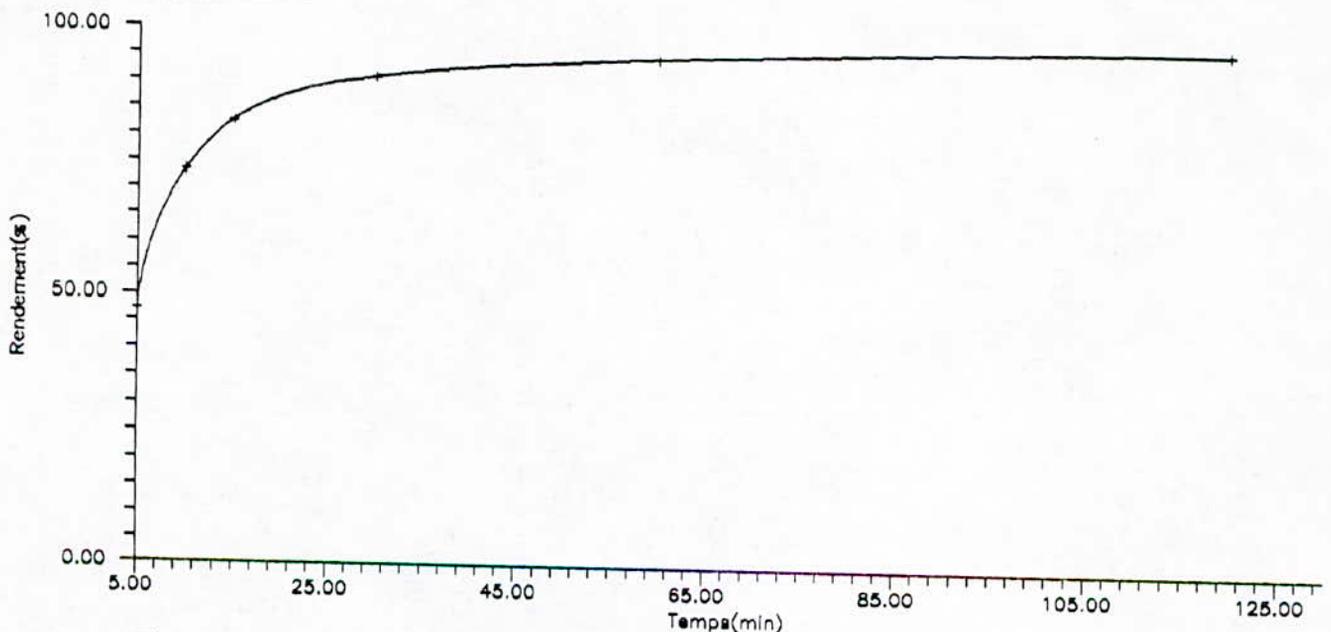


Fig. : Evolution du rendement en fonction du temps
($i=1000\text{A/m}^2$; $T=40^\circ\text{C}$; $\text{ZnO}=60\text{g/l}$; $d=4\text{cm}$; cathode en Mg)

Une forte évolution d'hydrogène gazeux est remarquée au début de l'électrolyse entraînant un faible rendement faradique, puis elle diminue au fur et à mesure que la surface cathodique se recouvre de zinc. Après les 15 min d'électrolyse le rendement tend vers 100% à cause de la disparition de l'évolution d'hydrogène.

Discussion : Un bon choix de la durée d'électrodéposition pourra augmenter le rendement faradique ainsi que la productivité. A 2h d'électrolyse le rendement est de 97,76%.

IV.4. CONCLUSIONS :

Les résultats de l'effet des différents paramètres opératoires de l'électrolyse de la solution de zinc montrent que l'augmentation de la densité de courant, la diminution de la température ou la concentration du bain en ZnO agissent dans le sens d'une diminution de la taille des produits (forme dendritique fine). Inversement, le dépôt sera de type spongieux grossier.

Nous pouvons donc, en vue d'une application ultérieure, choisir les conditions de travail. Ainsi, les paramètres optimaux au point de vue énergétique de notre étude peuvent être récapitulés comme suit (tableau 14) :

densité de courant (A/m ²)	T (°C)	concent. en ZnO (g/l)	dist.entre électrodes (cm)	cathode	concent. NaOH (M)	t (min)
1000	74	60	2.5	Mg	7.5	120

Tableau 14 : Paramètres optimaux.

L'énergie spécifique est de 1.72 kWh/kg, le rendement de 97.76% .

Il y a donc lieu de faire un compromis entre les rendements et la qualité de la poudre obtenue. Car la possibilité d'appliquer industriellement l'électrodéposition comme moyen d'élaboration de la poudre sera conditionnée par le prix de revient global.

CHAPITRE V

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE :

Dans le présent travail nous nous sommes fixés comme objectif principal la production de poudre de zinc par voie électrolytique en milieu alcalin, en tenant compte de l'aspect économique .

Nous avons étudié l'influence de la densité de courant, de la température et de la concentration du bain en ZnO , sur les caractéristiques morphologiques de la poudre ainsi que sur les rendements énergétiques. D'autres paramètres tels que la distance entre électrodes, la concentration du bain en $NaOH$, la nature de la cathode utilisée et la durée de l'électrolyse ont été étudiés en outre pour déterminer leur effet sur l'aspect énergétique.

Les résultats obtenus sont :

-La pureté de la poudre, qui est un paramètre important et dont la valeur était légèrement inférieure à 100%.

- La morphologie de la poudre passe d'une forme spongieuse ou rocailleuse à une forme dendritique lorsqu'on augmente la densité de courant, ou lorsqu'on diminue la température ainsi que la concentration du bain en Zn^{2+} , ce qui est en bon accord avec les résultats théoriques des dépôts électrolytiques.

-La taille moyenne des gains, croît avec la concentration du bain en Zn^{2+} et la température et décroît avec la densité du courant, ce qui est également en accord avec la théorie des dépôts électrolytiques.

-Les rendements énergétiques (énergie spécifique, rendement faradique) atteints sont respectivement de 1,72 kWh/kg et 97,76%, ce qui montre l'intérêt de ce procédé au point de vue économique, en comparaison avec les résultats obtenues par A. P-Brown en milieu acide [1] : une énergie spécifique de 3.26 kWh/kg et un rendement de 90% à une densité de courant de 500 /mA² et une température de 35°c .

Cependant, il faut signaler que, ces résultats restent perfectibles. Nous proposons donc de faire suivre l'étude par :

1 - Des paramètres tels que l'agitation; le courant variable, la surtension alternative, les additifs organiques et inorganiques, les impuretés, les bains d'électrolyse (hydroxydes) la nature du matériau formant la cathode, emploi de champs magnétiques et des ultra-sons et d'aures.

2 - L'analyse de la surface spécifique, ainsi que celle de la densité apparente du dépôt (qui n'ont pas été effectuées par défaut de matériel et de temps).

3 - Des essais de compactage et de frittage sur la poudre produite afin d'avoir une idée sur sa compressibilité et sa frittabilité.

ANNEXES

ANNEXE

ANNEXE I.

Constantes physiques du zinc.

masse atomique: 65.38 .

système cristallin : H.C.

valence :2.

densité : 7.133 g/cm³.

température de fusion : 419.5°C.

température d'ébullition : 907°C.

capacité thermique massique : 397.5 Jkg⁻¹ K⁻¹.

conductivité thermique : 110.9 Wm⁻¹ K⁻¹.

résistivité électrique : 5.916 μm cm.

Propriétés mécaniques.

résistance à la traction : 14kg/mm².

allongement : 50% .

module d'YOUNG (à 20°) : 7.10⁴ -10⁵ MPa.

dureté : 30-35 HB.

coefficient de POISSON : 0.2-0.3.

limite d'élasticité : 7kg/mm².

limite de fluage : 1kg/mm².

ANNEXE II.

$$\text{CALCUL DU RENDEMENT : } r = \frac{m}{m_{th}} (\%)$$

où m : masse du zinc déposé (g)

$$m_{th} : \text{masse théorique déposé tel que } m_{th} = \frac{M.I.T}{n F} (g)$$

ENERGIE SPECIFIQUE :

C'est l'énergie consommée en kWh pour la production de 1kg de zinc. Elle directement liée à la tension de cellule, donc elles prennent les mêmes évolutions vis à vis l'influence des paramètres expérimentaux. Elle est donnée par :

$$\text{Energie spécifique} = I \int_0^t E dt / m_{th}. (\text{kWh/kg}).$$

PRODUCTIVITE :

C'est la production journalière par unité de surface. Elle est donnée par:

$$\text{prod.} = \text{m/s.t} \quad (\text{kg/m}^2 \text{ jours})$$

ANNEXE III.

Résultat de l'absorption:

PHILIPS PU 9100 ATOMIC ABSORPTION DATA STATION

PAGE

PROGRAM PATHNAME : 00

DATA PATHNAME : 00

JOB: 0000

OPERATOR: 00000

DATE: 10/05/74 TIME: 07:47:45

MEMO: FURUK

ELEMENT: ZINC

ANALYSIS MODE : AAS
ALIQUOT SAMPLING : NO
SIGNAL : INTEGRATE
MEASUREMENT TIME : 4 seconds
NUMBER OF RESAMPLES : 1
NUMBER OF STANDARDS : 2
STANDARD 1 : 0.60
STANDARD 2 : 1.00
BACKGROUND CORRECTION : NO
AUTOSAMPLER : NO
BASE SAMPLE NUMBER : 1
STANDARD ADDITIONS : NO
UNITS : PPM

		CONC PPM		RSD %	ABS
0.60	:		:	AAS	0.000
STD 1	:	0.60	:	AAS	0.170
STD 2	:	1.00	:	AAS	0.266
1	:	6.79?	:	AAS	1.762?

Concentration initiale : 7 ppm.

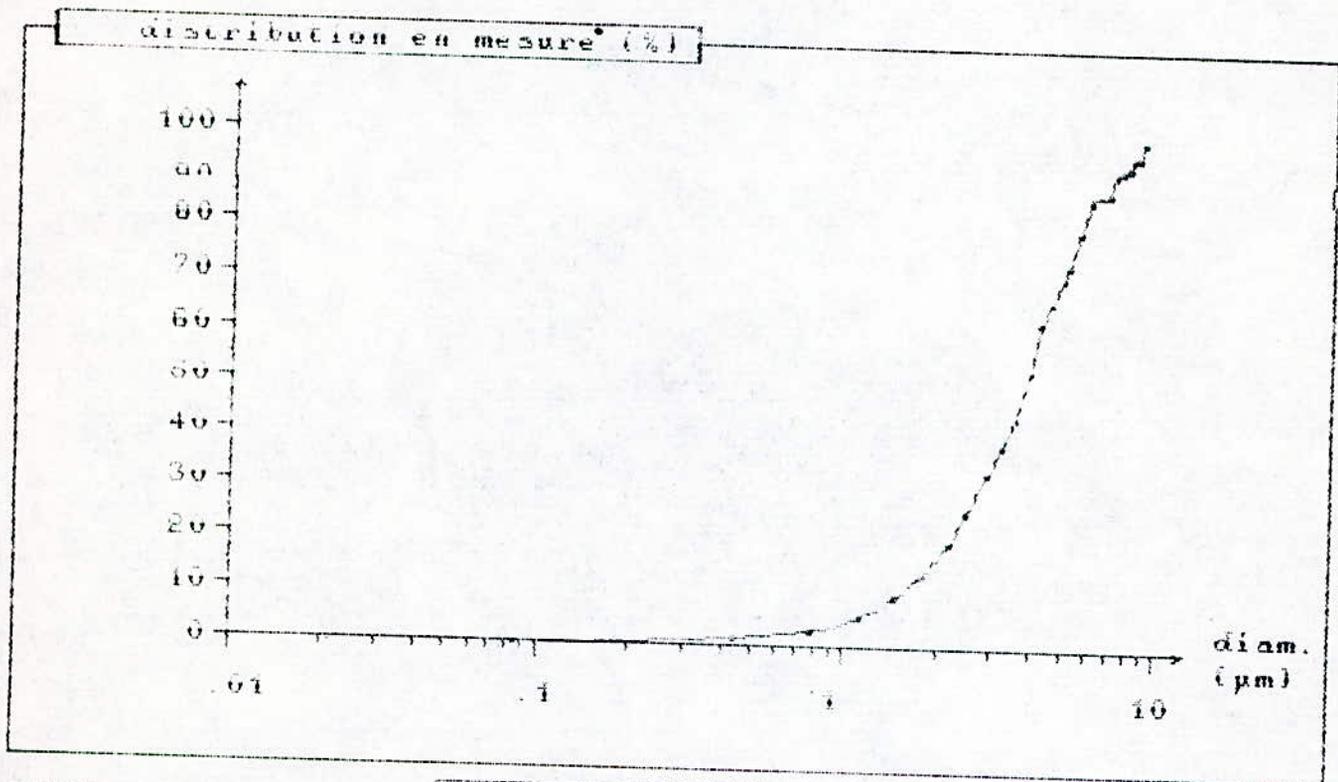
Donc la pureté = $6,79 / 7 = 97\%$

ANNEXE IV.

Courbes cumulées de la distribution de tailles.
(figures de 1 à 8)

le 06-14-1994 à 09:30:25

facteur de calibrage : .1 μm / pixel
 pas de l'analyse : .3464102 μm
 acquisition d'image :
 ■ séquence de Lucie



exploration :
 1 champ
 2270 μm^2
 surf. acquise
 61.10 %

valeurs stat. (μm)	
d moyen :	4.09
ec. type :	1.97
d mini :	0
d maxi :	6.09
d 25 :	2.46
d 50 :	3.75
d 75 :	5.33
d mode :	5.9

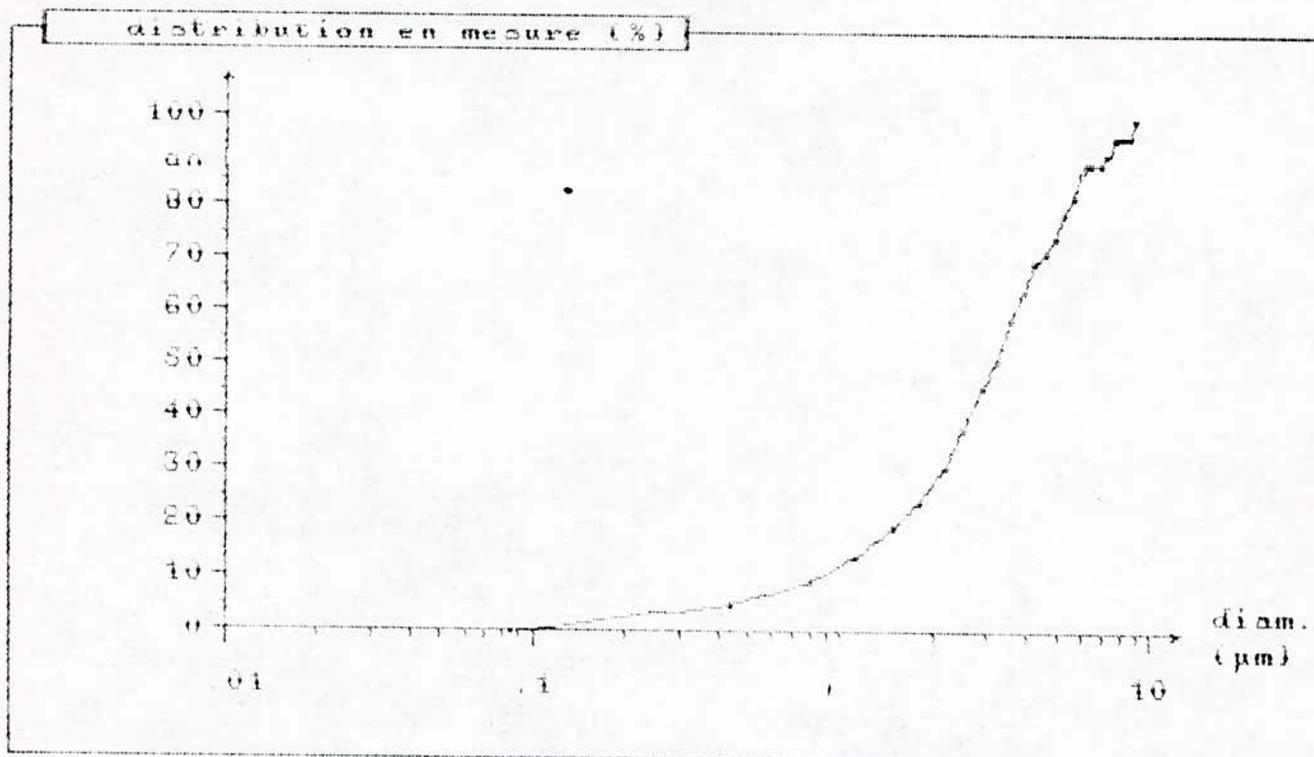
Fig: 1 mesures fournies par l'analyseur d'images NS 15000

Conditions : $i = 500 \text{ A/m}^2$; $T = 40^\circ\text{C}$; 60 g/l ZnO

le 06-14-1994 à 10:03:22

facteur de calibrage : .1 μm / pixel
 pas de l'analyse : .3464102 μm

acquisition d'image :
 ■ séquence de Lucie



valeurs stat. (μm)	
d moyen : 3.62	d 25 : 1.86
ec. type : 2.13	d 50 : 3.13
d mini : 0	d 75 : 4.87
d maxi : 9.99	d mode : 2.86

exploration :
1 champ
2270 μm^2
surf. acquise
43.89 %

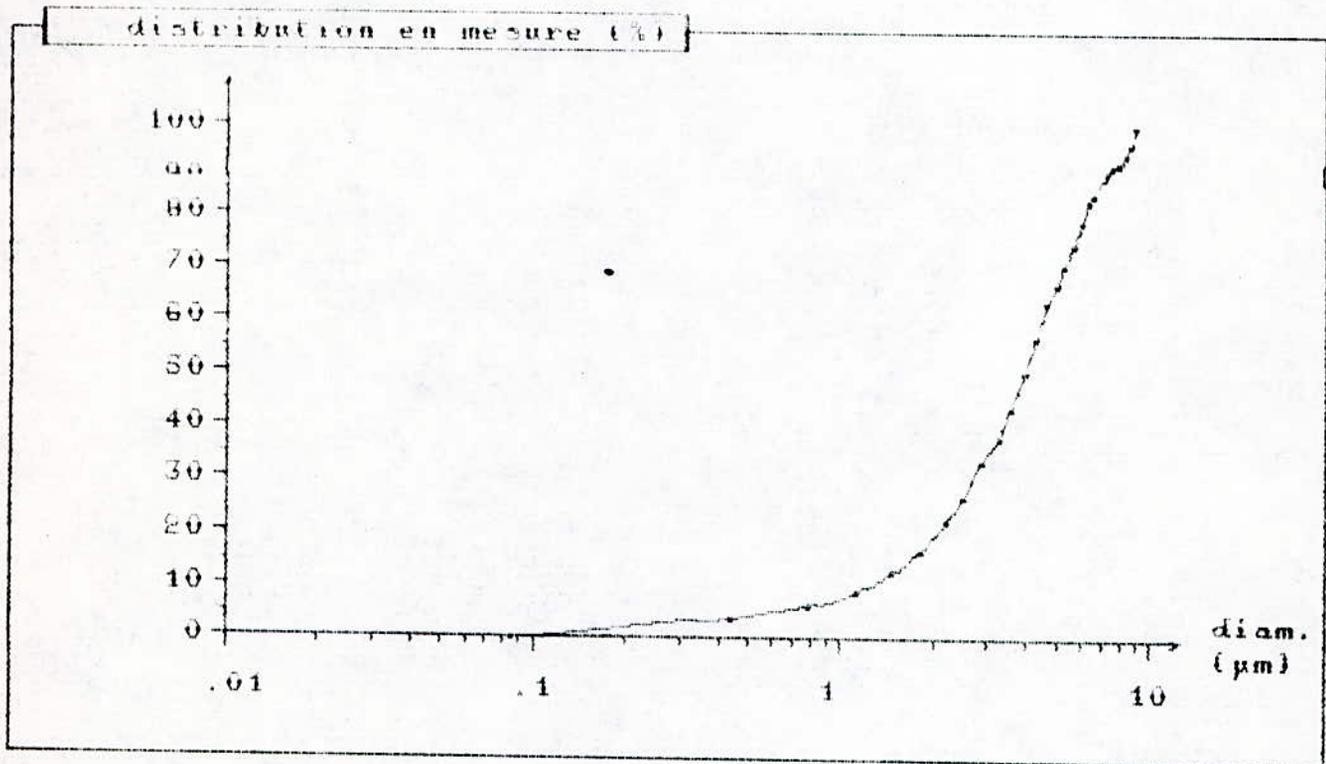
Fig. 2 : mesures fournies par l'analyseur d'images NS 15000

Conditions : $i = 700 \text{ A/m}^2$; $T = 40^\circ\text{C}$; 60 g/l ZnO

le 06-14-1994 à 09:42:33

facteur de calibrage : .1 μm / pixel
pas de l'analyse : .3464102 μm

acquisition d'image :
■ séquence de Lucie



exploration :
2 champs
4540 μm^2
surf. acquise
49.47 %

valeurs stat. (μm)

d moyen : 4.25	d 25 : 2.35
ec.type : 2.26	d 50 : 3.86
d mini : 0	d 75 : 5.67
d maxi : 9.09	d mode : 3.9

Fig. 3 : mesures fournies par l'analyseur d'images NS 15000

Conditions : $i = 1000 \text{ A/m}^2$; $T = 40^\circ\text{C}$; 60 g/l ZnO .

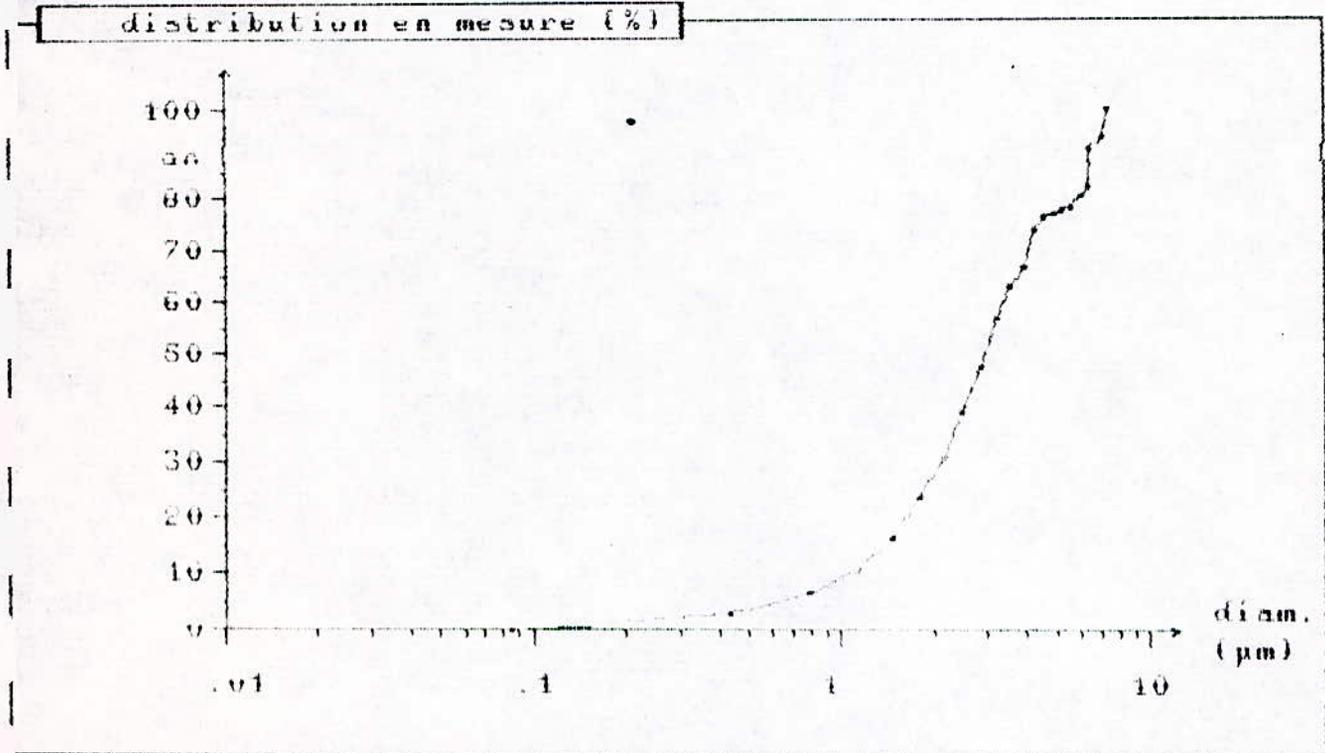
(78)

88

06-14-1994 à 10:10:50

facteur de calibrage : .1 μm / pixel
 is de l'analyse : .3464102 μm

acquisition d'image :
 séquence de Lucie



valeurs stat. (µm)	
d moyen : 3.55	σ 25 : 1.06
ec. type : 1.99	d 50 : 2.93
d mini : 0	d 75 : 4.38
d maxi : 7.36	σ mode : 6.67

exploration :	
1 champ	
2270 μm^2	
surf. acquise	
37.72 %	

Fig. 4 : mesures fournies par l'analyseur d'images NS 15000

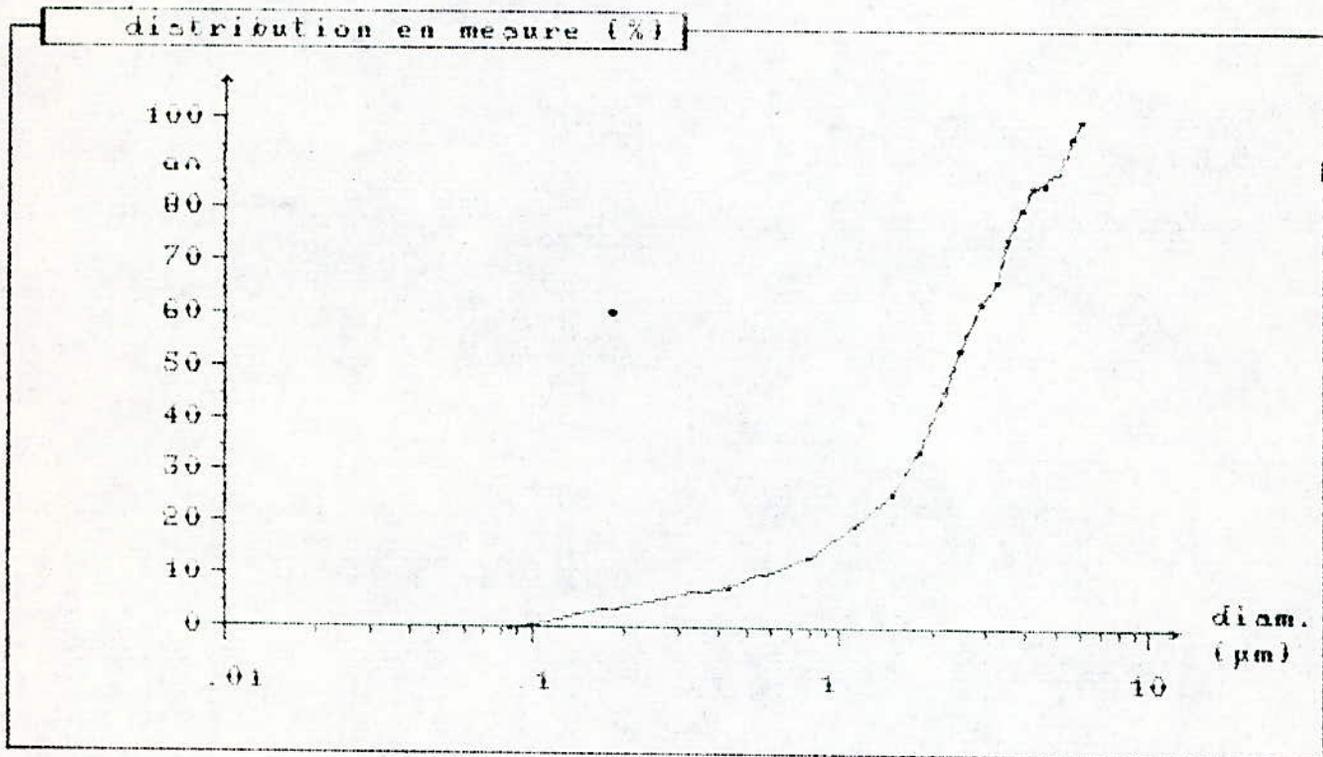
conditions : $i = 1200 \text{ A/m}^2$; $T = 40^\circ\text{C}$; 60 g/l ZnO .

(19)

le 06-14-1994 à 10:21:06

facteur de calibrage : .1 μm / pixel
pas de l'analyse : .3464102 μm

acquisition d'image :
■ séquence de Lucie



valeurs stat. (μm)	
d moyen : 2.76	d 25 : 1.44
ec. type : 1.56	d 50 : 2.34
d mini : 0	d 75 : 3.55
d maxi : 5.98	d mode : 2.17

exploration :	
1 champ	
2270 μm^2	
surf. acquise	
39.47 %	

Fig. 5 : mesures fournies par l'analyseur d'images NS 15000

Conditions : $i = 1500 \text{ A/m}^2$; $T = 40^\circ\text{C}$; 60 g/l ZnO .

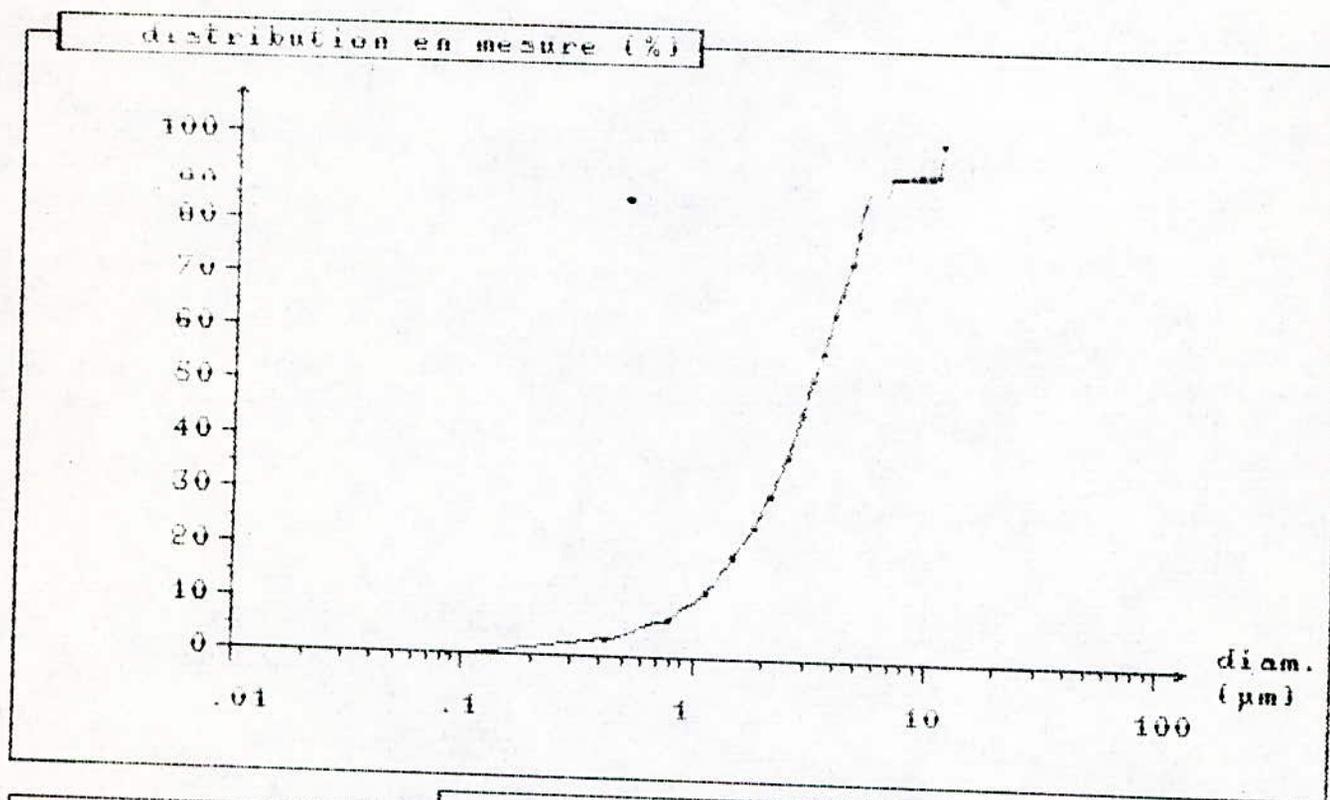
(80)

Nachet - 33 (1) 60.77.19.79

le 06-14-1994 à 09:15:45

facteur de calibrage : .1 μm / pixel
 pas de l'analyse : .3464102 μm

acquisition d'image :
 ■ séquence de Lucie



exploration :
 1 champ
 2276 μm^2
 surf. acquise
 41.32 %

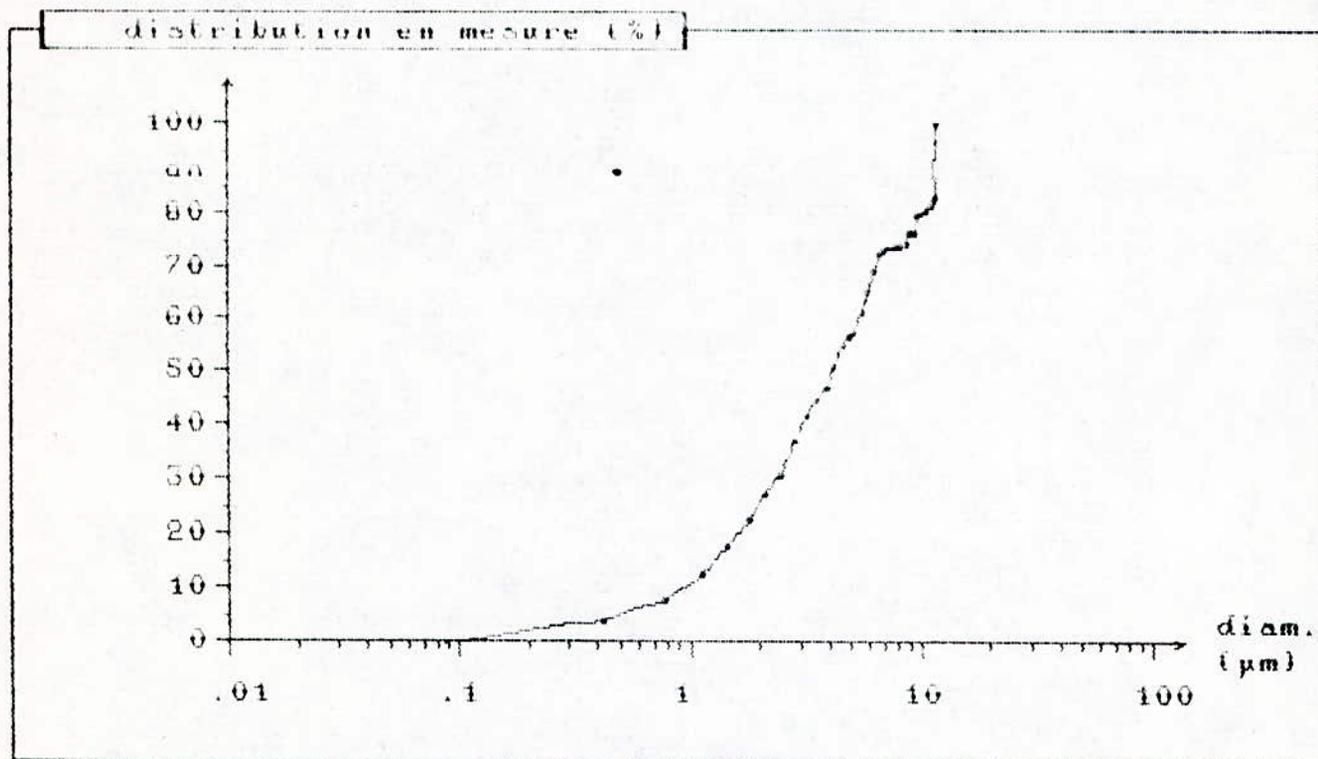
valeurs stat. (μm)	
d moyen :	3.74
ec. type :	2.48
d mini :	0
d maxi :	11.2
d 25 :	1.01
d 50 :	3.1
d 75 :	4.65
d mode :	3.9

Fig. 6 : mesures fournies par l'analyseur d'images NS 15000
 Conditions : $i = 1000 \text{ A/m}^2$; $T = 25^\circ\text{C}$; 60 g/l ZnO.

le 06-14-1994 à 09:55:19

facteur de calibration : .1 μm / pixel
 pas de l'analyse : .3464102 μm

acquisition d'image :
 ■ séquence de Lucie



exploration :
 1 champ
 2270 μm^2
 surf. acquise
 49.95 %

valeurs stat. (μm)

d moyen : 5.47	d 25 : 1.99
ec. type : 3.98	d 50 : 4.16
d mini : 0	d 75 : 8.84
d maxi : 12.2	d mode : 12.2

Fig. 7 : mesures fournies par l'analyseur d'images NS 15000

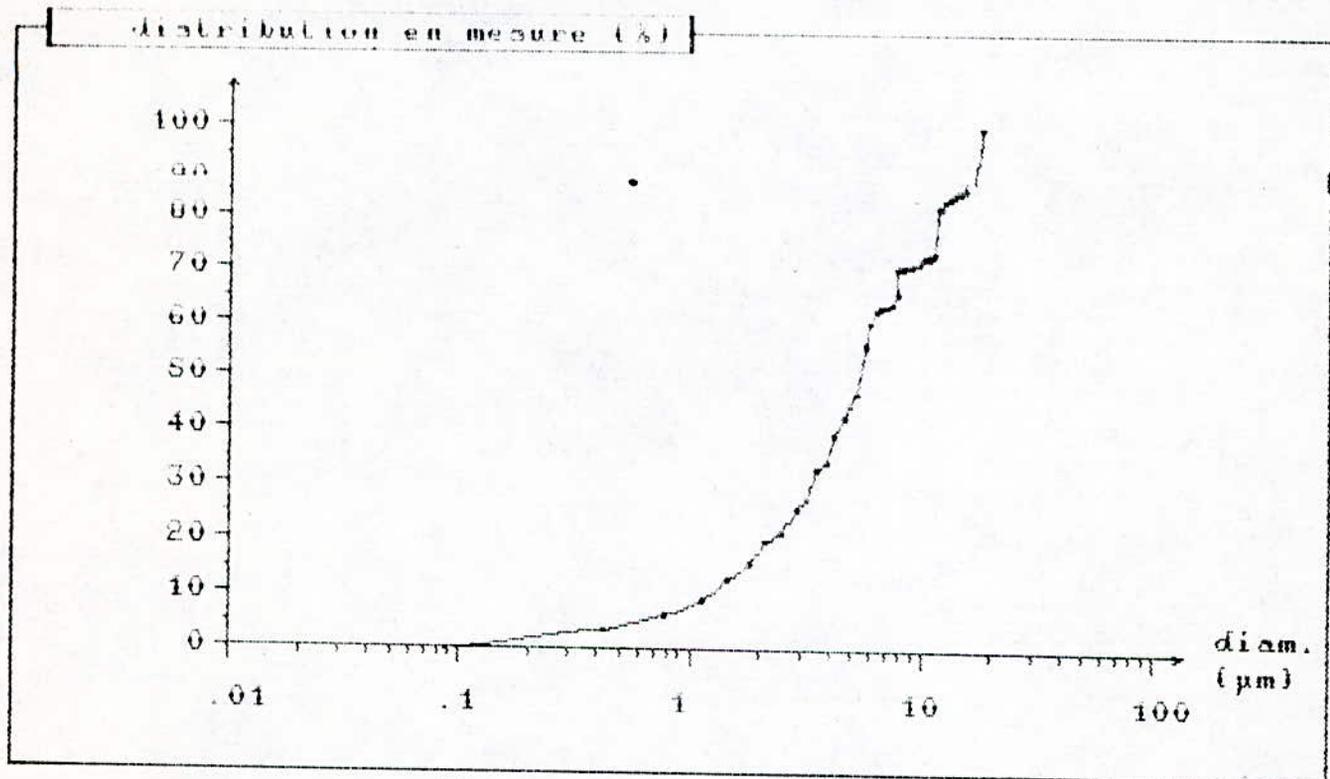
Conditions : $i = 1000 \text{ A/m}^2$; $T = 74^\circ\text{C}$; 60 g/l ZnO.

(82)

le 06-14-1994 à 10:38:59

facteur de calibrage : .1 μm / pixel
 pas de l'analyse : .3464102 μm

acquisition d'image :
 ■ séquence de Lucie



valeurs stat. (μm)	
d moyen : 7.13	d 25 : 2.79
ec.type : 5.39	d 50 : 5.4
d mini : 0	d 75 : 11.6
d maxi : 17.8	d mode : 17.8

exploration :	
1 champ	
2270 μm^2	
surf. acquise	
52.27 %	

Fig. 8 : mesures fournies par l'analyseur d'images NS 15000

Condition : $i = 1000 \text{ A/m}^2$; $T = 40^\circ\text{C}$; 20 g/l ZnO .

(83)

ANNEXE V.

Courbes de polarisation anodique et cathodique.

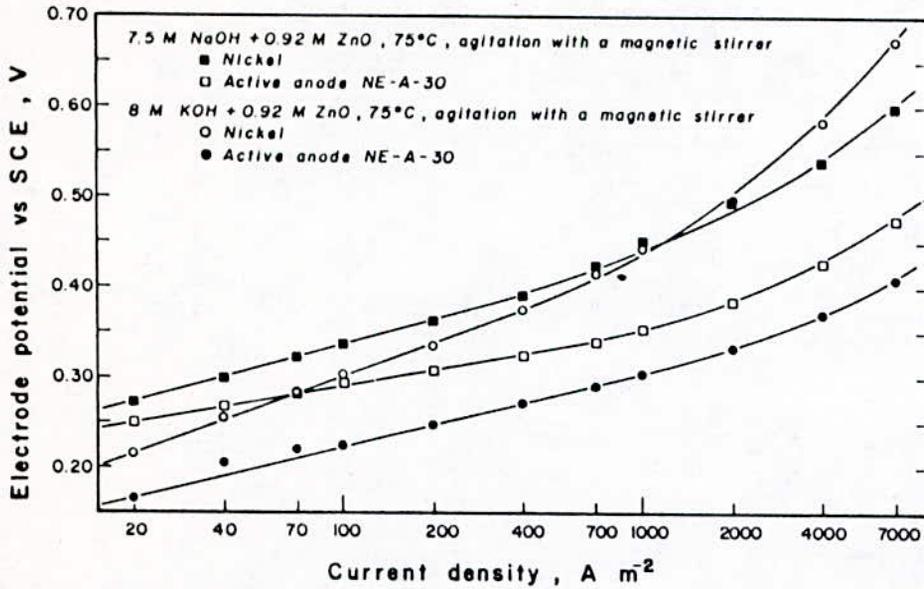


Fig. 11. Anodic polarization curves for oxygen evolution on nickel and active anode in NaOH and KOH zinc solutions. ■, 91 mV per decade; □, 58 mV per decade; ○, 123 mV per decade; ●, 82 mV per decade.

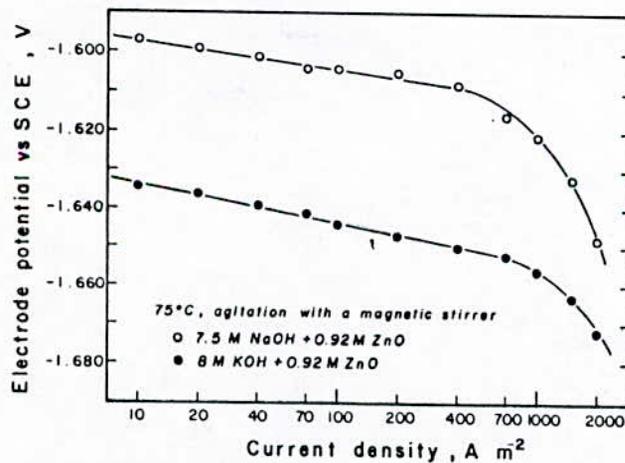


Fig. 12. Cathodic polarization curves for zinc deposition in NaOH and KOH zinc solutions. ○, 7 mV per decade; ●, 10 mV per decade.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Electrowinning of zinc from alkaline solutions
JEAN ST-PIERRE, DOMINIQUE L. PIRON
Journal of applied electrochemistry 16, 1986.
- [2] Electrochimie (2 tomes)
G. MILLAZO
Dunod, 1969.
- [3] Electrochimie principes, méthodes et applications
ALLEN J. BARD? L.R. FAULKNER
Edition Masson , 1983.
- [4] Electrochimie théorique
L. ANTROPOV
Edition Mir.Moscou, 1979.
- [5] Electrométallurgie
E. GHALI
Publication de l'université de LAVAL, 1988.
- [6] Inhibited zinc electrodeposition: electrode kinetics and
deposit morphology
J. BRESSAN, R. WIART
Journal of applied electrochemistry 9, 1979.
- [7] Techniques de l'ingénieur, traité Métallurgie
M320; M510; M513; M450; M453; M458.
- [8] Atlas des équilibres
Pourbaix.
- Ouvrages généraux :
- [9] Méthodes électrochimiques d'analyse.
D.R. Browning.
Masson et Cie, 1972.

- [10] Electrochimie pratique : principes et technologie
Victor Gaertner,
édition E.G.V., 1955.
- [11] Instrumental methods in analytical chemistry, their
principles and practice (V1 : electrochemical methods).
M. Donbrow.
édition sir Isaac Pitman and sons limited (IPSL), (1969).
- [15] Electrolyse
René Andubert
Presse Universitaire de France, 1953.
- [16] The physical chemistry of electrolytic solutions
H.S. Hamed et B.B. Owen
Chapman and Hall, LTD. London, 1958.
- [17] Chimie expérimentale, 1/chimie minérale
M. Chatelet; R.Guihaumé
Armand Colin, 1972.